

## 제 14 강의

*Poly(vinyl chloride)*를 포함한 고분자  
블렌드

## 제 14장 Poly(vinyl chloride) (PVC)를 포함한 고분자 블렌드

### 14.1 PVC와 Poly( $\epsilon$ - caprolactone) (PCL)과의 블렌드

PCL은 미생물이나 효소에 의해 완전히 분해되는 대표적인 생분해성 합성 고분자이다. PCL은 다른 생분해성 지방족 폴리 에스터에 비해 경제적이고 가공 특성이 우수하며 많은 고분자들과 상용성이 있는 장점을 가지고 있어 생분해성 고분자로서 그 사용영역이 넓어지고 있다. 그러나 녹는점이 60°C 정도로 낮아 내열 특성 및 기계적 특성이 일반 고분자에 비하여 현저히 떨어지며, 인장강도 및 필름 성형성이 좋지 않기 때문에 이를 향상시키기 위해 가벼운 가교 반응을 거친 후 사용되기도 한다. PCL은 비교적 값이 싸고 용이하게 합성될 수 있는 소재이기 때문에 많은 연구의 대상이 되어왔으며 가수분해시 생산되는 분해 산물의 독성이 매우 낮아 보철재료, 봉합사, 방출 조절용 의약재료 및 농업용 재료에 사용된다.

한편, PVC 와 PCL의 블렌드 연구는 PCL이 PVC의 첨가제로 사용되면서 부터로 생각되어 진다. PVC 자체가 가소제나 첨가제 없이는 기계적 물성이나 범용성 수지로 사용될 수 없기 때문에 많은 물질들이 더해져서 사용되어 왔다. 따라서 여기에서는 PVC와 PCL의 블렌드 시스템에 대하여 검토하고 그 특성들에 대해서 알아보기로 한다. PVC/PCL 시스템도 앞에서 살펴본 바와 같이 상용성 연구가 근본적인 축을 이루고 있으며, 상용성 해석을 위한 계면간의 확산, 계면간에 일어나는 화학적 변화를 FT-IR이나 X-선을 통한 분석 등이 이것을 뒷받침하고 있으므로 이와 같은 내용들에 대해 중심을 두고 점검하기로 한다.

### 14.1.1 PVC/PCL 블렌드의 일반적 성질 및 상용성 연구

PVC/PCL 블렌드는 고온 배합 (compounding) 과정에 의해 제조되어 질 수 있다. PVC는 PCL의 결정성을 효과적으로 파괴하며 이로 인해 두 고분자는 연질 또는 유연한 조성으로 된다. 그러나, PCL의 농도가 30% 이상이면 블렌드는 반투명하고 PCL의 결정성 증가로 인해 좀 더 단단하게 된다.

Koleske와 Lundberg등은 PVC/PCL 블렌드의 일반적인 성질 및 기계적 성질에 관해 연구하였는데, PVC/PCL 블렌드의 노화시간 (ageing time)에 따른 탄성률 변화에서 PCL이 40% 이하일 때 탄성률 변화는 거의 없고, 40% 이상일 때 급격한 증가를 관찰하였다. 또한, Gordon-Taylor방법 [4]을 통해 얻어진 PVC/PCL 블렌드의  $T_g$ 값의 외삽 결과는 PCL이 무정형으로 존재할 때  $T_g$ 가 202 °C임을 도출해 낼 수 있다.

Robeson은 PVC와 함께 PCL이 블렌드 되었을 때 결정화 거동에 대하여 연구하였는데 결정화율과 결정화를 위한 유도시간 (induction time)은 PVC 또는 PCL의 농도에 의해 영향을 받으며, 두 단계의 결정화를 관찰하였다. 로그 시간의 함수에 따른 탄성율의 변화를 통해 그는 결정화 단계를 핵생성-제어 단계(nucleation-controlled stage)와 확산-제어 단계로 분류하였으며, 핵생성 단계가 확산 단계보다 변화속도가 빠름을 관찰 할 수 있었다. PVC/PCL 조성에 따른 가교 정도를 전자빔으로 관찰한 결과 겔 (gel) 함량이 높은 조성이 있었으며, 그 조성에서 기계적인 물성이 향상됨을 확인할 수 있었다. Ziska 등은 PVC/PCL 블렌드의  $T_g$ 과  $T_m$ 을 관찰하였고, 결과적으로 하나의  $T_g$ 를 나타내는 이 시스템은 상용성 시스템이라는 것을 확인할 수 있었다. PVC/PCL 블렌드의 상용성은 이미 많은 문헌에서 보고된 바와 같이, 카르보닐 산소와의 특별한 상호작용에 기인하며, 이것에 대한 연구 또한 다각도에서 진행되었다.

한편, 이들은 PCL과 같은 폴리에스터 그룹들과 PVC와의 상용성을 검토해 보기 위해서 poly(butylene adipate) (PBA), poly(hexamethylene sebacate) (PHS), 그리고 poly(2,2-dimethyl,1,3-propylene succinate) (PDPS)등과의 상용성을 녹는점 강하 방법을 이용해서 연구하였으며, poly(ethylene succinate) (PES)와 poly(ethylene adipate) (PEA)와 같이 높은 밀도의 carbonyl 그룹을 가진 물질들과는 상용성이 없는 것으로 보고하였다.

이러한 결과는 PVC와 poly( $\beta$ -propiolactone)과 상용성이 없다는 Varnell의 결과와 비슷하지만 Ziska등은 이전의 용해도 인자 (solubility parameter)에 근거한 설명에 강한 의심을 제기하였다. 그림 14.1은 녹는점 강하로부터 측정된 상호작용계수와 폴리에스터 내에 존재하는 에스테르 결합의 비율과를 나타내고 있는데 PES, PEA, BPL과 같이 PVC와 상용성이 없는 고분자들은 양의  $\chi_{12}$ 를 나타내며 선형 지방족 폴리에스터에 비해 가지화된 (branched) 지방족의 곡선이 약간 위로 존재한다. 이 실험 결과로부터  $\text{CH}_x/\text{COO}$ 의 값이 3보다 작을 경우  $\chi_{12}$ 는 양의 값을 나타내고 PVC와는 상용성이 없다는 것을 알 수 있으며  $\text{CH}_2/\text{COO}$  비와  $\chi_{12}$  (상호작용 계수)가 상용성을 설명할 수 있는 가장 중요한 요소로 생각되어진다.

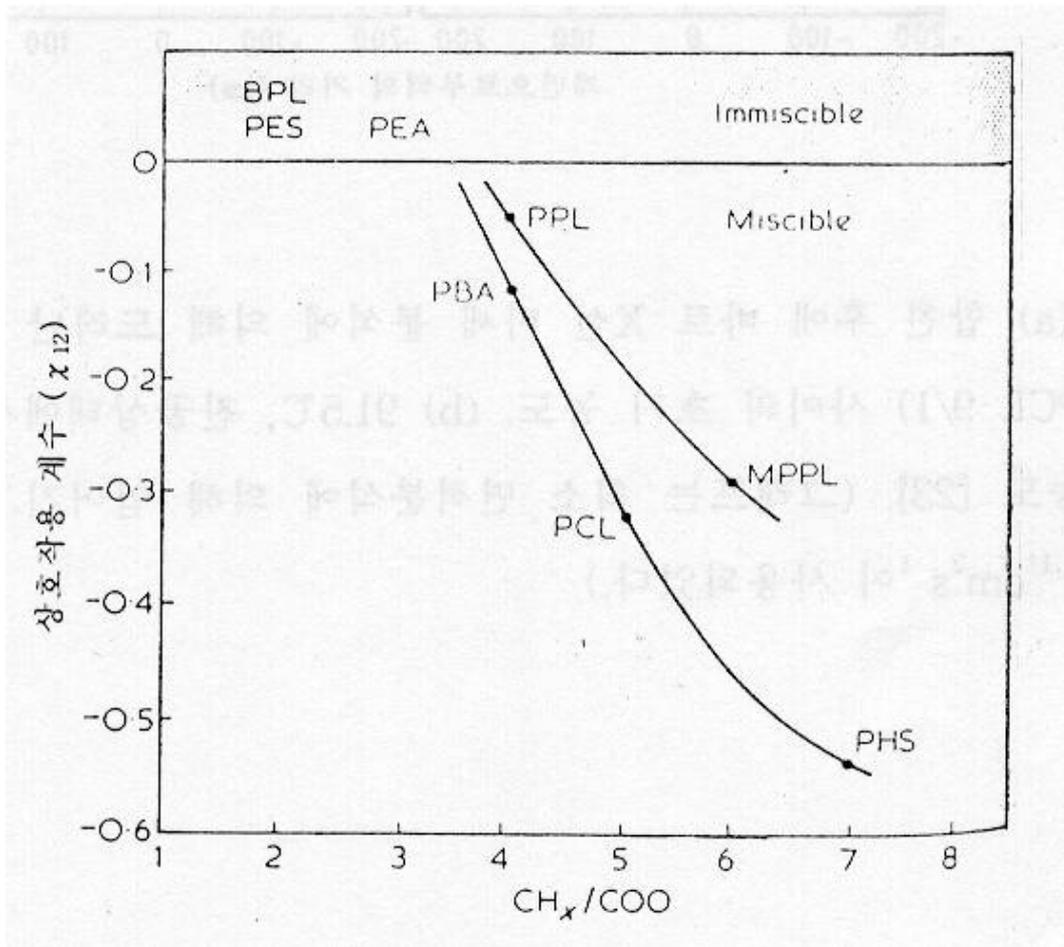


그림 14.1 Polyester 구조에서 지방족 탄소/ester에 따른 녹는점 강하로 계산된 블렌드 상호작용 계수.

Belorgely와 Prud'homme은 Ziska의 실험과는 달리 PVC에 포함되어 있는 염소화물의 함량을 달리해가며 PECl/PCL 블렌드의 상용성을 연구하였으며, PVC/PCL 블렌드와의 차이를 Gordon-Taylor식의  $k$ 인자로 설명하였다. 염소가 30% 이상 포함된 PECl과 PCL은 하나의  $T_g$ 를 나타내었고, 상용성을 가진 시스템에서는 어느 조성에서나 PCL의 결정화를 확인할 수 있었으며 PECl의 함량에 따라 용융 엔탈피가 약간 증가함을 보고하였다. PECl의 조성은 블렌드에서 형태학적 구조와 밀접한 관계가 있는데 0~80% PECl 조성에서는 구정이, 85% 이상에서는 막대모양 (rodlike)이 형성되었다.

이 후 Prud'homme은 폴리에스터/PVC, PCL/chlorinated 고분자등의 다양한 비상용성 블렌드에 대해서 조사하였으며 PVC를 포함한 블렌드의 상용성은 수소결합에 의한 상호 작용에 기인한다고 설명하였다. 그리고 상호작용에 결정적 기여를 하는  $PVC_{Cl_2}$  블렌드 시스템에서도 상용성을 관찰하였는데, 이는  $\beta$ -수소결합의 원인이라고 해석하였다. 또한, 폴리에스터 그룹을 포함한 블렌드는 카르보닐 그룹의 강력한 상호작용에 의해 상용성을 보이며 이는 FT-IR의 carbonyl 그룹의 피크가 이동됨으로 알 수 있었다.

### 14.1.2 PVC/PCL의 확산과 상호작용

고분자 용융상태에서의 자기 확산이 광범위하게 연구되어져 왔고, reptation model에 의해 자기 확산이 설명되어질 수 있다. 화학적으로 다른 구조를 가지고 있는 상용성 고분자에서의 상호확산은 상분리 동력학과 같은 물리적인 현상을 이해하는데 중요하며 실용적인 측면에서의 응용에 이용될 수 있는데도 불구하고 주위의 관심을 끌지 못하였다. 상용성 블렌드 시스템에서 단량체간의 상호작용 (attractive interaction)은 고분자 사슬들이 서로 엉켜있을 때, 혼합을 돕는 큰 엔탈피 유도력 (driving force)을 발생시키는데 이것이 바로 자기 확산 (self diffusion)에 비해 빠른 속도를 가지고 있으며, 조성 의존성을 가진 상호 확산을 초래한다. 상호 확산 연구는 상용성 고분자 시스템을 이해하는데 기초가 되는 동시에 학문적인 매력을 가지고 있다.

Jones (R. A. L. Jones, J. Klein, and A. M. Donald, *Nature*, **321**, 161 (1986)) 과 그 외 연구자들은 PVC/PCL 시스템에서의 상호 확산에 대하여 연구하였는데 X-선을 통해 조성에 따른 계면거리를 열처리 하기전과 열처리한 후를 비교해 보았으며 (그림 14.2), 이를 근거로 해서 조성에 따른 확산계수 ( $D_{(c)}$ )를 구하였다.

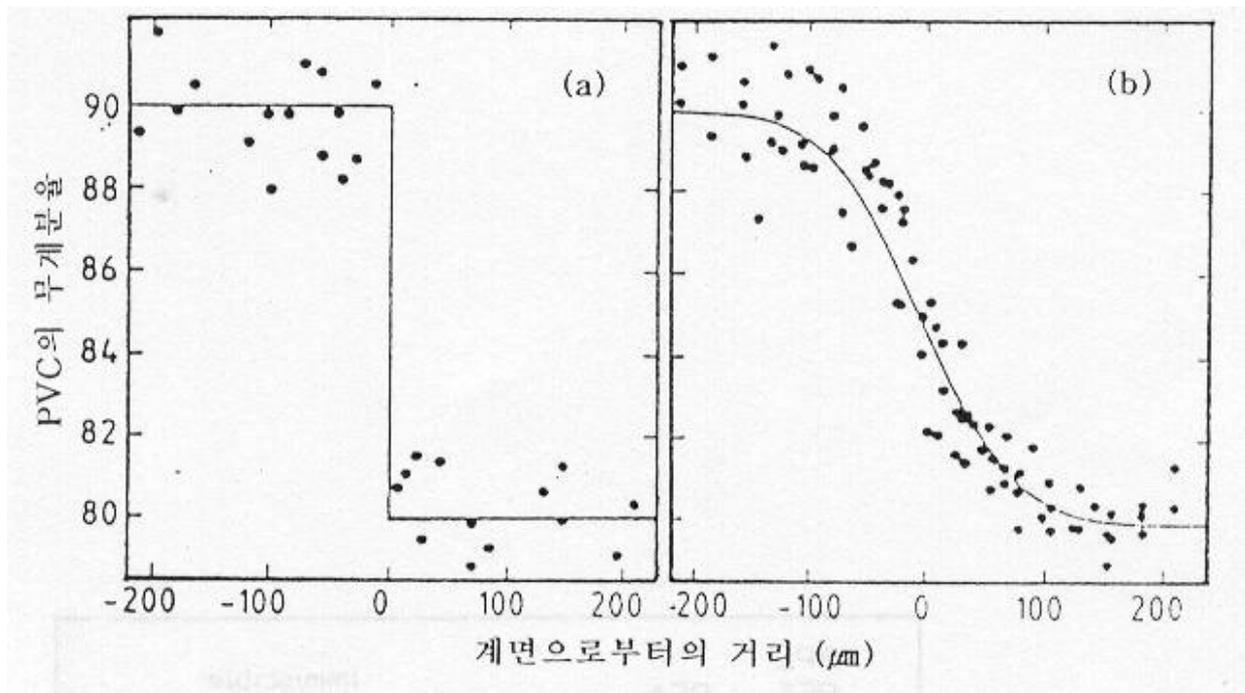


그림 14.2 (a) 합친 후에 바로 X선 미세 분석에 의해 드러난 두 블렌드(PVC/PCL 8/2, PVC/PCL 9/1) 사이의 초기 농도. (b) 91.5°C, 진공상태에서 114.2 시간동안 열처리후의 농도. (그래프는 최소 면적분석에 의해 얻어진 error-function 이며,  $D=7.42 \times 10^{-11} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ 이 사용되었다.) [R. A. L. Jones, J. Klein, and A. M. Donald, *Nature*, 321, 161 (1986)]

작은 분자의 경우, 상호확산 계수는 이동도 (mobility)항과 이상적인 혼합으로부터 벗어나는 정도를 표현하는 열역학적인 항의 곱으로 표현될 수 있으며 열역학적인 항은 고분자 블렌드의 자유에너지에 대하여 Flory-Huggins 이론을 사용하여 계산되어질 수 있다.

$$D_{(c)} = D_0[1 - 2\chi NC(1 - C)] \quad (14-1)$$

여기서, C는 조성을 이루고 있는 고분자의 부피분율,  $D_0$ 는 조성의 이동도를 나타내는 계수, N은 고분자 중합에 관계되는 수, 그리고  $\chi$ 는 상호작용 계수이다.

그림 14.3는 (14-1)식으로 예측한 값과 그림 14.2의 데이터를 통해 얻은 값을 나타내고 있다. 정량적으로 차이는 보이고 있지만, (14-1)식으로부터 조성에 따른 상호확산 계수를 예측할 수 있으며, 순수한 PVC와 PCL의 이동도 차이는 크고, 이로 인해 조성에 따라 유리 전이온도가 크게 변하는 것을 알 수 있다.

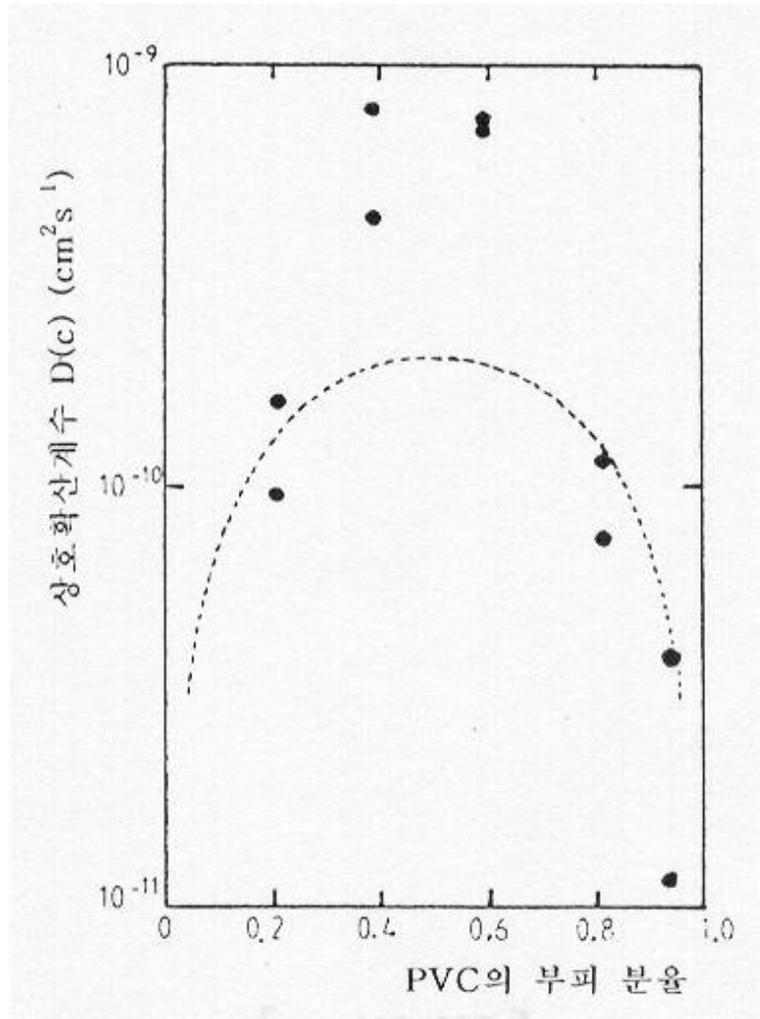


그림 14.3 91.5°C에서 상용성 블렌드 PVC/PCL의 조성에 따른  $D(c)$ 값의 변화.

## 14.2 PVC와 Polyacrylate 블렌드

PVC와 polyacrylate 또는 polymethacrylate 계통의 블렌드 연구는 Walsh 그룹에 의해 주도되었다고 해도 과언은 아니다. Walsh와 McKeown은 다양한 polyacrylate 계통, polymethacrylate 계통과 PVC와의 블렌드 제조후 Rheovibron을 이용하여 동적 기계적인 (dynamic mechanical) 측정방법 및 광학적 방법을 통하여 상용성을 조사하였다. 이러한 방법을 통해서 이들은 PMMA부터 poly(n-hexyl methacrylate)까지 polymethacrylate계 모두가 PVC와 상용성을 보이지만, polyacrylate 계통은 poly(n-propyl acrylate)와 poly(n-butyl acrylate)만이 PVC와 상용성을 이루며 polyacrylate의 사슬이 길어질수록 상용성이 없음을 나타내었다. 또한, 앞에서 소개한 바와같이 PVC/polyacrylate 계통의 블렌드도 블렌드 제조방법에 따라 상용성 결과가 다르게 나타나는데 불일치를 보이는데 poly(methyl acrylate)와 poly(ethyl acrylate)는 용매 성형법 (solvent casting)에 의해 제조되었을 때 PVC와 상용성을 보이지 않는데 vinyl chloride와 함께 팽윤 현상에 의해 제조하는 in situ 중합반응에 의해 제조되었을 때 반대로 상용성을 보인다. 이러한 사실은 상온에서 열역학적으로 상용성이 있다는 것을 암시하고 있으나 용매 (methyl ethyl ketone)상에서는 그들의 상용성을 방해하는 인자가 작용하는 것으로 보인다.

Poly(n-butyl acrylate)와 poly(n-propyl acrylate), poly(n-hexyl methacrylate)는 온도가 100~160 °C까지 위치할 때 상분리가 일어나며 이 결과는 짧은 에스테르 사슬을 가지고 있는 polyacrylate와 polymethacrylate의 일반적 구조가 상용성을 이루는데 더 효과적임을 암시하고 있다. Walsh와 McKeown은 위와 같은 정성적인 사실을 정량화하기 위해서 시스템별로 역 (inverse) 가스 크로마토그래피법을 이용해서 상호작용 계수를 구하였다.

Walsh는 이후 다시 Cheng과 함께 in situ 중합반응을 통해 PVC와 poly-(butyl acrylate)의 블렌드를 제조하고 조성에 따른 상거동과 블렌드 제조 방법에 따른 상분리 현상을 관찰하였다. 이들은 vinyl chloride 농도가 50% 이하일 경우 in situ 중합반응을 통하여 직접 균일상을 얻을 수 있으며, 50% 이상일 경우에는 중합반응 경로는 상선도 (phase diagram)에서 두 상으로 이루는 지역을 지나가게 되므로 불균일상을 형성하게 된다고 보고하였다. 화학적으로 이러한 현상은 50% 미만의 vinyl chloride 조성에서 중합되었을 경우 형성되는 균일상은 화학적으로 곧 바로 vinyl chloride의 재팽윤 (reswelling)이 뒤 따르고, 다시 재중합 반응이 되는 현상으로 설명되어질 수 있으며 이는 상분리를 피할 수 있는 근거를 마련한다. In situ 중합반응은 poly(methyl acrylate)와 poly(ethyl acrylate)의 상용성 연구는 물론 n-butyl acrylate가 포함된 PVC 블렌드 시스템에도 적용되었다.

표 14.1는 poly(ethyl acrylate)와 poly(methyl acrylate)가 포함된 polyacrylate계통의  $T_g$ 값을 보여주고 있는데 poly(methyl acrylate)는 용매 캐스팅과 In situ 중합반응으로 제조된 모두가 불균일상을 이루며 상용성을 가지고 있지 않다. 아울러 Gordon-Taylor 인자 ( $\kappa$ )를 구해 본 결과 poly(methyl acrylate)와 poly(octyl acrylate) 그리고 poly(hexyl methacrylate)를 제외한 대부분 경우  $\kappa$ 가 1보다 큰 것으로 보아 상호 작용이 예상되었다. n-butyl acrylate도 조성에 따라 PVC와의 상용성이 영향을 받는데 10% 이하의 n-butyl acrylate는 in-situ 중합반응으로 단일상을 얻을 수 있었다.

표 14.1 PVC와 기타 고분자의 블렌드에 대한 유리 전이 온도

고분자	$T_g$ (°C)	$T_g$ (°C) (50/50 PVC 블렌드)	$T_g^*$ (Fox)	$\Delta T_g^{*(1)}$ (실험값 -이론값)	7Gordon -Taylor parameter, $\kappa$
poly(methyl acrylate)		두 개의 $T_g$			
poly(ethyl acrylate)	15	71	53	18	1.8
poly(butyl acrylate)	-25	54	26	28	1.6
poly(octyl acrylate)		두 개의 $T_g$			
poly(methyl methacrylate)	128	118	115	3	1.5
poly(ethyl methacrylate)	85	105	94	11	-10.0
poly(butyl methacrylate)	40	82.5	68.5	14	2.1
poly(hexyl methacrylate)	15	45	53	-8	0.5

(1)은 실험값에서 Fox 식으로 구한 이론값을 뺀 값.

\* 은 PVC의  $T_g$ 를 103 °C로 놓은 것.

이상의 관찰 결과를 종합하여 볼 때 polyacrylate와 PVC는 특별한 상호 작용으로 인해 상용성에 영향을 미치며 블렌드를 이루고 있는 조성과 온도, 제조방법이 상 거동에 많은 영향을 미친다는 결론에 도달할 수 있다.