

Polyester Elastomer/Poly(vinyl chloride) Blends의 물성

김 봉 식^{*} · 김 영 식 · 장 상 희^{*}

영남대학교 공업화학과, ^{*}(주)코오롱 기술연구소

(1995년 5월 29일 접수)

Physical Properties of Polyester Elastomer/ Poly(vinyl chloride) Blends

Bong Shik Kim^{*}, Yeung Sik Kim, and Sang Hee Jang^{*}

Dept. of Industrial Chemistry, Yeungnam University, Gyongsan 712-749, Korea

^{*}R & D Center of Kolon Industries Inc. Gumi 730-030, Korea

(Received May 29, 1995)

요 약 : 폴리염화비닐(PVC)과 hard-세그먼트인 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT)와 soft-세그먼트인 폴리테트라메틸렌에테르글라이콜(PTMG)로 구성된 폴리에스테르 엘라스토머(PEL) 블렌드를 이축압출기를 사용하여 제조하였다. 이 블렌드를 사출성형하여 시편을 제조하고, 또한 다른 한편으로는 이 블렌드를 용융 압축시켜 블렌드 필름을 제조하고, 이 블렌드 필름을 모세관 레오메타로 고상압출시켜 연신필름을 제조하였다. 이 블렌드의 열적, 기계적 및 동역학적 특성을 조사하였다. 블렌드의 T_g 는 PEL 함량이 증가할수록 감소하였고, 연신비가 증가할수록 증가하였다. 블렌드의 결정화도는 PEL 함량 및 연신비 증가와 더불어 증가하였다. PEL/PVC 블렌드의 저장탄성율은 연신비의 증가와 더불어 증가하였고, 반면 온도의 증가와 더불어 감소하였다. 블렌드의 인장강도는 연신비와 PEL 함량의 증가와 더불어 증가하였다.

Abstract : Blends of poly(vinyl chloride) (PVC) and segmented polyester elastomer (PEL) in which a hard-segment is PBT and soft-segment is PTMG were prepared by a twin-screw extruder. Specimens were prepared by injection molding. Blend films were prepared by solid state extrusion with capillary rheometer at 50 °C. Thermal, mechanical, and dynamic mechanical properties of these blends were investigated. It was found that the T_g of these blends decreased with increasing PEL content and increased with increasing draw ratio. The crystallinity of these blends increased with increasing draw ratio and PEL content. Storage modulus of these blends increased with increasing draw ratio and decreased with increasing temperature. The tensile strength of these blends increased with increasing draw ratio and PEL content.

Keywords : physical properties, polyester elastomer, poly(vinyl chloride), blends.

서 론

최근 우수한 기계적, 전기적 및 열적 특성을 가지는 새로운 고분자를 제조하는 방법으로는 합성에 의한 방법보다는 오히려 기존에 존재하는 두개

은 그 이상의 고분자를 블렌드하는 방법에 더 많은 흥미를 가지고 있다.^{1,2} 폴리염화비닐(PVC)은 내식성이 우수하고, 값이 싸며 좋은 물성을 가지고 있기 때문에 매우 많이 사용되고 있다. 그러나 PVC의 결점은 내충격성, 내열성, 내한성, 내오존성

에 약한 결점을 가지고 있다. 이러한 결점을 보완하기 위하여 PVC에 가소제나 고무계의 점탄성체를 첨가하는 방법이 일반적으로 널리 사용되고 있다. 그러나 최근에는 열가소성 탄성체 (TPE)를 첨가하여 개질하는 방법이 널리 연구되고 있다. TPE는 styrene block copolymer (SBC),³ thermoplastic olefinic elastomer (TPO),³ thermoplastic urethanic elastomer (TPU),^{3,4} thermoplastic vulcanizates (TPV),⁵ thermoplastic copolyester elastomer, thermoplastic polyamide elastomer 등 여러가지로 분류되고 있다.

열가소성 폴리에스테르 엘라스토머(PEL)는 결정화를 진행시키는 poly(buthylene terephthalate) (PBT)의 hard-세그먼트와 유리전이 거동과 관계 깊은 poly(tetramethylene ether) glycol terephthalate (PTMEGT)의 soft-세그먼트로 구성된 반결정성 고분자이다.⁶ 그러므로 PEL과 PVC 블렌드는 PEL의 soft-세그먼트가 상용화체의 역할을 대신하는 extended chain으로 작용하여 PVC와 물리적으로 결합되어 있다. 이 블렌드는 이러한 독특한 형태학적 특성에 기인하여 비록 고무상이 혼합된 블렌드이지만 결정성 수지의 물리적 가교와 더불어 우수한 기계적 물성을 가지게 되고, 압출성형이나 사출성형과 같은 열가소성 수지 가공 방법에 의해 가공이 가능하며, 또한 scrap을 재사용할 수도 있고 후경화가 필요없는 잇점이 있다.

종류가 다른 고분자 블렌드의 특성은 형태학적 특성에 많은 영향을 받는다고 알려져 있다.⁷⁻¹⁴ Baer는 기계적, 동역학적 특성이 제조방법에 상관없이 입자크기에 의존한다는 것을 알았다.⁹ 일반적으로 탄성을 가지는 입자들은 두가지의 역할을 한다. 즉, 그들은 초기 크레이즈 변형을 일으키는 힘의 집중점으로 작용하고, 가지화에 의해서 크레이즈 확장을 방지하는 크레이즈 방해점으로도 작용한다.^{10,11} Riew 등은 강인화 메카니즘이 입자크기와 분포와 밀접한 관계가 있는 것을 알았다.¹² Miller는 PP와 여러가지 분자량, 결정화, 점도를 가진 가교되지 않은 EPDM (ethylene propylene diene mono-

mer) 고무와의 블렌드에서 분포된 고무의 형태학과 함량사이의 관계를 확립하였다.^{13,14}

PVC의 저온취약성 및 충격강도의 향상과, PEL의 가공성 향상 및 가격 저하면에서 상업적 중요성 때문에, PEL과 hard PVC 블렌드에 관해 많은 연구가 진행되어 왔다.¹⁵⁻¹⁷ Nishi등은 PVC와 PEL 혼합물의 물리적 특성을 용융 블렌드와 용액 블렌드에 대해 각각 연구하고 열처리 전후의 물리적 변화를 비교 보고하였다.¹⁵ 또한 Nishi등은 낮은 충격강도를 가지는 PVC 매트릭스에 블록 공중합체인 PEL을 용융혼합시키면, 연속상인 PVC 위에 PEL이 입자상으로 분산되어, PVC의 저온취약성을 개선하고 외부응력이 가해질때 분산상의 입자위에 수 많은 크레이즈 혹은 shear band에 의해서, 에너지가 흡수되어 내충격성이 증가하게 됨을 보고하였다.¹⁷ 비닐기 비율에 대한 가소제의 함량이 일정하게 유지된 PVC계에 PEL(Hytrel)을 첨가하면 기계적 특성이 향상된다는 사실이 보고되어 있다.¹⁸

한편 Thomas등은 가소화된 PVC와 PEL 블렌드의 유변학적 거동, 마모 메카니즘 및 radiation 저항특성을 보고하였다.¹⁹⁻²¹ 즉, 이 블렌드는 높은 전단응력에서 PVC와 PEL의 중간정도 점도를 나타내고, PEL의 함량이 증가할 수록 점도는 증가하고, 다이 팽창은 감소함을 보였다. 이 블렌드의 동역학적 특성은 single T_g 의 존재로 두상간에는 상용성이 있고, PEL의 함량이 증가할 수록 T_g 는 감소하고 기계적 특성은 증가함을 보였다. 또한 이 블렌드의 형태학에서 PEL 상이 전 조성범위에서 연속상인 PVC 매트릭스 상에 domain으로 분산되어 상분리 현상을 보이고, PEL domain size는 PEL 함량이 증가할 수록 증가함을 보였다. 이것은 domain 들 사이의 확산과 재결합에 기인한다고 보고되어 있다.²²

지금까지 연구된 내용은 hard PVC와 PEL 블렌드의 물리적 특성에 관한 것이고, soft PVC와 PEL 블렌드와, 이 블렌드의 연신 필름의 물리적 특성을 체계적으로 연구한 내용은 지금까지 보고되어 있지 않다. 따라서 본 연구에서는 PEL과 soft

및 hard PVC를 용융 블렌드하여 그들의 물성을 기존의 연구결과와 비교하고, 또한 고상압출법²³⁻²⁶으로 연신시켜 얻은 필름의 물성에 대해 조사하고자 한다.

실 험

시료 및 기기. 본 실험에서 사용된 결정성 고분자는 (주)코오롱의 PEL(KP3340)과 비결정성 고분자로한 한양화학의 PVC(P-1000)를 사용하였다. 여기서 결정성 고분자인 PEL은 hard-세그먼트인 PBT와 soft-세그먼트인 PTMG로 구성되어 있다. 이들 수지의 특성을 Table 1에 나타내었다.

이들 수지를 진공건조기에서 건조시킨 후 사용하였으며, 두 고분자의 혼합에는 이축 압출기(twin screw extruder : Automatic JCM 32/36)를 사용하였다. 블렌드의 시편 제조에는 사출성형기(Engel ES-150)와 금형(ASTM D-638 dumbbell-IV)을 사용하였다. 필름 제조는 hot press 상에서 필름으로 한 후 얼음물에 급냉하여 만들고, 연신에는 모세관 레오메타(Instron, model 3211)를 사용하였다.

블렌드 시료제조. 두 고분자의 블렌드는 질소 분위기하에서 용융 블렌드하였다. 먼저 PVC, 가소제(DOP), 안정제(Ba, Zn, Cd)를 무게비로 정량한

다음 용융하여 PVC 혼합물을 제조하였고, PEL 수지는 진공 건조기를 사용하여 85-90℃에서 6시간 동안 건조한 후, 이들 PVC와 PEL의 무게비를 100/0, 70/30, 50/50, 30/70, 0/100 으로 이축 압출기를 사용하여 Table 2와 같은 혼련 조건하에서 용융 혼합한 후 얼음물로 급냉하여 펠렛화하였다.

시편제작. 이 연구에는 사출성형시편과 연신 필름의 두 종류 시편을 만들어 사용하였다. 사출성형 시편 제조에는 Table 2와 같은 방법으로 제조한 블렌드를 진공건조기에서 85-90℃에서 6시간 동안 건조하고, 사출 성형기(Engel ES-150)를 사용하여 Table 3에서와 같은 조건하에서 사출성형하여 인장강도 및 신도용 시편을 제작하였다. 이때 금형은 ASTM D-638 dumbbell-IV 금형 규격을 사용하였고 금형온도는 30℃로 하였다. 연신 필름 제조에는 먼저 데시케이터 안에 보관된 시료의 수분을 완전히 제거하기 위하여 85-90℃에서 6시간 동안 진공 건조기에서 건조하고, 175℃ hot press 상에서 3분 동안 가압 용융한 후 즉시 얼음물에 급냉하여 열이력을 제거하였다. 그리고 균일한 실험 조건으로 하기 위하여 일정한 두께(0.2mm)의 필름을 제조하였다. 제조된 필름은 비닐봉지로 밀봉하여 실리카겔이 채워진 데시케이터 안에 보관하여 사용하였다. 재 사용시에는 85-90℃에서 6시간 동

Table 1. Physical Properties of Polyester Elastomer and Poly(vinyl chloride)

Chemical Name	Polyester Elastomer	Poly(vinyl chloride)
Structure	$\begin{array}{c} \text{--C--} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{--} \text{C}_6\text{H}_4 \text{--} \begin{array}{c} \text{--C--} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{--CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O--}$ $\begin{array}{c} \text{--C--} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{--} \text{C}_6\text{H}_4 \text{--} \begin{array}{c} \text{--C--} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array} \text{--} [\text{--CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O--}]_n \text{--}$	$\begin{array}{c} [-\text{CH}_2-\text{CH}-]_n \\ \\ \text{Cl} \end{array}$
Molecular Weight	$\overline{M}_w$: 80,000 $\overline{M}_n$: 38,000 $\overline{M}_z$: 129,000	$\overline{M}_n$: 62,000
T_m (℃)	170℃	-----
T_g (℃)	-40℃	87℃
Produce Inc.	Kolon Ind. Inc.	Hanyang Chem. Co.

Table 2. Compounding Conditions of PEL/PVC Blends

Temperature	1st heater	120°C
	2nd heater	140°C
	3rd heater	190°C
	4th heater	170°C
	5th heater	175°C
	Die	175°C
	Melt	175°C
rpm	Screw	250/min

Table 3. Injection Molding Conditions of PEL/PVC Blends

Temperature	1st heater	140°C
	2nd heater	180°C
	3rd heater	175°C
	Mold	30°C
Time	Injection	2.0sec
	Holding	2.0sec
	Cooling	40sec

안 진공 건조기에서 건조시켜 사용하였다. 블렌드 필름의 연신에는 모세관 레오메타(Instron, model 3211)를 사용하였고, 연신 온도는 50°C로 하였다. 필름의 연신에는 고상압출법²³⁻²⁶을 사용하였고, 연신비는 다이의 입구와 출구사이의 단면적비로 구하였다.

물성 측정.

열적 특성 : 열분석 기기는 컴퓨터가 부착된 differential scanning calorimetry (Perkin Elmer DSC-7)를 사용하여 질소 기류하에서 측정하였다. 측정시 온도보정에는 나프탈렌과 인디움을 사용하였고, 승온속도는 20°C/min로 하였다. 사출성형한 시료 및 미연신 필름의 용점과 유리전이 온도는 시료를 용점 이상의 온도까지 승온하여, 그 온도에서 5분간 유지한 후 액체질소로 급냉시켜 열이력을 제거시킨 다음, second heating run(승온속도 20°C/min)에서 측정하였다. 연신시킨 필름의 용점, 융해열은 first heating run에서 승온속도 20°C/min로 측정하였다.

결정성 : 사출성형 시료 및 필름의 배향도와 결정성을 조사하기 위하여 X선 회절장치(Rigaku

model Reigertlex III b)를 사용하여 광각 X선 회절강도를 얻었다. Scattering pattern 은 D.S 1⁰, R.S 2⁰, S.S 2⁰의 slit 조건으로 하였고, scan speed는 2 deg/min로 하였다. 광원은 Ni에 의해 제거된 50 kv와 180 mA에서 발생시킨 CuK α 선을 사용하였고 파장은 1.5406 Å이었다.

복굴절 특성 : 복굴절은 Zeiss사의 편광 현미경을 사용하였으며, 광원은 할로젠 램프인 파장 560 nm의 백색광을 사용하였다. 연신 필름의 배향도를 알아보기 위한 총복굴절(Δn_T)은 (1)식에 의해 구하였다.

$$\Delta n_T = \frac{R}{T} = \frac{F_\lambda}{t} \quad (1)$$

여기서 λ 는 파장(nm), R 은 retardation, F_λ 는 특정파장 λ 에서의 retardation, t 는 시료의 두께(nm)이다.

동역학적 특성 : Dynamic storage modulus, dynamic loss modulus 그리고 $\tan \delta$ 등의 동역학적 특성은 Rheovibron viscoelastomer(model DDV-II-EP)를 사용하여 질소기류하에서 측정하였다. 사출성형한 시료의 동역학적 측정에는 주파수는 110 Hz, 승온속도는 3°C/min, 측정온도 범위는 -100°C에서 100°C까지 하였다. 연신 필름의 동역학적 측정에는 주파수 110 Hz, 승온속도 3°C/min이었으며, 측정온도 범위는 -150°C에서 250°C의 조건하에서 수행하였다.

기계적 특성 : 사출성형한 시료의 기계적 특성 측정에는 인장시험기(Instron, model 1123)를 사용하여 최초시료의 길이는 2.54 cm, 상온에서 cross-head speed를 20 cm/min로 하였다. 연신한 필름의 기계적 특성측정은 인장시험기(Instron, model 1130)를 사용하여 최초시료의 길이는 2 cm, 상온에서 crosshead speed를 20 cm/min로 하였다. 사출성형시편, 미연신 및 연신 필름시료의 인장강도와 신도는 응력-변형곡선으로 부터 구하였다. 미연신 및 연신 필름시료의 인장탄성율은 변형이 0.1% 미만의 응력-변형곡선의 기울기로 부터 구하였다.

결과 및 고찰

사출성형한 시료는 soft 및 hard PVC를 사용한 블렌드 두종류에 대해, 연신한 필름의 시료는 soft PVC만 사용한 블렌드 한종류에 대해서만 측정하고 고찰을 하였다.

열적 특성. Fig. 1은 조성비에 따른 PEL/PVC 블렌드 사출시편의 용해열을 나타낸 것이다. 순수 PEL의 경우 용해열은 22 J/g 이지만, PVC가 첨가됨에 따라 용해열은 감소하여 PEL 함량이 30 wt% 이하에서 급격히 낮아짐을 알 수 있다. 이것은 PEL 함량 30 wt% 이하부터 상대적으로 함량이 많은 PVC의 무정형 사슬들이 PEL의 결정화 거동에 큰 영향을 준다는 것을 암시한다. 결과적으로 무정형 성분이 많을 수록 결정성 고분자의 domain은 결정화를 위한 최소 임계핵 크기보다 더 작게 되므로 결정화에 방해받음 용해열이 감소하는 것으로 생각된다. 이것은 PVC의 희석효과에 의해 PEL의 결정화가 감소하는 것에 기인된다는 것을 의미한다. 또한 PEL 함량이 증가함에 따라 soft PVC 블렌드의 용해열이 hard PVC 블렌드의 용해열보다 높게 나타났다. 이것은 soft PVC 블렌

드가 hard PVC 블렌드보다 가소제의 함량이 높기 때문에 즉, 가소제에 의한 PEL chain의 mobility가 증가되어 PEL 결정 형성이 용이하기 때문인 것으로 생각된다. 이것은 PVC 100%인 경우는 가소제의 희석효과에 의해 용해열이 낮아지지만, PEL/PVC 블렌드의 경우 가소제에 의한 chain mobility 증가로 PEL의 결정화가 증가된다는 것을 의미한다. 용해열 ΔH_f 는 (2)식으로 부터 구하였다.

$$\Delta H_f = A_p / m \quad (60 \text{ BE } \Delta q_s) \quad (2)$$

여기서 A_p : 흡열곡선 면적(cm^2)

m : sample 무게(mg)

B : X축 단위(min/cm)

E : DSC 보정계수(0.2 mw/mv)

Δq_s : Y축 단위(mv/cm)

Fig. 2는 PEL/PVC 블렌드의 연신 필름에 있어 PEL 함량과 연신비에 따른 용해열을 나타낸 것이다. 연신 필름의 용해열은 연신비가 증가할 수록 증가하였고, 미연신 필름보다는 30%의 증가를 보였다. 이 사실로 보아 연신 후 chain 들의 배열이 더욱 조밀해지고 배향이 증가하여 결정화도가 증가

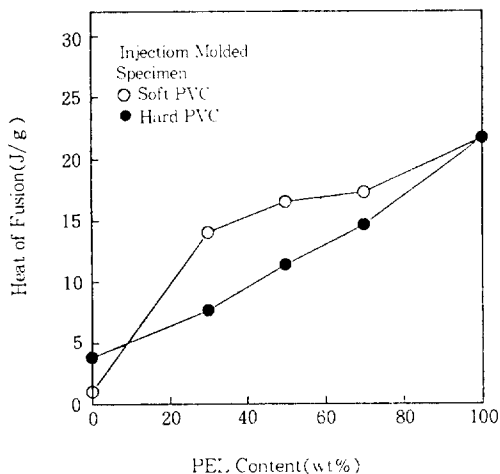


Fig. 1. Heat of fusion vs. PEL content for injection molded PEL/soft PVC blends(○) and PEL/hard PVC blends(●).

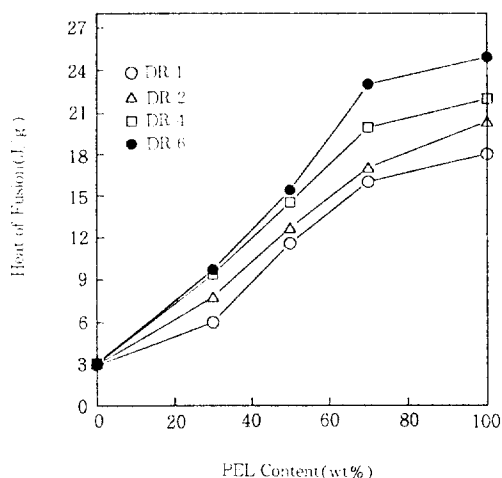


Fig. 2. Heat of fusion vs. PEL content for PEL/soft PVC blend films at different draw ratio.

하였음을 알 수 있다. PEL의 함량 70 wt% 이상에서 용해열이 더욱 증가함을 보이는데, 여기서는 PVC 함량이 PEL 함량에 비해 상대적으로 적기 때문에, 전체적으로 PEL 조성의 지배적인 영향을 받기 때문인 것이다.

Fig. 3은 PEL 함량에 따른 PEL/PVC 블렌드의 미연신 필름의 유리전이온도를 나타낸 것이다. PEL/PVC 블렌드의 미연신 필름의 유리전이온도는 PEL 함량의 증가와 더불어 감소함을 보이고 있다. 또한 single T_g 를 보이고 있다. 이것은 PVC와 PEL의 상용성에 기인하는 것으로 생각된다.

결정성(Crystallinity). 고분자물질의 배향도는 기계적 성질에 큰 영향을 미치기 때문에 플라스틱 공업에서 대단히 중요하다.

Fig. 4는 PEL/PVC 50/50 블렌드의 연신 필름의 연신비에 따른 광각 X-ray diffractogram을 나타낸 것이다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 연신비가 증가할 수록 더욱 sharp하고 좁은 피크가 나타나는 것을 알 수 있다. 이것은 연신에 의해 chain들의 배열이 더욱 조밀해지고 배향이 증가하기 때문이다.

Fig. 5는 순수 PEL 필름 및 PEL/soft PVC 50/50 블렌드 필름의 연신비에 따른 결정성을 조사하기 위하여 X-선 회절장치를 사용하여 광각

X-선 회절강도의 값으로부터 구한 연신비에 따른 결정화도를 나타낸 것이다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 결정성 PEL 필름의 결정화도가 PEL/PVC 50/50 블렌드 필름의 것보다 높게 나타났으며, 연신비가 증가할 수록 결정화도가 점진적으로 증가함을 보였다. 이것은 앞에서 설명한 바와 같이 연신

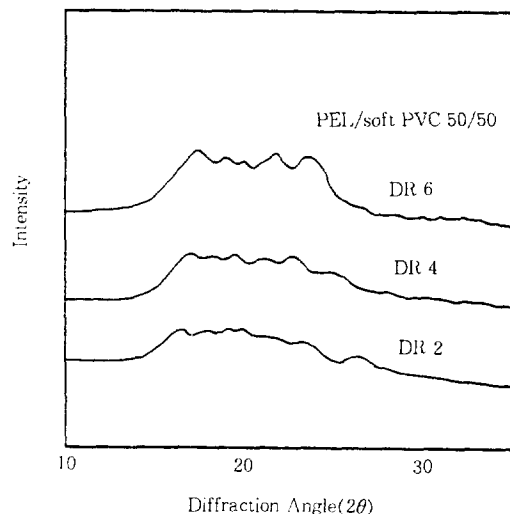


Fig. 4. Wide angle X-ray diffractograms of PEL/soft PVC 50/50 blend films vs. draw ratio.

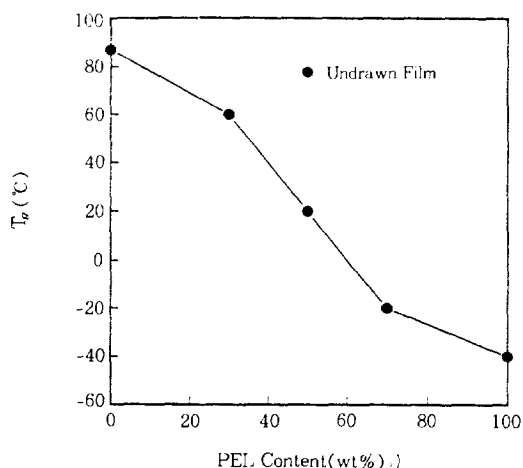


Fig. 3. Glass transition temperature vs. PEL content for undrawn film of PEL/PVC blend.

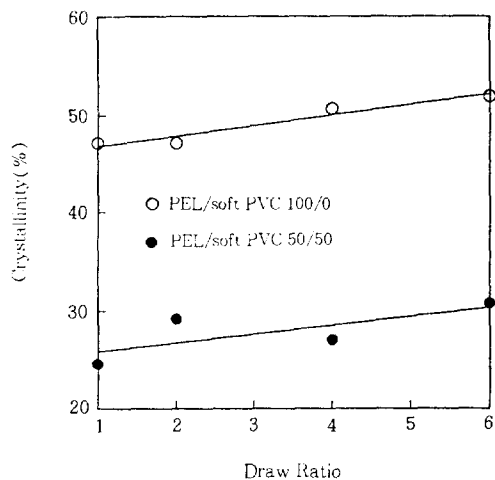


Fig. 5. Crystallinity vs. draw ratio for PEL(○) and PEL/soft PVC 50/50 blend films(●) by X-ray diffraction method.

비가 증가할 수록 고배향에 의한 블렌드의 결정화도가 증가하기 때문이다.

복굴절 특성. 고분자의 광학적 성질은 매우 중요하다. 그 중에서 복굴절은 분자배향도와 밀접한 관계가 있다. 고분자의 배향 효과를 조사하기 위해서 복굴절을 측정하는 것은 연신효과와 평가 수단으로 유용하며 특히 필름의 분자배향도는 역학적 성질에 많은 영향을 미친다.

Fig. 6은 PEL/soft PVC 블렌드 연신 필름의 조성비와 연신비에 따른 복굴절을 나타낸 것이다. 복굴절은 연신비가 증가함에 따라 증가하였으나, PVC 함량이 증가할 수록 감소함을 나타내고 있다. 이는 연신에 따른 배향도 증가와 무정형 성분인 PVC의 회석효과에 의한 블렌드의 결정화도가 감소하기 때문으로 생각된다.

동역학적 특성. PEL/hard PVC 블렌드의 저장탄성율은 PEL/soft PVC 블렌드의 저장탄성율보다 고온쪽으로 이동하고 broad 해지는 것을 관찰할 수 있고, 가소제의 양이 증가하면 유리전이 온도는 저온쪽으로 이동한다고 보고되어 있다.^{15, 16}

Fig. 7은 PEL 연신필름의 저장탄성율을 나타낸 것인데 저장탄성율은 연신비가 증가할 수록 결정화도의 증가로 인하여 증가하였고, 미연신 시료에서 나타난 β relaxation 은 거의 나타나지 않았다. 이는 연신으로 인한 결정화도의 증가로 PEL의 에스 테르기에서의 가지 사슬운동이 결정부의 구조적 구속을 받기 때문이다. 그리고 α -피이크보다 고온쪽에 α_c -피이크가 약하게 나타남을 관찰할 수 있는데, 이것은 연신으로 인한 결정화도의 증가로 HDPE, iPP와 같은 고결정성 고분자에서 볼 수 있는 α_c -피이크가 여기서도 나타남을 관찰할 수 있다. 이런 α_c -피이크가 나타나는 이유를 결정상 안에서의 분자운동의 relaxation에 기인한다고 보고하고 있다.²⁷ 이 α_c -피이크는 연신한 필름의 $\tan \delta$ 곡선에서 더욱 뚜렷이 나타났다.

Fig. 8은 PEL/soft PVC 50/50 블렌드 연신 필름의 연신비에 따른 저장탄성율을 나타낸 것이다. 여기에 나타난 바와 같이 연신비가 증가할 수록 저

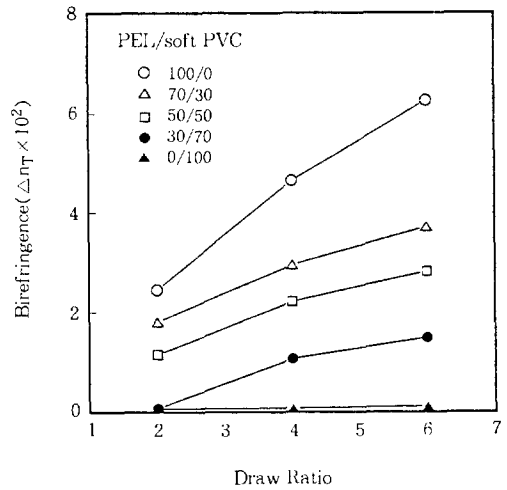


Fig. 6. Birefringence vs. draw ratio for drawn PEL/soft PVC blend films at different composition.

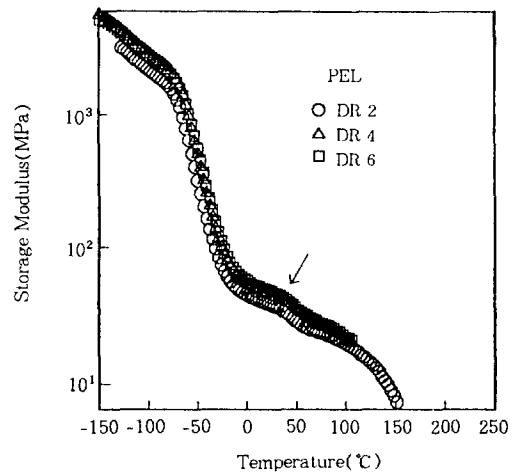


Fig. 7. Storage modulus(E') vs. temperature for PEL films drawn at different draw ratio. Arrow indicates α_c .

장탄성율이 증가하였으며 고온쪽으로 이동하였다. 그러나 증가폭은 순수 PEL의 그것 보다는 다소 감소하였다. 이것은 PVC의 무정형 성분이 50% 부가됨으로써 micro-Brown 운동으로 인한 분자 사슬들의 확산이 순수 PEL의 것보다는 더욱 용이하기 때문이다. 마찬가지로 미연신에서 나타난 β relaxation은 나타나지 않았고, PEL에서 나타난

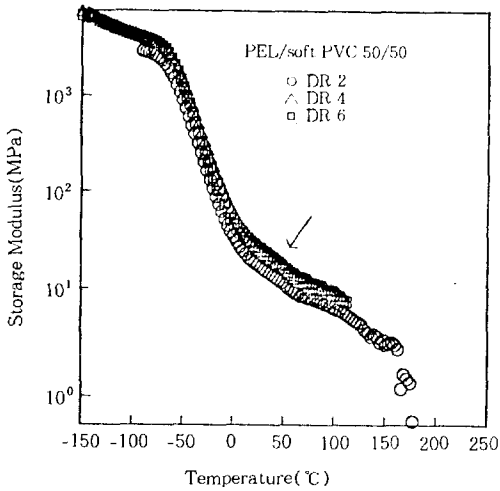


Fig. 8. Storage modulus(E') vs. temperature for PEL/soft PVC 50/50 blend film drawn at different draw ratio. Arrow indicates α_c .

α_c -피이크도 뚜렷하지 않음을 알 수 있다.

Fig. 9는 사출성형한 PEL/soft PVC 블렌드의 $\tan \delta$ 를 블렌드 조성에 따라 나타낸 것이다. 여기서 PEL은 -40°C 에서 1차전이이 일어나고 이 전이는 무정형 soft-세그먼트의 유리전이에 기인한다. PEL/PVC 블렌드 곡선의 $\tan \delta$ 의 최고치는 PVC 함량이 30 wt%까지는 감소하지만, 30 wt% 이상에서는 증가하였다. 또한 $\tan \delta$ 의 최고치는 PVC 함량이 증가할 수록 고온쪽으로 이동하였다. 이것은 T_g 가 높은 무정형 고분자인 PVC가 증가할 수록 α -relaxation 온도가 고온쪽으로 이동하는데, 이 결과는 Thomas가 보고한 내용과 일치하고 있다.²¹ PEL/PVC 블렌드에서 하나의 주 전이가 일어나는 것은 두상 간에는 최소한의 상용성을 가지기 때문이며, 블렌드의 α -relaxation 온도는 PEL 함량이 증가할 수록 저온쪽으로 이동함을 알 수 있다.

Fig. 10은 PEL 연신 필름의 $\tan \delta$ 를 연신비에 따라 나타낸 것이다. 연신비가 증가할 수록 $\tan \delta$ 곡선의 α -relaxation 피이크 크기는 감소하고 고온 쪽으로 이동하는 경향을 보인다. 연신비와 더불어 $\tan \delta$ 값의 최대치가 작아지고, 고온쪽으로 이동하

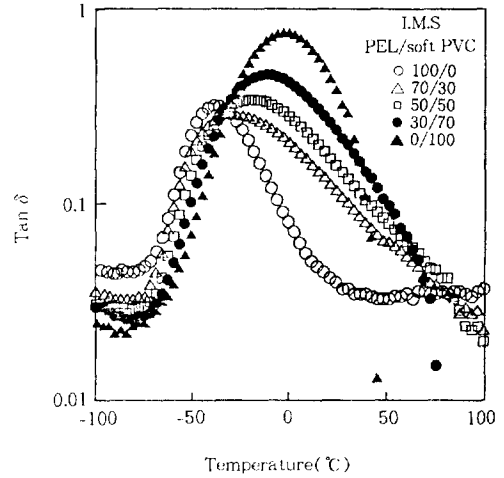


Fig. 9. $\tan \delta$ vs. temperature for injection molded specimen of PEL/soft PVC blends at different composition.

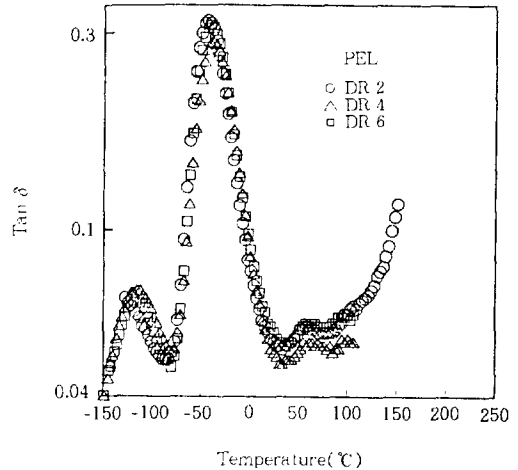


Fig. 10. $\tan \delta$ vs. temperature for PEL films drawn at different draw ratio.

는 것은 soft-세그먼트의 무정형 성분이 배향으로 인하여, 계의 전체 자유체적이 줄고 배향에 의한 결정화도의 증가에 의해 chain mobility가 감소하기 때문이다. β -relaxation 피이크도 PEL 연신 필름에서 연신비가 증가할 수록 증가함을 보이고 있다. 이것은 연신으로 인하여 결정화도가 증가하여 결정상안의 에스테르기의 측쇄운동을 구속하기 때

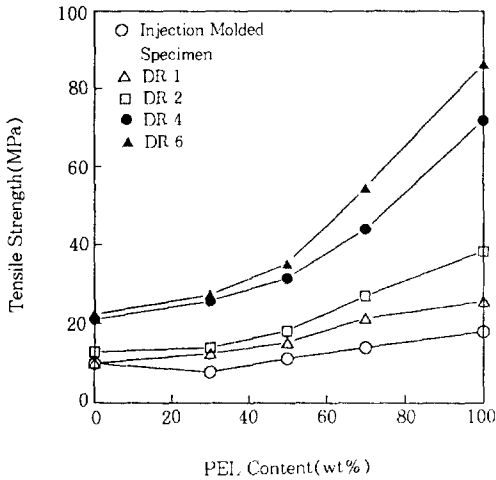


Fig. 11. Tensile strength vs. PEL content for injection molded specimen(○) and drawn films of PEL/soft PVC blend at different draw ratio: DR 1(△), DR 2(□), DR 4(●), DR 6(▲).

문이다. 그리고 미연신 필름에서 볼 수 없었던 α -피이크가 뚜렷하게 나타나는데 이것은 연신으로 인한 결정화도의 증가에 기인한 것이다.

기계적 특성. Fig. 11은 PEL 함량과 연신비에 따른 PEL/PVC 블렌드의 사출시편 및 연신 필름의 인장강도를 비교하여 나타낸 것이다. 여기에서 나타난 바와 같이 PEL/PVC 블렌드의 사출시편 및 연신 필름의 인장강도는 두 경우 모두 PEL 함량 증가와 더불어 증가하였다. 또한 PEL/PVC 블렌드의 연신 필름의 인장강도는 연신비의 증가와 더불어 증가함을 알 수 있다. 특히 PEL 함량 70 wt% 이상에서 급격한 인장강도의 증가를 나타내고 연신비 6인 경우 PEL의 인장강도가 최고값인 86 MPa로 나타났으며, 이것은 Thomas가 보고한 PEL 100 wt%의 인장강도 18 MPa²¹ 보다 4배이상 증가한 값이며 이것은 고배향에 의한 블렌드의 결정화도 증가에 기인된 것이다.

Fig. 12는 PEL 함량과 연신비에 따른 PEL/PVC 블렌드 사출시편 및 연신 필름의 파단신장율을 나타내었다. 여기에서 나타난 바와 같이 PEL/PVC 블렌드의 사출시편 및 연신 필름의 파단신장율은 두 경우 모두 PEL 함량 증가와 더불어 증가

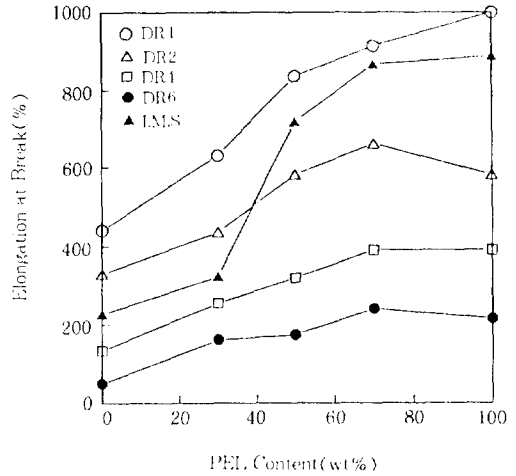


Fig. 12. Elongation at break vs. PEL content for injection molded specimen(▲) and drawn films of PEL/soft PVC blends at different draw ratio: DR 1(○), DR 2(△), DR 4(□), DR 6(●).

하였다. 이것은 PEL의 soft-세그먼트의 신율에 기인되는 것으로 생각된다. 또한 PEL/PVC 블렌드의 연신 필름의 파단신장율은 연신비 증가와 더불어 감소함을 보이고 있는데 이것은 고배향에 의한 블렌드의 결정화도 증가에 기인된 것이다.

결론

이상의 결과로 부터 PEL/soft PVC 블렌드에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 열적특성에서 PEL/PVC 블렌드의 용해열은 PEL 함량과 연신비 증가에 따라 증가하였다. 유리전이 온도는 PEL 함량의 증가와 더불어 감소하였으며, 반면 연신비 증가와 더불어 증가하였다. 또한 single T_g 를 나타내었으며 이것은 PEL과 PVC 간에 상용성이 있음을 의미한다.

2. 광각 X-ray 회절법에 의한 PEL/PVC 블렌드의 배향도와 결정화도는 연신비와 PEL 함량 증가와 더불어 증가하였다.

3. 동역학적 특성에서 PEL/PVC 블렌드의 저장탄성율은 연신비 증가와 더불어 증가하였고, 반면 온도 증가와 더불어 감소하였다.

4. 기계적특성에서 PEL/PVC 블렌드의 인장강도는 PEL 함량과 연신비 증가와 더불어 증가하였다. 연신비 6까지 연신한 PEL 100 wt%의 인장강도는 86 MPa로 나타났으며, 이것은 사출시편과 미연신 필름의 경우보다 4배 이상 높은 값이며, 기존의 보고치보다도 4배 이상 높은 값이다.

참 고 문 헌

1. J. Noolandi, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 70 (1984).
2. A. Blaga, D. Feldman, and D. Banu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 3421 (1984).
3. D. S. Hur, *J. Korea Inst. Rubber.*, **24**, 26 (1989).
4. S. H. Lee, *Lucky Polymer Technology*, **10**, 71 (1989).
5. T. Inoue, F. Snomura, T. Ougizawa, and K. Miyasaka, *Rubber Chem. Technol.*, **58**, 873 (1985).
6. R. J. Cella, *J. Polym. Sci.*, **C42**, 727 (1973).
7. S. Danesi and R. S. Porter, *Polymer*, **19**, 448 (1978).
8. K. C. Dao, *Polymer*, **25**, 1527 (1984).
9. M. Baer, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1109 (1972).
10. C. G. Bragaw, "Advances in Chemistry", Ser. 99, 86, Am. Chem. Soc., Washington, DC, 1971.
11. W. M. Speri and G. R. Patrick, *Polym. Eng. Sci.*, **15**, 668 (1975).
12. C. K. Riew, E. H. Rowe, and A. R. Siebert, "Advances in Chemistry", Ser.154, Am.Chem. Soc., Washington, DC, 1976.
13. S. Miller, TIS Report 79MAL005, General Electric Company, Louisville, KY, 1978.
14. S. Miller, *Proceedings Int. Conf. Toughening of Plastics*, Paper 8, Plastics and Rubber Institute, London, 1978.
15. T. Nishi, T. K. Kwei, and T. T. Wang, *J. Appl. Phys.*, **46**, 4157 (1975).
16. D. J. Hourston and I. D. Hughes, *Rubber Conf.*, **1**, 13 (1977).
17. T. Nishi and T. K. Kwei, *J. Appl. Polym. Sci.*, **20**, 1331 (1976).
18. Hytrel Bulletin 1-25, Blends of Hytrel Polyester Elastomer with PVC, E. I. du Pont de Nemours and Company, Delaware, 1976.
19. S. Thomas, B. Kuriakose, B. R. Gupta, and S. K. De, *Plast. Rubber Process Application*, **6**, 85 (1986).
20. S. Thomas, B. R. Gupta, and S. K. De, *Radiat. Phys. and Chem.*, **28**, 283 (1986).
21. S. Thomas, B. R. Gupta, and S. K. De, *J. Vinyl Tech.*, **9**, 77 (1987).
22. S. Thomas, B. R. Gupta, and S. K. De, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 2053 (1987).
23. M. M. Coleman, J. Zarian, D. F. Varnell, and P. C. Painter, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **15**, 745 (1977).
24. M. M. Coleman and D. F. Varnell, *Macromolecules*, **13**, 1403 (1980).
25. W. T. Mead, C. R. Desper, and R. S. Porter, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 859 (1979).
26. J. H. Southern and R. S. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2305 (1970).
27. M. Takayanagi, "Viscoelastic Properties of Crystalline Polymers", Mem. of the Fac. of Eng., Kyushu University, **23**, 1 (1963).