

PVC/충격보강제 혼합물의 투명성에 대한 이론적 고찰

황 정 재 · 백 태 무*

서 론

2개의 서로 다른 투명한 homopolymer를 혼합할 때, 개개 중합체의 굴절을 n_{D1} 과 n_{D2} 가 동일하면 그 혼합물은 투명하나, n_{D1} 과 n_{D2} 가 서로 다르면 투명도는 굴절을 차이뿐만 아니라 2개 중합체의 상용성에 달려있다. 만약 각 중합체의 domain size가 분자 단위 정도로 극히 작아 상용성이 매우 우수할 때 굴절율에 관계없이 투명한 혼합물을 얻을 수 있다. 상용성이 없는 경우 투명도는 굴절을 차이뿐만 아니라 domain size에 의해 결정된다.

그런데 대부분의 PVC 개질제는 단순한 homopolymer가 아니고, 가교 결합된 고무성분의 공중합체와 PMMA와 같은 hard polymer로 되어 있기 때문에, PVC/impact modifier 혼합물의 투명도에 대한 고찰은 조금 복잡하다. 실제로 PVC와 개질제 혼합물의 투명도는 혼합물을 구성하는 연속상(continuous phase)과 분산상(dispersed phase)의 굴절율 차이에 달려 있으며, 나아가서 개질제를 이루는 hard polymer 성분과 PVC와의 상용성에도 관계가 있다. 따라서 연속상과 분산상의 조성이 혼합물의 투명도에 영향을 미치는 중요한 인자가 된다. 좀더 구체적으로 언급하면 개질제의 구조적 형태(geometry)를 알고, 개질제를 구성하고 있는 rubbery portion의 내부에 존재하거나 또는 rubbery portion을 둘러 싸고있는 hard polymer와 PVC와의 상용성을 고찰하면 PVC/

impact modifier 혼합물의 투명도를 알 수 있다.

먼저 극단적인 경우로서 개질제 구성 성분의 하나인 hard polymer phase(HP)가 PVC와 상용성이 극히 우수한 homopolymer이고, 가교 결합된 rubber homopolymer particle(R) 표면에 lump 형태로 결합된 geometry I (Fig. 1)을 고찰해 보자.

이 경우 투명한 혼합물을 얻기 위해서는 분산상을 이루는 rubber phase의 굴절율, $n_D(R)$ 이 연속상을 구성하는 2개의 중합체, 즉 개질제 중의 HP 및 PVC의 굴절율 $n_D(HP)$ 및 $n_D(PVC)$ 의 평균 굴절율과 동일 해야만 한다.



1956 미국 TRI-STATE 대학
화학공학과 졸업

1960 미국 WAYNE STATE 대학
대학원 (理學博士)

1962~미국 Rohm and Hass
1987 화학회사

현재 신아화학(주) 고문



1974 서울대학교 응용화학
(공학사)

1976 서울대학교 공업화학
(공학석사)

1980 인하대학교 고분자공학과
(공학박사)

1981~미국 남가주대학교
1985 화학공학과 펠로우

post doctoral 연구원
현재 현대산업개발(주) 이사

Theoretical Consideration on the Transparency of PVC/Impact Modifier Blends

신아화학기술연구소 · *현대산업개발(주) (Chung-Jae Hwang and Tae-Moo Beak*, Technical Institute, Shin-A Chemical Mfg. Co., Anyang 430-082, KOREA, *Hyundai Housing & Industrial Development Co., Ltd., 603-2, Shinsa-Dong, Kangnam-Ku, Seoul 135-120, KOREA)

$$n_D(R) = V_{HP} \cdot n_D(HP) + V_{PVC} \cdot n_D(PVC) \quad (1)$$

식 (1)에서 V_{HP} 는 연속상을 이루는 개질제 중 hard polymer의 부피분율이고, V_{PVC} 는 PVC의 부피분율이다.

Geometry I (Fig. 2)는 또 다른 극단적인 경우를 나타내는 그림으로서, 개질제 중의 HP가 가교 결합된 rubbery homopolymer particle(R) 내부에 분산되어 있는 경우이다.

이 경우 투명한 혼합물을 얻기 위해서는 연속상을 이루는 PVC의 굴절율 $n_D(PVC)$ 가 개질제의 굴절율과 동일해야 한다. 즉,

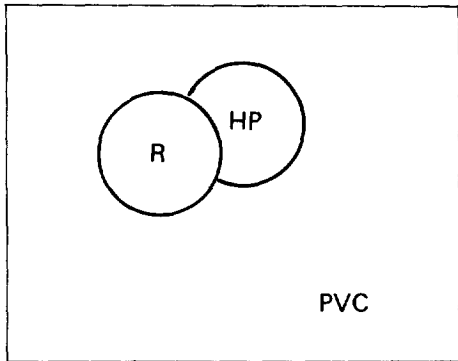


Fig. 1. Schematic diagram of geometry I. R and HP denote rubber particle and hard polymer phase, respectively.

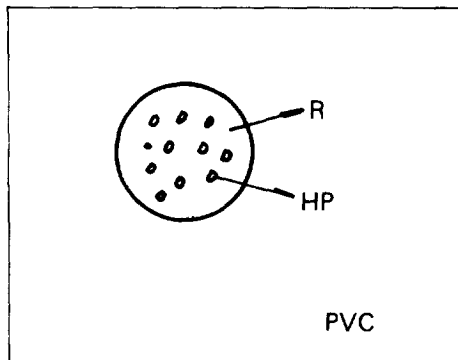


Fig. 2. Schematic diagram of geometry II. R and HP denote rubber particle and hard polymer phase, respectively.

$$(V_R)n_D(R) + (V_{HP})n_D(HP) = n_D(PVC)$$

Rubbery phase는 Bd/SM(70/30), hard polymer phase는 MMA/EA(90/10)으로 구성되어 있는 개질제를 20 part, PVC를 80 part 혼합할 때 매우 투명한 혼합물을 얻을 수 있다. 만약 이 혼합계가 Geometry I을 따른다고 가정하면, Bd/SM, rubber phase의 굴절율 $n_D(R)$ 은 MMA/EA와 PVC로 구성된 연속상의 평균 굴절율과 같아야 한다. 즉,

$$n_D(R) \cong (V_{HP})n_D(HP) + (V_{PVC})n_D(PVC)$$

$$1.518 \cong 1.525$$

만약 이 혼합계가 Geometry II를 따른다고 가정하면,

$$(V_R)n_D(R) + (V_{HP})n_D(HP) = n_D(PVC)$$

이어야 하는데 좌변은 1.449, 우변은 1.530으로 서로 다르다. 따라서 이 혼합계는 Geometry I을 따라야함을 알 수 있다. 참고로 이 혼합계를 실험적으로 관찰한 결과 Geometry I의 구조를 갖고 있음을 확인하였다.

목적 및 배경

Butyl acrylate/MMA(50/50) 공중합체 20 part를 PVC 80 part에 혼합할 때, PVC의 충격강도는 급격히 향상되나 매우 불투명한 혼합물이 얻어진다.

본고에서는 상기 개질제를 base polymer로하여 PVC에 혼합할 때 높은 충격강도를 부여함과 동시에 투명성이 우수한 혼합물을 얻을 수 있도록 하기 위한 이론적 고찰을 하고자 한다.

본 론

상기 개질제 20 part와 PVC 80 part로 구성된 투명한 혼합물을 얻기 위해서는 다음과 같은 사항을 반드시 고려해야 한다.

- (1) 개질제의 조성을 바꾸는 방법
- (2) 개질제 조성의 변화에 따라 생성되는 개질제의

geometry

(3) 굴절율, 유리전이 온도 및 PVC와의 상용성

방 법 A : 개질제의 hard phase는 PMMA이고 rubbery phase로서는 poly(butyl acrylate) 대신에 다른 가교 결합된 중합체(X)인 경우

PVC와의 혼합물이 Geometry I을 이룰 때에는 X는 낮은 유리전이 온도($< -50^{\circ}\text{C}$)를 가지며 $n_D(X)$ 는 1.524이어야 하며, Geometry II의 경우는 X는 낮은

Table 1-A. Requirements for Refractive Indices of Polymer X, $n_D(X)$, as a Function of Both the Amount of X in the Rubbery Phase and the Amount of Polymer Y in the Hard Phase of P(BA-X)/P(MMA-Y) (50/50, Rubbery Phase/Hard Phase) Modifier to Impart Transparency to PVC/Modifier Blends in Case of Geometry I

%X in Rubber Phase of Modifier	% Y in Hard Polymer Phase of Modifier	$n_D(X)$ Required when $n_D(Y) = 1.530$	$n_D(X)$ Required when $n_D(Y) = 1.600$
10	10	2.090	2.100
25	10	1.695	1.700
50	10	1.585	1.585
75	10	1.545	1.545
90	10	1.530	1.530
10	25	2.090	2.110
25	25	1.695	1.710
50	25	1.585	1.590
75	25	1.545	1.555
90	25	1.530	1.535
10	50	2.110	2.150
25	50	1.705	1.720
50	50	1.586	1.595
75	50	1.549	1.555
90	50	1.535	1.540
10	75	2.120	2.180
25	75	1.705	1.730
50	75	1.595	1.600
75	75	1.550	1.555
90	75	1.535	1.540
10	90	2.120	2.200
25	90	1.705	1.745
50	90	1.595	1.605
75	90	1.550	1.560
90	90	1.535	1.545

Tg 및 $n_D(X)$ 는 1.574이어야 한다. 또한 Geometry II의 경우 개질제가 PVC와 상용성이 없을 경우 불투명성을 최소화시키기 위해 modifier 중 X의 domain size는 충분히 작아야 한다.

방 법 B : Poly(butyl acrylate)가 개질제 중 rubbery phase를 이루나 개질제 중의 hard phase가 PMMA가 아닌 다른 homopolymer(Y)인 경우.

PVC와의 혼합물이 Geometry I을 이룰 때에는 우

Table 1-B. Requirements for Refractive Indices of Polymer X, $n_D(X)$, as a Function of Both the Amount of X in the Rubbery Phase and the Amount of Polymer Y in the Hard Phase of P(BA-X)/P(MMA-Y) (50/50, Rubbery Phase/Hard Phase) Modifier to Impart Transparency to PVC/Modifier Blends in Case of Geometry II

%X in Rubber Phase of Modifier	% Y in Hard Polymer Phase of Modifier	$n_D(X)$ Required when $n_D(Y) = 1.530$	$n_D(X)$ Required when $n_D(Y) = 1.600$
10	10	2.590	2.480
25	10	1.910	1.885
50	10	1.675	1.675
75	10	1.615	1.605
90	10	1.585	1.585
10	25	2.460	2.280
25	25	1.865	1.795
50	25	1.655	1.625
75	25	1.595	1.565
90	25	1.575	1.555
10	50	2.380	2.020
25	50	1.830	1.685
50	50	1.645	1.570
75	50	1.585	1.535
90	50	1.565	1.525
10	75	2.220	1.720
25	75	1.780	1.570
50	75	1.610	1.515
75	75	1.565	1.495
90	75	1.545	1.490
10	90	2.195	1.560
25	90	1.760	1.505
50	90	1.615	1.480
75	90	1.565	1.475
90	90	1.545	1.475

선 PVC와 상용성이 우수한 Y이어야하며, Y는 높은 유리전이 온도($\geq 100^{\circ}\text{C}$) 및 $n_D(Y)=0.937$ 의 값을 가져야 한다. 그런데 굴절율이 1보다 작은 값을 갖는 물질은 없으므로 이 방법에 의한 개질제의 제조는 불가능하다. 한편 혼합물이 Geometry I를 이룰 때에는 $n_D(Y)$ 는 1.596의 값을 가져야 하며, 개질제 중 poly(butyl acrylate)의 domain size는 역시 충분히 작아야 한다. 이 경우 Y의 유리전이 온도는 그다지 중요하지 않다.

방법 C : PMMA가 개질제의 hard phase를 이루고 butyl acrylate를 함유하는 가교된 공중합체, 즉 P(BA-X)가 개질제의 rubbery phase를 이루는 경우.

Polymer(X)가 낮은 유리전이 온도를 갖도록 해주는 monomer로 poly(butyl acrylate)를 부분적으로 치환하는 경우로서, 방법 C에 따른 조성을 갖는 개질제와 PVC와의 혼합물이 Geometry I을 이룰때, 개질제의 rubbery phase, P(BA-X) 중 X의 함량이 각각 10, 25, 50, 75 및 90%임에 따라 요구되는 $n_D(X)$ 는 각각 2.070, 1.704, 1.584, 1.545 및 1.530이다.

또한 혼합물이 Geometry I를 이룰때, rubber phase 중 X의 함량이 각각 10, 25, 50, 75 및 90%임에 따라 요구되는 $n_D(x)$ 는 각각 2.580, 1.910, 1.684, 1.610 및 1.585이어야한다.

방법 D : 개질제의 rubbery phase는 가교 결합된

poly(butyl acrylate)이고, hard phase는 MMA의 공중합체, P(MMA-Y)인 경우.

방법 D에 따른 조성을 갖는 개질제와 PVC와의 혼합물이 Geometry I을 이룰때, 개질제의 hard phase, P(MMA-Y) 중 Y의 함량이 각각 10, 25, 50, 75 및 90%에 따라 요구되는 $n_D(Y)$ 는 -4.000, -0.727, 0.382, 0.755 및 0.879이나 이 방법에 의해서 투명한 혼합물을 얻는 것은 불가능하다. 한편 Geometry I를 갖는 경우, hard phase 중 Y의 함량이 각각 10, 25, 50, 75 및 90%임에 따라 요구되는 $n_D(Y)$ 는 각각 2.620, 1.900, 1.710, 1.630 및 1.610이다.

방법 E : 개질제의 rubbery phase는 butyl acrylate를 함유하는 공중합체 P(BA-X)이고 hard phase는 MMA의 공중합체 P(MMA-Y)인 경우.

$n_D(Y)$ 가 1.530 및 1.600으로 일정할 때 개질제의 hard phase 중의 Y 함량과 rubber phase 중의 X 함량에 따라 요구되는 $n_D(X)$ 를 다음 Table 1-A 및 Table 1-B에 나타내었다. 단 Table 1-A 및 Table 1-B는 혼합물이 각각 Geometry I 및 Geometry I를 이룰때의 결과이다.

맺 음 말

Butyl acrylate/MMA(rubbery phase/hard phase)

Table 2-A. Requirements of Polymers Used in the Alteration of PBA/MMA(50/50) Modifiers to Impart Transparency to PVC/Modifier Blends : Modifiers Possessing Geometry I

Method	Composition of 50/50 Modifier	Requirements of Polymers					
		$n_D(X)$	$T_g(X)$	$n_D(Y)$	$T_g(Y)$	X Y-PVC	XP(MMA-Y)-PVC
A	X/MMA	1.524	low				
B	PBA/Y			0.937	high	low	
C	P(BA-X)/MMA	1.530~	low				
D	PBA/P(MMA-Y)	2.070		(-4.000) (+0.897)	high		low
E	P(BA-X)/			When $n_D(Y)=1.530$			
	P(MMA-Y)	1.530~	low	high			low
		2.120		When $n_D(Y)=1.600$			
		1.530~ 2.200	low	high			low

Table 2-B. Requirements of Polymers Used in the Alteration of PBA/MMA(50/50) Modifiers to Impart Transparency to PVC/Modifier Blends : Modifiers Possessing Geometry I

Method	Composition of 50/50 Modifier	Requirements of Polymers						
		$\eta_D(X)$	$T_g(X)$	$\eta_D(Y)$	$T_g(Y)$	Particle Size		
						X	PBA	P(BA-X)
A	X/MMA	1.574	low			small		
B	PBA/Y			1.596	not too important		small	
C	P(BA-X)/MMA	1.585~ 2.580	low					small
D	PBA/P(MMA-Y)			1.610~ 2.620	not too important		small	
E	P(BA-X)/P(MMA-Y)			When $\eta_D(Y) = 1.530$				
		1.545~ 2.590	low		not too important			small
		1.475~ 2.480	low		not too important			small

가 50/50인 PVC 개질제의 rubbery phase 및 hard phase의 조성을 변화시켜 PVC와의 투명한 혼합물을 얻기 위한 이론적 고찰을 하였다.

서로 다른 여러 중합체의 유리전이 온도 및 굴절

율을 수록해 놓은 표들과 함께 다음 Table 2-A 및 2-B를 활용하면 PVC에 높은 충격강도를 부여함과 동시에 투명도가 우수한 혼합물을 이루는 개질제 제조에 큰 도움이 된다.