

폴리카프로락톤 (PCL)/폴리염화비닐 (PVC) 블렌드의 기계적 성질 및 반가소화 현상

김옥수 · 김일형 · 강선철* · 森哲夫** · 津田祐輔** · 하기룡†

계명대학교 화학공학과, *대구대학교 생물공학과, **國立久留米工業高等專門學校 生物應用化學科
(2001년 4월 27일 접수)

Mechanical Properties and Antiplasticization Phenomena of Poly(ϵ -caprolactone)(PCL)/Poly(vinyl chloride)(PVC) Blends

Wook-Soo Kim, Il Hyoung Kim, Sun Chul Kang*, Tetsuo Mori**, Yusuke Tsuda**, and Ki Ryong Ha†

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

*Department of Biotechnology, Taegu University, Kyungbook 712-714, Korea

**Department of Biochemistry & Applied Chemistry, Kurume National College of Technology,
Kurume 830-8555, Japan

†e-mail : ryongi@kmu.ac.kr

(Received April 27, 2001)

요약: 폴리카프로락톤 (PCL)/폴리염화비닐 (PVC) 블렌드 시스템에서 PCL 조성 5~23%에 대한 상용성, 기계적 성질과 분자간의 상호작용에 대하여 연구하였다. 유리전이온도 (T_g) 거동을 토대로 용융 혼합된 블렌드의 상용성을 측정된 결과 분자 수준으로 혼합되었다는 것을 관찰하였으며, PCL의 함량이 증가함에 따라 블렌드의 T_g 는 낮은 온도 쪽으로 이동하였다. 또한 PCL/PVC 블렌드에 대하여 Fox식을 이용하여 예측한 T_g 값과 실험에서 측정된 T_g 값은 잘 일치하였다. 따라서 PCL/PVC 블렌드 시스템은 PCL 함량이 5~23%에서 무정형 고분자임을 나타낸다. 또한 분자간의 상호작용이 기계적 물성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 인장 강도, 탄성률 및 항복 강도와 같은 기계적 물성을 측정하여 관찰하였다. 그 결과 탄성률과 항복 강도 값은 PCL 함량이 약 5%에서, 인장 강도 값은 PCL 함량이 11%에서 최대값을 나타내었다. 그리고 PCL 함량 13% 이상까지는 인장 강도 값이 순수 PVC보다 높았으며, 신장률은 낮은 값을 나타내었다. 결과적으로 PCL/PVC 블렌드 시스템은 PCL 함량이 약 13%까지 T_g 값은 내려가고, 인장 강도는 증가하면서 신장률은 감소하는 반가소화 현상을 나타내었다.

ABSTRACT: The miscibility, molecular interaction and tensile properties of the blends of poly (ϵ -caprolactone) (PCL) with poly(vinyl chloride) (PVC) have been studied. The measured glass transition temperature values of PCL/PVC blends were found to be well fitted by Fox equation. We found that PCL/PVC blends are amorphous up to 23% PCL content. The blends showed the highest Young's modulus and yield strength at 5% PCL content and the highest tensile strength at 11% PCL content. The blends with low contents of PCL (up to 13%) show increased tensile strength and decreased elongation of PCL/PVC blends. Consequently, the antiplasticization phenomenon is observed in the PCL/PVC blends.

Keywords: poly(ϵ -caprolactone), poly(vinyl chloride), antiplasticization, tensile properties, FTIR.

서 론

고분자 블렌드는 경제적으로 새로운 고분자 물질을 제조하는데 아주 중요한 방법으로 간주되고 있다. 또한 고분자 블렌드는 첨가물의 조성, 분자량, 형태학, 상용성 등과 같은 여러 가지 요인에 따라 물성이 변화한다. 따라서 고분자 블렌드의 상용성에 대한 연구 및 최종 생성물의 기계적 물성과 물리적 특성을 제어할 수 있는 규칙을 찾으려는 노력이 활발히 행하여지고 있다.

많은 고분자들 중에 저렴하고 기계적 물성이 우수한 PVC를¹ 다른 고분자와 블렌드하기 위하여 PVC와 상용성이 좋은 고분자를 찾으려는 연구가 많이 행하여지고 있다.^{2,3} 그 중에서 우리는 PVC와 생분해성이 우수한 고분자로 알려져 있는 PCL과의⁴ 블렌드에 대하여 연구하였다. PCL/PVC 블렌드 계에서 PCL 함량 10%에서 90%까지 오직 하나의 유리전이온도(T_g)가 나타나며, 전체 조성의 범위에서 상용성이 아주 우수한 것으로 보고되어 있다.⁵⁻⁷ PCL/PVC 블렌드처럼 상용성이 우수한 PCL과 PVC의 분자간의 상호작용에 대한 연구는 적외선분광기(Fourier transform infrared spectrometer : FTIR)가 널리 사용되고 있다.⁸ FTIR 분석법은 분자간의 상호작용에 관여하는 기능기들의 스펙트럼 피크의 위치 이동, 폭변화 및 상대적인 피크 높이 변화 등을 관찰함으로써 고분자들의 상용성에 대한 유용한 정보를 얻을 수 있다. 이러한 고분자들 사이의 상호작용은 형태학, 상용성, 기계적 물성 등 여러 가지 성질의 변화에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

고분자에 첨가물을 첨가함에 따른 기계적 물성의 변화 중 반가소화 효과는 고분자에 저분자 물질인 가소제 및 회석제를 소량 첨가시 나타나는 현상으로 오직 T_g 아래에서만 관찰되어지고 기계적 강도인 탄성률, 인장 강도는 증가하고 충격 강도와 신장률은 감소하는 것으로 알려져 있다.^{9,10} 일반 가소제의 경우 약 20% 함량까지가 반가소화 영역이며, 가소제의 함량이 증가함에 따라 인장 탄성률과 인장 강도는 증가하고 충격 강도와 신장률은 감소하게 된다.

반가소화 현상의 연구에 있어서 고분자와 가소제 역할을 하는 올리고머 사이의 연구는 많이 발표되어 있으나 고분자-고분자 사이의 반가소화 연구는 현재

까지 미미한 실정이다. 특히, PCL/PVC 블렌드의 열적 거동 및 상용성에 대한 연구와⁵⁻⁷ 낮은 분자량의 PCL을 사용한 PCL/PVC 블렌드의 점탄성 거동에 따른 반가소화 현상에 대한 연구는 보고되어¹¹ 있지만 낮은 PCL 함량의 PCL/PVC 블렌드의 열적 거동 및 기계적 성질에 대한 반가소화 효과 연구는 아직까지 보고된 바가 없다. PCL/PVC 블렌드의 반가소화 현상에 대한 연구는 상업적으로 유용한 물성을 지니는 30%이하의 PCL 함량에 대한 최종생산물의 기계적 물성을 제어하기 위하여 아주 중요한 인자이다.

따라서 본 연구에서는 PCL의 함량이 낮은 PCL/PVC 블렌드에 대하여 PCL 함량의 변화에 따른 열적 거동과 PCL과 PVC 분자간의 상호작용에 따른 상용성을 연구하였다. 또한 블렌드 조성에 따른 기계적 성질을 측정하여 PCL/PVC 블렌드 시스템의 반가소화 효과를 연구하고, 차후 PCL의 생분해성을 이용한 PCL/PVC 블렌드의 생분해성 효과를 연구하는데 있어서 기초 자료로 활용하고자 하였다.

실 험

재 료. PVC (한화종합화학(주), P-800, $M_w=50000$) 및 PCL (Union Carbide Co., P-787, $M_w=80000$)은 상온에서 진공오븐으로 24시간 건조시켜 사용하였다. PVC의 열안정제는 송원산업(주)의 액상인 Sn계열의 것을 사용하였고, 활제는 덕산약품(주)의 스테아릭산을 사용하였다.

블렌드. PCL/PVC 블렌드는 무게비로 0/100, 5/95, 9/91, 13/87, 16/84, 23/77, 100/0%로 two roll mill (효산기계)을 사용하여 블렌드하였다. PVC 분말은 블렌드 전에 0.4%의 활제와 2.5%의 열안정제를 PVC 입자에 충분히 흡수될 수 있도록 3시간 동안 폴리에틸렌 팩에서 미리 혼합하였으며, PCL은 블렌드 전에 PVC 분말과 함께 혼합하여 블렌드하였다. PCL의 함량에 따라 two roll mill의 온도는 115~120 °C로 변화시켰으며, 초기에는 물의 속도를 700 rpm으로 하여 수지온도를 높여서 용융시켰으며, 마지막에는 900 rpm으로 혼합하였다. 700 rpm일때의 물 표면온도는 150 °C이고, 900 rpm에 도달하면 180 °C정도의 표면온도를 나타내었다. 블렌드시 PVC의 열분해를 최소화하기 위하여 전체

혼합시간은 15분을 초과하지 않았다. 블렌드된 PCL/PVC는 분쇄기 (대흥기계공업(주))를 사용하여 입경 2 mm 크기의 펠렛으로 제조하였다.

필름 제조. PVC와 PCL 입자사이의 상호작용, 열적 거동 및 기계적 성질을 측정하기 위하여 시료는 전기 가열식 압축성형기 (Carver, Inc.)를 사용하여 각각 두께가 ~20 μm (FTIR 측정용), ~140 μm (시차 주사 열 분석 측정용)와 ~500 μm (기계적 성질 측정용)로 필름을 제조하였다. 압축성형기의 최고 압력은 11 ton이며, 금형의 크기는 15×15 cm인 것을 사용하였다. 필름 성형시 온도는 PCL 함량에 따라 상판과 하판 온도를 90~175 $^{\circ}\text{C}$ 로 변화시키면서 제조하였으며, 온도가 성형온도에 도달한 후 5분간 더 예열한 후 압력을 10~11 ton으로 하여 가압과 감압을 반복하였으며, 기계적 물성 측정시 오차를 줄이기 위하여 서서히 냉각하여 급냉에 의한 뒤틀림 현상을 방지하였다.

시차 주사 열 분석. PCL/PVC 블렌드들의 T_g 를 측정하기 위해서 시차 주사 열량계 (TA Instruments, MDSC 2920)를 사용하였으며, 질소 기류하에서 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 승온시켰다. 시료는 필름으로 제조하여 24시간 진공오븐에서 말린 후 ~10 mg을 알루미늄 팬에 넣어 측정하였으며, 온도 범위는 1st-run은 상온→150 $^{\circ}\text{C}$, 냉각, 2nd-run은 -100→150 $^{\circ}\text{C}$ 로 하였다. T_g 값은 2nd-run에서의 측정값으로 열적 거동을 조사하였다.

적외선분광기 분석. FTIR 분광기 분석은 적외선이 투과되는 필름의 위치를 고정하기 위하여 일정한 틀에 15×15 mm로 절단된 필름을 고정하여 실온에서 측정하였다. FTIR은 Jasco사의 FTIR-620을 사용하였으며, DTGS (deuterated triglycine sulfate) 검출기를 사용하였다. 그리고 측정범위는 4000~400 cm^{-1} 에서 스펙트럼을 얻었고, 해상도는 2 cm^{-1} 이며 scan은 400번 행하였다.

기계적 성질. 기계적 물성은 Instron사의 만능재료 시험기 (universal test machine, model 4465)를 사용하여 조사하였다. 인장 강도 및 신장률은 ASTM 638 (type IV)의 아령형 시편으로 측정하였다. 측정치는 7회 측정하여 상한 및 하한치를 버리고 5회 평균치로 구하였다. 이때 측정조건은 cross head speed 50 mm/min, gauge length 2.5 cm로

하였다.

결과 및 고찰

결정성 고분자로 잘 알려진 PCL과 무정형 고분자로 알려진 PVC와의 블렌드시 오직 하나의 T_g 가 나타나며 상용성이 아주 좋은 고분자로 보고되어 있다.⁵ PCL/PVC 블렌드에 대해서 DSC를 사용하여 측정된 2nd-run의 T_g 를 PCL 함량에 따라 Figure 1에 나타내었으며, 그 결과를 Table 1에 기록하였다. Figure 1과 Table 1의 결과를 보면 5~23%의 PCL 블렌드의 함량에서 PCL/PVC 블렌드는 오직 하나의 T_g 가 나타났으며, PCL 함량이 증가할수록 순수 PVC의 T_g 보다 점점 낮아지는 것을 관찰할 수 있었다. 그리고 PCL/PVC 블렌드는 오직 하나의 T_g 와 결정성 피크가 나타나지 않는 것으로 보아 PCL의 조성이 5~23%에서는 무정형 상태이면서 PCL과 PVC는 좋은 상용성을 나타낸다는 것을 알 수 있었다. 결과적으로 two roll mill에서 블렌드된 두 고분자 물질이 분자 수준으로 혼합이 잘 되어 있다는 것을 알 수 있었다.

또한 상용성이 우수한 고분자들과 블렌드시 무정형 고분자에 잘 적용되는 아래 (1)의 Fox식을 이용하여 이론적으로 계산한 T_g 값과 실험적으로 측정된 PCL/PVC 블렌드의 T_g 값을 Figure 2에 나타내었다.

$$1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2} \quad (1)$$

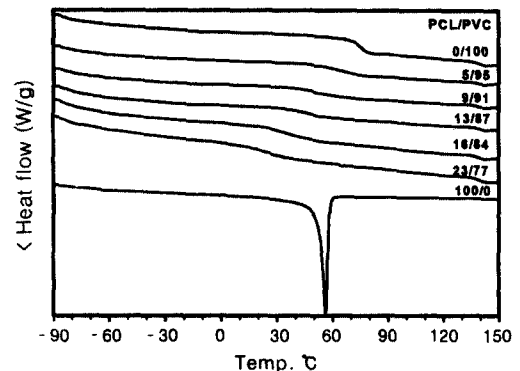


Figure 1. 2nd-run DSC thermograms of melt mixed PCL/PVC blends.

Table 1. Results of 2nd-Run DSC Data for Melt Mixed PCL/PVC Blends

PCL/PVC (wt/wt%)	T_g (°C)	T_m (°C)
0/100	75.7	-
5/95	61.6	-
9/91	50.8	-
13/87	45.6	-
16/84	33.2	-
23/77	22.2	-
100/0	-68.1	56.2

여기서 1과 2는 PCL과 PVC를 나타내고 T_g 는 PCL/PVC 블렌드의 유리전이온도를 나타내며, w 는 무게분율을 나타낸다. Figure 2에서 보면 위 (1)식인 Fox식을 사용하여 계산된 T_g 값과 실험에서 측정된 T_g 값은 약간의 차이는 있지만 Fox식을 잘 따름을 알 수 있었다. 이 결과는 PCL 함량 5~23%의 PCL/PVC 블렌드는 무정형 고분자이며, 두 고분자의 상용성이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 약간의 편차는 PCL 함량이 낮은 경우에 있어서 PCL과 PVC 분자간의 상호작용에 기인한 결과로 생각된다.

용융 혼합된 PCL/PVC 블렌드에 대하여 분자간 상호작용을 관찰하기 위하여 PVC에 대한 PCL의 조성 변화에 따른 FTIR 스펙트럼을 측정하여 C=O 신축진동 피크의 거동을 Figure 3에 나타내었다. Figure 3의 스펙트럼은 용융 혼합된 PCL/PVC 블렌드 필름을 실온에서 측정된 스펙트럼으로써 TVC 스펙트럼의 1330 cm^{-1} 에서 나타나는 C-H 굽힘진동 피크를¹² 기준으로 순수 PVC의 스펙트럼을 C-H 굽힘진동 피크가 완전히 소거될 때까지 감하여 스펙트럼을 얻었으며, PCL/PVC 블렌드의 C=O 영역인 1760~1700 cm^{-1} 의 범위를 확대하여 나타내었다.

순수 PCL의 C=O 피크는 1760~1700 cm^{-1} 까지의 넓은 영역에 걸쳐서 피크가 나타났으며, 고체상 PCL은 결정 영역의 C=O 신축진동 피크가 1724 cm^{-1} 에서 무정형 영역의 신축진동 피크는 1737 cm^{-1} 에서 나타난다고 알려져 있다.⁸ 따라서 순수 PCL에서 나타나는 넓은 영역의 C=O 신축진동 피크는 결정 영역과 무정형 영역이 공존하는 C=O 피크라고 생각된다. Figure 3에서 보면 PVC에 PCL의 첨가량이 증가함에 따라 C=O 신축진동 피

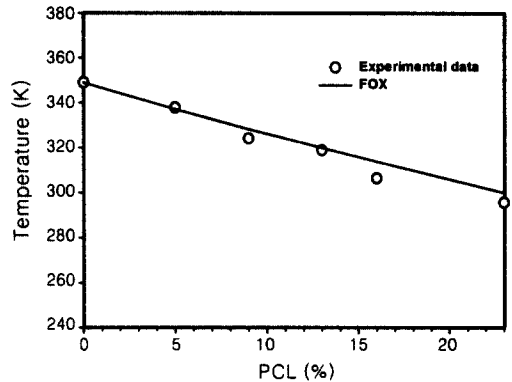


Figure 2. T_g 's fitted by Fox equation of melt mixed PCL/PVC blends.

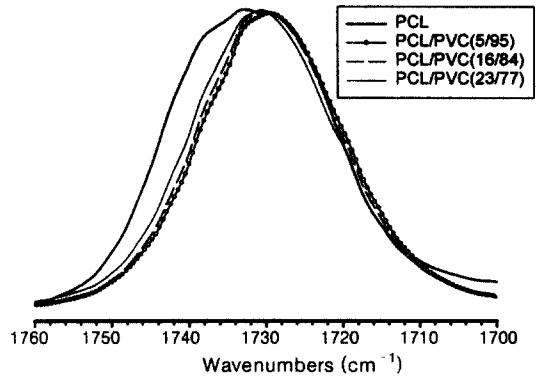


Figure 3. FTIR spectra of melt mixed PCL/PVC blends in the range of 1760~1700 cm^{-1} recorded by increasing PCL concentration.

크 위치는 1730.9 cm^{-1} (5%), 1731.1 cm^{-1} (9%), 1731.3 cm^{-1} (13%), 1731.4 cm^{-1} (16%), 1732.0 cm^{-1} (23%)로 파수가 높은 쪽으로 ~1 cm^{-1} 정도 이동하였으며, 순수 PCL의 무정형 피크는 1734.2 cm^{-1} 에서 관찰되었다.

결과적으로 PCL/PVC 블렌드의 C=O 신축진동 피크가 순수 PCL의 C=O 피크보다 낮은 파수 영역에서 관찰되었으며, PCL 함량이 증가함에 따라 파수가 높은 쪽으로 이동하였다. 이러한 C=O 피크의 거동은 순수 PCL의 C=O 그룹과 PVC의 α -hydrogen 사이의 수소결합과 같은 특정한 상호작용에 기인한 결과라고 생각되며, 용액혼합으로 블렌드한 결과와 비교하면⁸ 용융 혼합된 블렌드도 PCL 함량이 5~23%

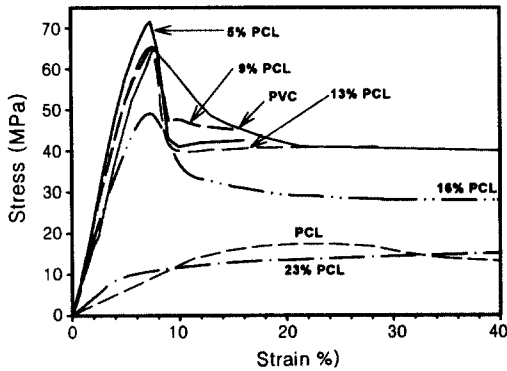


Figure 4. Stress-strain curves of melt mixed PCL/PVC blends.

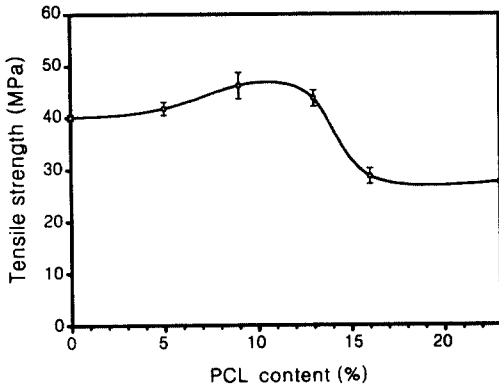


Figure 5. The effect of PCL content on the tensile strength of melt mixed PCL/PVC blends.

에서 두 고분자간에 강한 상호작용이 존재함을 알 수 있었다.

또한 PCL/PVC 블렌드 시스템에서 PCL 함량이 23%까지의 낮은 조성에서 분자간의 상호작용이 기계적 물성에 끼치는 영향을 알아보기 위하여 인장 성질들을 Instron을 사용하여 측정하였다. 순수 PVC, 순수 PCL 및 PCL/PVC 블렌드의 전형적인 응력-변형 곡선을 Figure 4에 나타내었으며, 측정된 여러 가지 인장 물성 값들은 Table 2에 요약하였다. 또한 PVC에 PCL 함량이 23%까지 증가함에 따라 인장 강도, 항복 강도, 탄성률, 신장률의 그래프를 Figure 5~8에 각각 나타내었다.

Figure 5의 PCL 함량 변화에 따른 인장 강도 변화는 PCL 함량 약 11%에서 인장 강도 값이 가장 높

Table 2. Tensile Properties of Melt Mixed PCL/PVC Blends

PCL/PVC (wt/wt%)	yield stress (MPa)	tensile strength (MPa)	elongation at break (%)	modulus (MPa)
0/100	67.0	39.9	43.6	1279
5/95	70.6	42.5	16.0	1325
9/91	67.1	45.2	15.6	1213
13/87	64.7	41.0	28.5	1186
16/84	49.1	27.3	135.7	961
23/77	6.3	27.4	397.3	263
100/0	17.3	21.8	1300	162.4

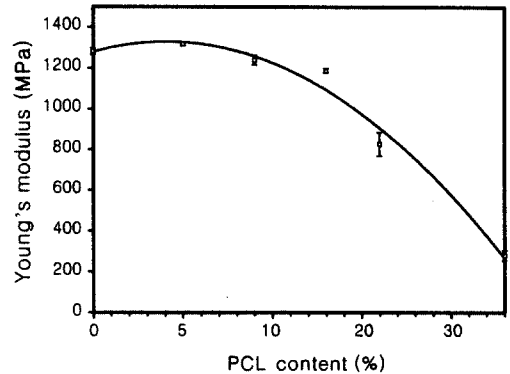


Figure 6. The effect of PCL content on the Young's modulus of melt mixed PCL/PVC blends.

게 나타났으며, PCL 함량이 약 13%까지 순수 PVC보다 인장 강도 값이 높다는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 결과는 약 13% PCL 함량까지 PCL/PVC 블렌드 필름이 순수 PVC보다 강도가 증가한다는 것을 의미한다.

Figure 6의 PCL 함량 변화에 따른 탄성률 변화와 Figure 7의 PCL 함량 변화에 따른 항복 강도 변화를 보면 최대 탄성률과 최대 항복 강도 값은 PCL 함량이 약 5%에서 관찰되며, 또한 PCL 함량이 5% 이상 증가하면 탄성률과 최대 항복 강도 값이 감소하기 시작하는 것을 관찰하였다. Figure 8의 PCL 함량 변화에 따른 신장률 변화를 보면 PCL 함량이 약 9%에서 최소 신장률이 나타나며, 13%이상에서 순수 PVC보다 신장률이 더 증가하는 것이 관찰되었다.

일반적으로 기계적 물성이 좋은 PVC와 기계적 물성이 PVC보다 낮은 PCL을 블렌드하면 PCL의 함

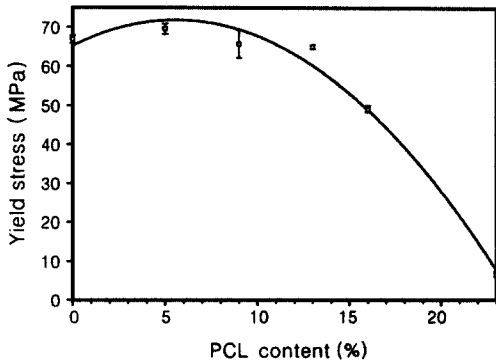


Figure 7. The effect of PCL content on the yield stress of melt mixed PCL/PVC blends.

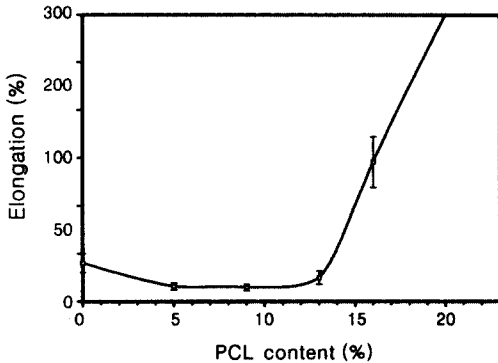


Figure 8. The effect of PCL content on the elongation of melt mixed PCL/PVC blends.

량이 증가함에 따라 50% 정도의 함량까지는 기계적 물성이 낮아지는 것이 보편적이다.⁷ 하지만 Figure 6 ~ 8의 실험 결과에서 보면 PCL/PVC 블렌드에서는 5~13%의 PCL 조성에서 기계적 물성이 오히려 증가하는 현상이 관찰되었다. 따라서 PCL/PVC 블렌드 시스템에서는 약 13%의 PCL 함량까지 반가소화 효과가 나타나는 것을 알 수 있었다.

결 론

낮은 PCL 함량에서 용융 혼합된 PCL/PVC 블렌드의 상용성을 연구하기 위하여 열적 거동 및 분자간의 상호작용을 연구하고 이에 따른 인장 성질을 측정 한 결과 다음과 같은 결과에 도달하였다. 첫째, PCL/PVC 용융 혼합된 블렌드에서 PCL의 함량이 5~23

%에서 단일 T_g 가 나타났으며, 어떠한 결정과 용융점의 존재를 나타내는 피크도 관찰되지 않았다. 따라서 PCL/PVC 블렌드가 무정형 상태로 분자수준에서 잘 혼합되어 있다는 것을 알았다. 둘째, 실험적으로 측정된 T_g 값을 Fox식에 대입하여 계산한 결과 실험 오차범위에서 잘 일치하였으며, 직선식에서 약간 벗어나는 결과는 분자사이의 강한 상호작용에 기인하는 것으로 생각된다. 셋째, 용액혼합과 마찬가지로 용융 혼합된 블렌드도 고체상에서 PCL의 조성이 증가할 때 PCL의 C=O와 PVC의 α -hydrogen사이의 상호작용에 의하여 C=O 신축진동 피크가 순수 PCL보다 파수가 낮은 영역에서 관찰되었으며, PCL/PVC 블렌드에서는 PCL 함량이 증가함에 따라 파수가 높은 쪽으로 이동하였다. 마지막으로 탄성률과 항복 강도 값은 PCL 함량이 약 5%에서 최대값을 나타내었으며, 인장 강도 값은 PCL의 함량이 약 11%에서 최대값을 나타내고, PCL 함량 13%까지 순수 PVC보다 높은 인장 강도 값을 나타내었으며, 신장률은 PCL 함량 약 13%까지 순수 PVC보다 낮은 값을 나타내었다. 이러한 현상은 순수 PVC보다 인장 강도는 증가하고 신장률은 감소하는 반가소화 현상에 의한 것으로 생각된다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단 지정 계명대학교 저공해자동차부품기술개발센터의 지원에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

1. W. V. Titow, "PVC Plastics", p. 10, Elsevier, London, 1990.
2. L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", p. 64, Hanser, New York, 1990.
3. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", p. 219, Academic Press, New York, 1979.
4. A. Iwamoto and Y. Tokiwa, *Polym. Degrad. Stab.*, **45**, 205 (1994).
5. F. B. Khambatta, F. Warner, T. Russel, and R. S. Stein, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **14**, 1391 (1976).
6. J. V. Koleske and R. D. Lundberg, *J. Polym. Sci. Part A-2*, **7**, 795 (1969).

폴리카프로락톤 (PCL)/폴리염화비닐 (PVC) 블렌드의 기계적 성질 및 반가소화 현상

7. F. C. Chiu, "Basic Studies of Miscibility and Interdiffusion of Vinyl Chloride Polymers and Poly(ϵ -Caprolactone) Blends", Master's Thesis, University of Akron (1991).
8. M. M. Coleman and J. Zarian, *J. Polym. Sci.*, **17**, 837 (1979).
9. M. Shuster, M. Narkis, and A. Siegmann, *Polym. Eng. Sci.*, **34**(21), 1613 (1994).
10. S. J. Guerrero, *Macromolecules*, **22**, 3480 (1989).
11. N. Sundgren, G. Bergman, and Y. J. Shur, *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1255 (1978).
12. S. Krimm, V. L. Folt, J. J. Shipman, and A. R. Berens, *J. Polym. Sci. Part A*, **1**, 2621 (1963).