

비닐 케톤계 고분자와 폴리스티렌 블렌드의 광분해성

김정호

수원대학교 화학공학과

(1998년 12월 9일 접수, 1998년 1월 10일 채택)

Photodegradability of Blends of Polystyrene and Vinyl Ketone Polymers

Jeong Ho Kim

Department of Chemical Engineering, University of Suwon

요약

카보닐기를 측쇄에 가지는 폴리페닐비닐케톤(PPVK)과 폴리스티렌(PS)을 블렌드한 후 이 블렌드에 자외선이 조사되었을 때 자외선 조사시간에 따른 광분해성 변화에 대해 연구하였다. 또한 PPVK의 카보닐기중 일부가 수소화된 수소화 폴리페닐비닐케톤(PPVK(H))도 폴리스티렌과 블렌드한 후 광분해성을 조사하여 광분해에 있어서의 카보닐기의 역할에 대해 연구하였다. PPVK의 페닐기가 메틸기로 대체된 폴리메틸비닐케톤(PMVK)도 폴리스티렌과 블렌드된 후 광분해성이 조사되었고 스티렌과 메틸비닐케톤(MVK)을 공중합한 폴리스티렌메틸비닐케톤(SMVK)에 대해서도 광분해성을 측정하여 PS/PMVK 블렌드와 비교하여 보았다. PPVK 또는 PPVK(H)를 PS와 블렌드한 경우의 광분해성은 PPVK를 블렌드한 경우가 PPVK(H)를 블렌드한 경우보다 더 높은 것으로 나타났다. 순수한 PPVK가 PPVK(H)보다 광분해성이 높게 나타난 것으로부터 이는 자연스러운 결과라고 할 수 있겠으며 또한 PPVK(H)는 PPVK의 카보닐기의 일부가 수소화된 고분자라는 점을 감안할 때 이 실험 결과로부터 카보닐기가 광분해에 참여한다는 것을 확인할 수 있었다. 또한 PMVK를 PS에 블렌드 하였을때의 광분해성은 PPVK를 PS에 블렌드한 경우보다 높게 나타났으며 따라서 PS의 광분해를 위하여 비닐케톤 폴리머를 PS에 블렌드할 경우에는 PMVK가 가장 효과적이고 다음으로 PPVK, PPVK(H)의 순서인 것으로 관찰되었다. 또한 스티렌과 메틸비닐케톤을 공중합시킨 SMVK가 PS와 PMVK 블렌드보다 더 높은 광분해성을 보여주어 비닐케톤 폴리머를 PS와 블렌드 시키는 것 보다는 스티렌과 직접 공중합 시키는 것이 더 효과적인 것으로 나타났다.

ABSTRACT : Polyphenylvinylketone (PPVK) having a carbonyl group at the side chain was blended with polystyrene (PS) to investigate the effect of vinylketone polymers on the photodegradability of the blend as a function of U.V. irradiation time. Hydrogenated polyphenylvinylketone (PPVK(H)) which is made by hydrogenation of some of the carbonyl groups in PPVK was also blended with PS to check the role of carbonyl group in the process of photodegradation. Photodegradability was also investigated for blends of PS with polymethylvinylketone (PMVK) and for copolymers of styrene and methylvinylketone(SMVK) to compare the effect of copolymerization versus blending on photodegradability. PPVK showed higher photodegradability than PPVK(H), which followed that the blends of PS with PPVK gave higher degradability than with PPVK(H). In view of the fact that PPVK(H) is a partially hydrogenated version of PPVK, carbonyl group was confirmed to be involved in the photodegradation mechanism. When polymethylvinylketone (PMVK) was blended with PS, this blend showed a higher degradability

than PS/PPVK blend. Therefore the highest photodegradability was achieved when PS was blended with PMVK followed by PPVK and PPVK(H) in order. When SMVK was UV irradiated, it showed the highest photodegradability than any blends mentioned above. Therefore, copolymerization was proved to be the better means of photodegradation than blending.

1. 서론

최근 사용후 폐기물처리를 요하지 않는 청정 제품에 대한 필요성이 높아지고 있는 가운데 고분자의 경우에도 사용후 분해되는 광분해성 또는 생분해성 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 필름 등의 포장재나 음료수컵 등 고분자재질의 가정용품이 사용후 폐기되었을때 여타의 처리 없이 분해된다면 매우 바람직하다고 할 수 있겠다.

광분해성 고분자의 제조에는 일반적으로 두가지 방법이 알려져 있는데 광중감작용이 있는 첨가제를 가해서 고분자의 광분해를 유발시키거나 또는 고분자 중합시 광중감기로서의 관능기를 고분자내에 도입시켜 자외선에 의해 분해되기 용이하게 만드는 것이다. 첨가제에는 철, 니켈, 코발트 등의 전이 금속 화합물이 효과가 있는 것으로 알려져 있는데 첨가제를 사용할 경우는 폐기후 이들이 2차오염을 일으킬 가능성이 있다. 광분해 촉진 관능기로는 카보닐(CO), 아민류(NH, CHN) 등이 있고, 이중 특히 카보닐이 많이 이용되고 있다[1,2]. 카보닐기는 고분자 고리안에서 주로 Norrish I 또는 II 반응에 의해 광분해를 일으키게 된다[3]. 카보닐기는 고분자의 주쇄 또는 측쇄에 도입될수 있는데 예로서 에틸렌/카보닐(Ethylene/CO) 공중합체 또는 비닐케톤(Vinyl ketone)계 공중합체가 있다. 에틸렌/카보닐 공중합체는 듀폰에서 개발되어 6개들이 음료수 캔의 캐리어(carrier)로 사용되고 있는데 이 경우 분해성을 증진시키기 위해 카보닐의 함량을 증진시킬 경우 자외선 이외의 더 긴파장의 빛에도 분해될 가능성이 커져 물성 저하의 위험성이 있다. 카보닐기가 측쇄에 들어가는 경우 케톤(Ketone)기를 측쇄에 가진 모노머와 분해시키고자 하는 고분자의 단량체를 공중합하는 방법이 Guillet 등에 의해 연구 개발되었다[4-6]. 고분자 측쇄에 카보닐기가 들어간 모노머의

대표적인 예로는 메틸비닐케톤(Methyl vinyl ketone : MVK)이 있으며 이 MVK 를 에틸렌과 공중합시킨 형태의 광분해성 고분자에 대한 연구가 순수한 고분자의 광분해성 연구와 함께 진행되어 왔다[7-12].

본 연구에서는 카보닐기를 측쇄에 가지는 폴리페닐비닐케톤(PPVK)과 폴리스티렌(PS)을 블렌드한 후 이 블렌드에 자외선이 조사되었을 때 자외선 조사시간에 따른 광분해성변화에 대해 연구하였다. 또한 PPVK의 카보닐기중 일부가 수소화된 수소화 폴리페닐비닐 케톤(PPVK(H))도 폴리스티렌과 블렌드한후 광분해성을 조사하여 광분해에 있어서의 카보닐기의 역할에 대해 연구하였다. 폴리메틸비닐케톤(PMVK)도 폴리스티렌과 블렌드 된 후 광분해성이 조사되었고 스티렌과 메틸비닐케톤을 공중합한 고분자에 대해서도 광분해성을 측정하여 메틸비닐케톤이 블렌드된 경우와 비교하여 보았다.

폴리스티렌을 연구대상으로 선택한 이유는 폴리스티렌을 이용한 스티로폴의 경우 현재 가전제품의 포장재, 식료품 용기 등으로 사용되어 많은 폐기물이 발생하고 있으나 부피가 커서 처리가 쉽지 않고 또한 이 이외의 용도에서도 폴리스티렌 폐기물이 상당량 발생하고 있어서 이에 대한 체계적인 연구가 필요한 것으로 보여지기 때문이었다.

본 연구에서는 이들의 블렌드에 대한 광분해성을 연구함으로써 기술적으로나 경제적으로 볼 때 순수한 광분해성 고분자만 사용하는 것보다 블렌드를 사용하는 것이 유리하므로 광분해성 고분자 블렌드에 대한 기본자료를 제시하여 앞으로의 광분해성 고분자 블렌드의 개발 필요성에 기여하고자 하였다.

2. 실험

PPVK와 PPVK(H) 및 PMVK는 각각 Aldrich Chemical 로부터 구입하여 사용하였다. PPVK는

$[-CH_2CH(COC_6H_5)-]$ 의 반복 단위를 가지고 있는 고분자이고 PPVK(H)는 PPVK의 카보닐중 일부가 수소화되어 $[-CH_2CH(COC_6H_5)-]_x[-CH_2CH(CH(OH)C_6H_5)-]_y$ 의 구조를 가지고 있으며 케톤과 알코올의 비는 0.3에서 1.0사이로 알려져 있다.

PMVK는 PPVK의 페닐기 대신 메틸기가 들어가 있는 구조로 그 반복 단위는 $[-CH_2CH(COCH_3)-]$ 와 같았다.

SMVK는 본 실험실에서 합성하여 사용하였는데 SMVK의 합성은 정제된 스티렌 18g과 MVK 2g을 95대 5의 중량비로 넣은후 BPO 20mg을 개시제로 하고 질소 분위기에서 Ethyl acetate 200ml를 용매로 이용하여 70℃에서 24 시간 동안 용액중합하였다. 중합된 SMVK는 Methanol을 이용하여 회수한 후 진공 건조기에서 건조시켜 사용하였다. PS와 PPVK등의 블렌드의 제조는 용액 블렌딩을 이용하였다. 즉 PS와 원하는 조성으로 혼합한 후 p-Xylene 또는 THF를 용매로 이용하여 교반기상에서 용해 혼합하였다.

다음으로 실은 및 진공에서 건조하여 용매를 제거한 후 필름상태로 제조하였다. PS와 PPVK의 블렌드는 중량비로 80대 20과 60대 40의 두가지를 제조하였고 PPVK(H)와도 80대 20 및 60대 40으로 블렌드 하였다.

제조된 블렌드 시편들은 자외선을 조사하기 위해 QUV사의 UV-con 시험기에서 280에서 350nm 사이의 파장을 가지는 UVB-313 Lamp를 이용하여 자외선 조사시간을 변화시키면서 자외선을 조사하였다. 자외선은 최대 125시간까지 조사하였고 시간에 따라 시편을 꺼내어 광분해도를 측정하였다. 자외선 조사 후의 시편들의 광분해도를 측정하기 위해 Ubbelohde 점도계를 이용하여 25℃에서 점도를 측정하였고 DuPont사의 DSC (TA4000/DSC2010)를 이용하여 열적물성을 측정하였다. 또한 Bomem MB-100 FTIR 로 IR 흡수 밴드를 조사하였으며 JEOL사의 JSM-5200 SEM을 이용하여 표면구조를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

점도측정결과 : 고분자의 경우 분자량의 저하

는 점도의 저하로 나타나므로 광분해성 정도를 점도 측정으로 조사하여 보았다. PS와 PPVK의 블렌드 시편에 자외선을 조사하였을 때 시간에 따른 점도변화를 초기 점도에 대한 비율 $[\eta]/[\eta]_0$ 로 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서도 볼수 있듯이 순수한 PS의 점도는 125시간의 자외선 조사시 초기 점도의 약 85% 수준으로 저하한 반면에 PPVK의 경우에는 최초 10시간 사이에 약 33% 정도로 급격히 저하하여 PPVK는 자외선 하에서 초기의 광분해가 매우 급속히 진행됨을 알수 있었다. PS와 PPVK를 80/20 또는 60/40으로 블렌드 한 경우도 Fig. 1에 나타내었는데 PS와 PPVK가 블렌드됨에 따라 PS의 광분해 정도가 매우 증가됨을 알 수 있었다. PPVK가 PS에 혼합됨에 따른 단위 PPVK 첨가량당의 점도 저하 정도는 PS에 PPVK가 20% 혼합된 PS/PPVK (80/20)블렌드의 경우가 PPVK가 20% 더 들어간 PS/PPVK (60/40)의 경우보다 약간 높았다. 이 결과로부터 PPVK 단위 첨가량에 대한 PS블렌드의 광분해도의 증가도는 PS에 PPVK가 혼합되기 시작하는 80/20 블렌드의 경우가 가장 크고 이후 PPVK의 함량이 증가되면서 감소하는 것을 알 수 있었다.

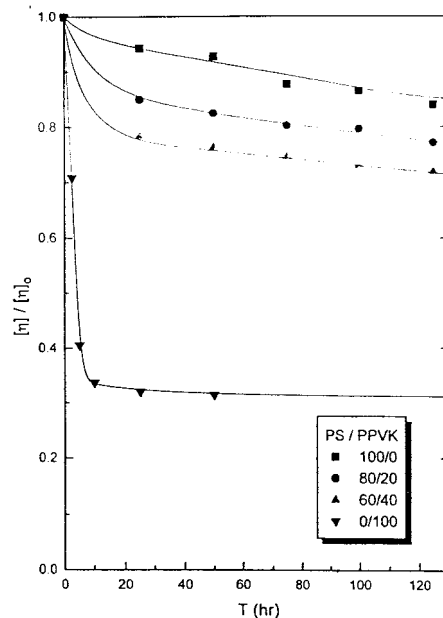


Figure 1. $[\eta]/[\eta]_0$ of PS/PPVK as a function of UV irradiation time at various composition of PPVK.

일정한 광분해 시간에 있어서 PPVK의 첨가가 PS의 광분해성에 주는 영향을 보기 위해 PS와 PPVK의 조성에 따른 점도비를 Fig. 2에 나타내었다. 예를 들어 Fig. 2에서 가장 위의 직선은 자외선을 125시간동안 조사하여 광분해시켰을 때의 블렌드 조성에 따른 점도비이다. 즉, 순수한 PS는 125시간 자외선 조사시 점도비 $[\eta]/[\eta]_0$ 가 0.95이었고 순수한 PPVK는 0.33이었다. 그러나 20% 또는 40% PPVK의 첨가에 의해 블렌드의 점도비는 PS보다 낮고 PPVK보다 높은 중간값을 갖게 되는데 블렌드의 광분해에 의한 점도의 저하는 Fig. 2에 보인바와 같이 PS와 PPVK를 연결한 직선상보다 왼쪽으로 나타나서 부가법칙(Additivity rule)에 의한 점도저하보다는 점도가 작게 떨어지는 것으로 나타났다.

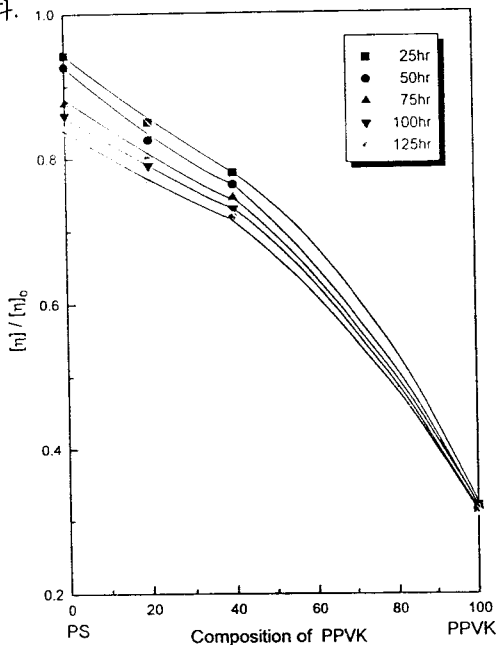


Figure 2. $[\eta]/[\eta]_0$ of PS/PPVK as a function of PPVK composition at various UV irradiation time.

Fig. 3에는 PS에 PPVK(H)를 첨가한 블렌드의 자외선 조사시간에 따른 점도저하를 나타내었다. 여기서도 볼 수 있듯이 순수한 PPVK(H)의 경우 Fig 1의 PPVK에 비해 같은 시간 동안의 자외선 조사시 점도저하가 훨씬 적었다. 동시에 PS에 PPVK(H)를 첨가한 블렌드도 Fig. 1의 PS에 PPVK

를 첨가한 경우와 비교하여 점도저하가 상대적으로 낮았다. 이 결과로부터 PPVK(H)가 PPVK에 비해 광분해성이 작은 것을 알 수 있었는데 이는 PPVK(H)는 PPVK의 카보닐기중 약 50%이상 수 소화되어 카보닐기가 상대적으로 적은것이므로 이 실험 결과로부터 비닐케톤을 포함하는 고분자는 카보닐기로부터 유발되는 Norrish I 또는 II 반응에 의해 광분해가 진행된다는 것이 확인되었다고 할 수 있겠다.

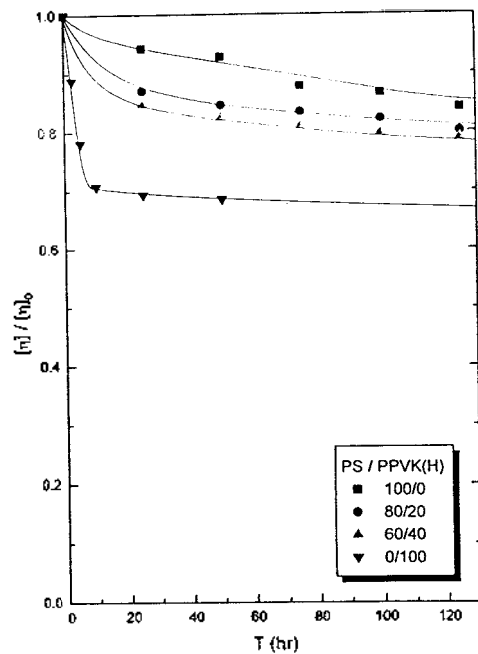


Figure 3. $[\eta]/[\eta]_0$ of PS/PPVK(H) as a function of UV irradiation time at various composition of PPVK(H).

다음으로 PPVK 대신에 PMVK를 PS에 블렌드하여 광분해성을 실험하여 보았다. 광분해시의 점도측정 결과를 Fig. 4에 나타내었는데 PS와 PMVK를 95 대 5로 혼합한 블렌드의 경우 매우 큰 점도의 저하가 관찰되었다. 즉 PMVK를 5%만 PS에 혼합하였는데도 불구하고 Fig. 1 또는 Fig. 3와 같이 PPVK나 PPVK(H)를 20% 첨가한 블렌드보다 더 큰 점도저하가 나타났다. 이로부터 PMVK가 PPVK 또는 PPVK(H)보다 PS에 블렌드 했을 때의 광분해 유발 효과가 큰 것을 알 수 있었다.

지금까지는 PS에 PPVK, PPVK(H), PMVK등을

블렌드하였을 때의 광분해성을 조사하여 이중 PMVK가 PS에 대해 가장 광분해 효과가 큰 것으로 나타났는데 다음으로 MVK를 스티렌에 직접 공중합시켰을 때의 광분해성을 실험하여 PS와 PMVK를 블렌드 하였을 때와 비교하여 보았다.

그 결과는 Fig. 4에서 볼수 있는바와 같이 스티렌에 MVK가 5% 공중합된 SMVK 5의 경우 점도저하는 PS에 PMVK가 5% 블렌드된 경우보다 훨씬 컸다. 즉 비닐케톤기를 중합에 의해 스티렌과 화학적으로 결합시키는 것이 단순 블렌드에 의해 혼합하는것보다 훨씬 효과적인 것으로 나타났다. 이것은 비닐케톤기에 의한 광분해 기구가 Norrish I, II 반응이고 여기서 카보닐기가 인접한 β 위치의 수소를 이용하여 분해된다는 점에서 볼 때 스티렌과 비닐케톤이 공중합되어 있을 때는 비닐케톤과 인접한 스티렌이 분해에 참여되는 반면 단순 블렌드에서는 PMVK 자체가 주로 분해되고 PS쪽의 분해를 유발시키기 어렵기 때문인 것으로 보인다. 따라서 블렌드에 의해서 PS의 광분해가 촉진되기는 하나 그 정도는 공중합시 보다는 낮은 것으로 판단되었다.

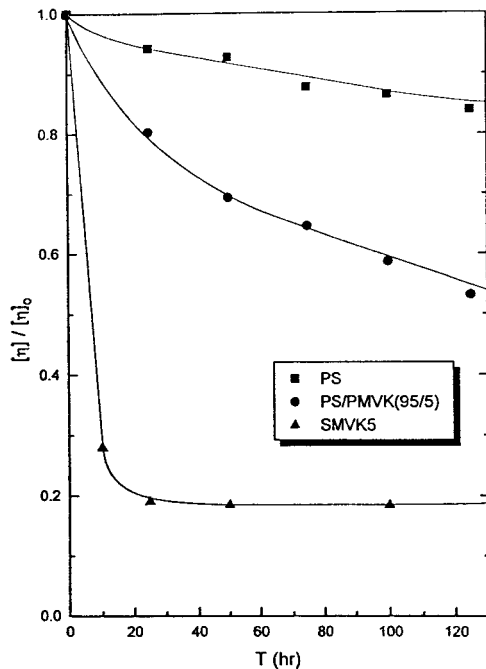


Figure 4. $[\eta]/[\eta]_0$ of PS, PS/PMVK(95/5), SMVK as a function of UV irradiation time.

DSC결과 : 광분해된 시편들을 DSC를 이용하여 유리전이온도(T_g)의 변화를 측정하여 보았다. PS에 PPVK를 첨가한 블렌드의 T_g 결과를 Fig. 5에 나타내었는데 자외선 조사시간 증가에 따라 T_g 가 감소하는 것으로 관찰되었다. 즉 PS는 125시간 자외선 조사시 T_g 가 약 14°C 정도 저하되었는데 반해 PPVK는 약 25°C 가 저하되었다. PS에 PPVK를 20% 첨가한 블렌드는 약 16°C 저하로 PS와 유사 하였고 40%첨가시는 20°C 정도 저하되어 T_g 저하 폭이 PPVK 함량 증가에 따라 커졌다. 이는 광분해에 따른 분자량 감소에 따라 T_g 가 저하된 것으로 예상되는 결과였다.

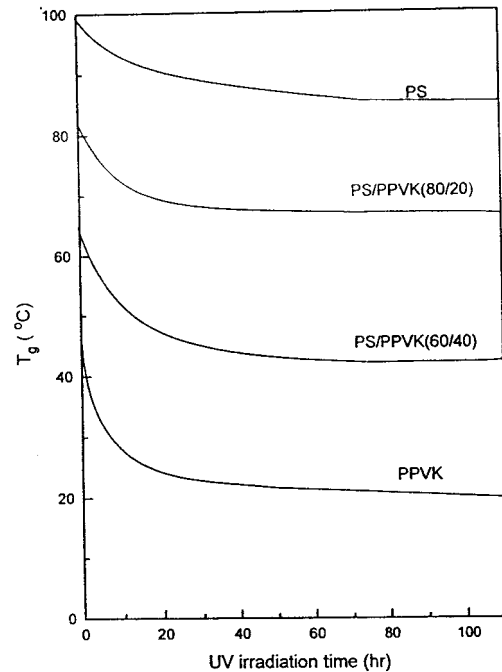


Figure 5. T_g of PS/PPVK as a function of UV irradiation time at various composition of PPVK.

PS에 PPVK(H)를 블렌드한 시편의 DSC 측정 결과를 Fig. 6에 보였는데 여기서도 Fig. 5와 유사한 경향을 나타내고 있었다. 즉 PPVK(H)의 경우가 가장 T_g 저하폭이 컸고 PS에 PPVK(H)를 블렌드한 경우에는 PPVK(H)의 함량 증가에 따라 T_g 저하가 증가하였다. 이 실험결과 자외선 조사에 의해 T_g 가 감소하였는데 이는 광분해에 의해 분자량이 저하되었기 때문으로 보였다. 따라서 DSC분석도 점도측

정결과와 같은 경향을 나타내고 있는 것으로 관찰되었다.

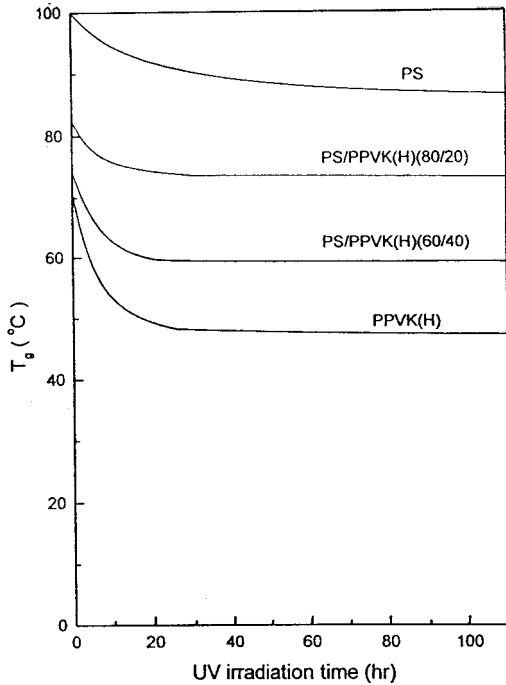


Figure 6. T_g of PS/PPVK(H) as a function of UV irradiation time at various composition of PPVK(H).

FTIR 결과 : 자외선을 조사하여 광분해된 시료를 광분해시간에 따라 FTIR로 분석하였다. SMVK 5의 FTIR 스펙트럼을 Fig. 7에 보였는데 MVK의 비닐케톤의 카보닐기는 1710cm^{-1} 에서 나타나고 있다. 이 SMVK 5를 50시간 자외선 조사시킨 경우의 스펙트럼을 Fig. 7(a)에 보였는데 1725cm^{-1} 에서 광분해에 의해 생성된 새로운 카보닐밴드가 관찰되고 있고 또한 1300cm^{-1} 과 1400cm^{-1} 사이에서도 역시 새로운 밴드가 관찰되었다. 자외선 조사시간이 다른 시편의 FTIR 스펙트럼으로부터도 광분해와 함께 1700 에서 1750cm^{-1} 사이의 위치에 새로운 밴드가 나타나고 자외선 조사 시간이 증가함에 따라 band의 강도는 더욱 커지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 3400cm^{-1} 부근에는 하이드로퍼옥사이드의 하이드록실기에 의한 밴드가 나타나는 것을 관찰할 수 있었는데 하이드로퍼옥사이드의 경우는 본

실험의 자외선 조사가 공기중의 산소 존재하에서 이루어 졌으므로 광산화가 일어나서 생성된 것으로 보인다.

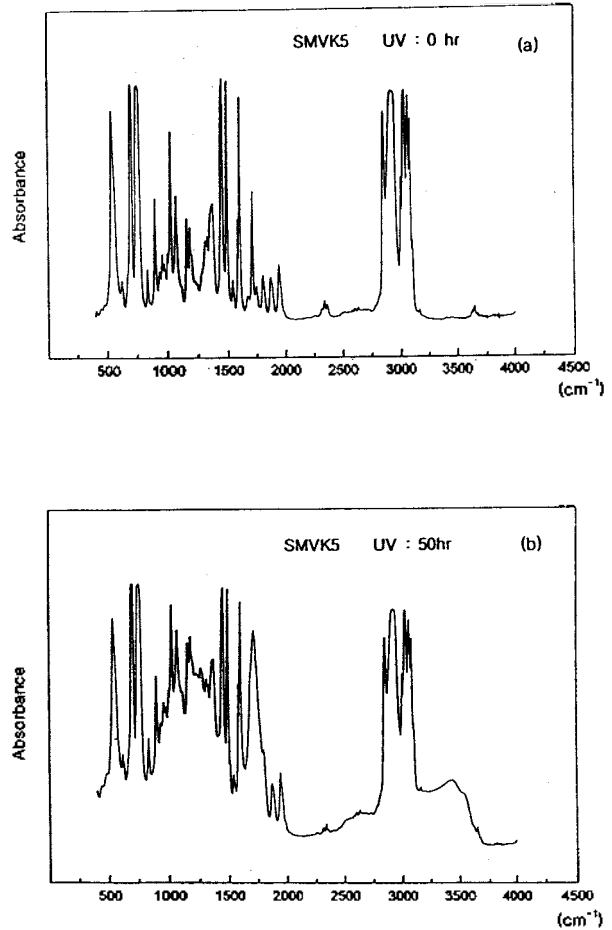


Figure 7. FTIR spectra of SMVK5 specimens UV irradiation for (a) 0 hr and (b) 50 hr.

SEM 결과 : 광분해가 일어난 시료들의 표면을 주사 전자현미경 사진으로 확인하였다. PS에 PPVK 또는 PPVK(H)가 40% 혼합된 경우의 SEM사진을 Fig. 8에 보였는데 PPVK가 혼합된 Fig. 8(a)가 PPVK(H)가 혼합된 Fig. 8(b) 보다 시료표면의 둥근 점들이 훨씬 크고 진하게 나타나서 광분해가 더 진행되었음을 보여주고 있었다. 즉 앞에서 언급한 점도 측정결과나 DSC분석과 마찬가지로 PPVK가 PPVK(H)보다 광분해도가 더 높다는 사실이 SEM사진에서도 확인되었다.

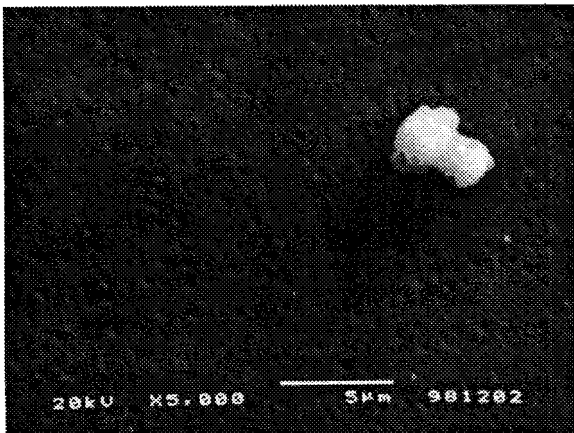
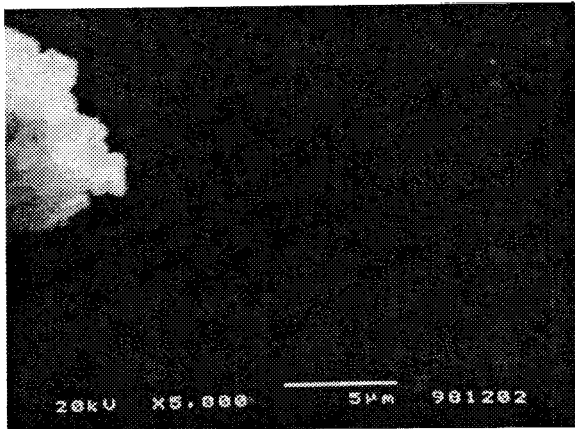


Figure 8. SEM pictures of blends after 50 hour UV irradiation

(a) PS/PPVK(60/40) and (b) PS/PPVK(H)(60/40).

4. 결론

카보닐기를 측쇄에 가지는 PPVK, PPVK(H) 및 PMVK를 폴리스티렌에 블렌드 하였을 때의 광분해성에 대해 연구하여 블렌드의 광분해 정도는 PMVK 첨가시가 가장 우수하고 다음으로 PPVK, PPVK(H)의 순서인 것으로 나타났다.

PPVK(H)는 PPVK 중의 카보닐기의 일부가 수소화되어 카보닐기가 적어진 것이므로 이 연구 결

과 광분해는 카보닐을 포함하는 Norrish I, II 반응기구에 의해 진행되는 것임이 확인되었다. 또한 MVK를 스티렌에 직접 공중합시킨 경우가 PMVK를 PS와 블렌드한 것보다 훨씬 높은 광분해성을 나타내어 블렌드보다는 공중합이 광분해성 증진에 효과적인 것을 알 수 있었다. 이러한 결과들은 점도 측정 뿐만아니라 DSC분석 및 FTIR분석과 SEM 사진 결과에서도 확인되었다.

참고 문헌

1. Hakozaiki, S. : *Plastics Age*, 158 (1990)
2. Li, S.K. and Guillet, J.E. : *J. Poly. Chem. Ed*, 18, 2221 (1980)
3. Carlsson, D.J. and Wiles, D.W. : *J. Macromol. Sci.- Rev. Macromol. Chem.*, C14(1), 65 (1976)
4. US Patent 3,753,952 (1973)
5. US Patent 3,925,269 (1975)
6. Sitek, F., Guillet, J.E. and Heskins, M. : *J. Polym. Sci., Symp. No. 57*, 343 (1976)
7. Day, M. and Wiles, P.M. : *J. Appl. Polym. Sci.*, 16, 203 (1972)
8. Zweig, A. and Henderson, W.A. : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 13, 717 (1975)
9. Nikki, E., Decker, C. and Mayo, F.R. : *J. Polym. Sci., Poly. Chem. Ed.*, 11, 2813 (1973)
10. MacCallum, J.R. and Ramsay, D.A. : *European Polym. J.*, 13, 945 (1977)
11. Mellor, D.C., Moir, A.B. and Scott, G. : *European Polym. J.*, 9, 219 (1973)
12. Amin, M.U., Scott, G. and Tillekerrate, L.M.K. : *European Polym. J.*, 11, 85 (1975)