

폐 PVC 계 고분자 블렌드의 구조 및 물성 연구 (1):  
폐 PVC/PE 고분자 블렌드의 모폴로지 및 물성

박재찬, 원종찬, 이성구, 최길영, 조성만\*, 김명기\*, 이재홍†  
한국화학연구원 화학소재연구부

\*(주)그린폴

I. 서론

폴리염화비닐수지(polyvinyl chloride, PVC)는 경질에서 연질까지 다양한 grade 와 건축재에서 생활용품 까지 폭넓은 용도로 사용되는 플라스틱 소재로 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 다음으로 많이 사용되고 있다. 그러나 PVC의 재활용은 PE나 폴리에스터(polyethylene terephthalate, PET)와 비교하여<sup>1,2</sup> 볼 때 미미한 실정으로 재활용보다는 소각이나 매립을 하는 것이 거의 대부분이다. 그러나 폐 PVC(RPVC)는 소각 시 부식성이 강한 염화수소 가스(HCl)가 발생하고 또한 맹독성인 다이옥신의 생성 가능성이 있기 때문에 환경적인 측면을 고려할 때 반드시 재활용이 이뤄져야 하는 소재이다.<sup>4,5</sup> 그러나 RPVC는 열안정성이 낮아 가공 시에 황변 현상이 심하고 분해에 따른 물성 감소가 수반되므로 재활용이 어려운 단점이 있다.<sup>6,7</sup> 특히 혼합된 폐 PVC의 경우 예를 들면 농업용 보온 필름과 같은 경우에는 PE와 PVC 필름이 접착되어 있어 분리가 용이하지 않아<sup>8</sup> 주로 소각에 의존하고 있는 실정이다.

본 연구에서는 RPVC(폐 PVC) 및 RPE(폐 PE)로 이루어진 폐 PVC 계 고분자 혼합물의 재활용기술을 개발하기 위하여 용융혼합 방법으로 고분자 블렌드를 제조하고 이들의 기본 물성을 측정하였으며 상용성(compatibility)을 높이기 위해 조성분 고분자와 친화성이 있는 여러 가지 상용화제를 사용하여 제조된 RPVC/RPE 블렌드의 모폴로지 및 기계적 물성을 살펴보았다.

II. 실험

II.1. 재료

기본 수지인 RPVC는 창틀용 PVC 스크랩이며 RPE는 공업용 팩 폐기물을 사용하였다. 사용된 수지 및 상용화제의 종류 및 특성을 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Types and Properties of Compatibilizers

Polymer	Company	Grade	MI (g/10min)	Comonomer (wt.%)
EVA	Dupont Mitsui Polychemical	Evaflex 360	2	25 (vinyl acetate)
EMA	Chevron Chemical	Poly-Eth 2205	24	20 (methyl acrylate)
EEA	Unika	DPDJ-6169	6	18 (ethyl acrylate)
EAA	Dow Chemical	Primacor 5980	300	20 (acrylic acid)
Modiper	Nippon Oil & Fats	Modiper A5200	3.4	30 (methyl methacrylate)

EVA : ethylene vinylacetate copolymer    EMA : ethylene methylacrylate copolymer  
 EEA : ethylene ethylacrylate copolymer    EAA : ethylene acrylicacid copolymer  
 Modiper : EEA-g-PMMA(ethylene ethylacrylate-graft-methyl methacrylate copolymer)

† 이재홍 : 대전광역시 유성구 장동 100, 한국화학연구원 화학소재연구부  
 Tel: 042-860-7215, Fax: 042-861-4151, e-mail: jahlee@kricr.re.kr

## II.2. 배합

RPVC, RPE 및 상용화제를 혼합하여 잘 섞어준 후 Internal Mixer 인 Haake Rheocord 600 을 사용하여 170°C 의 온도조건에서 60rpm 으로 7 분간 혼합하였다. 블렌드는 인장강도를 측정하기 위해 180°C 로 온도가 조절된 press 에 140x140x2mm mold 를 사용하여 3 분간 예비 가열한 후 5 분간 압력을 주어 sheet 를 제작하여 시험편으로 가공하였다.

## II.3. 분석

열적 성질은 DSC (TA Instrument DSC 2910), TGA (TA Instrument TGA 2950)를 이용하여 질소기류하에서 10°C/min 의 속도로 승온하며 측정하였다. 시험편으로 제조한 blend 조성물의 기계적 물성은 Instron 8516 을 사용하여 인장강도 및 신율을 측정하였다(ASTM D638). 모폴로지의 분석은 sheet 를 액체질소에서 급냉하여 파단하고, 조성물 중에 함유된 PVC 를 tetrahydrofuran(THF)으로 추출한 후 SEM 으로 파단면을 관찰하여 실시하였다.

## III. 결과 및 고찰

본 연구에 사용한 RPVC 는 창틀 제조 시 발생한 스크랩으로 분석 결과 무기물이 6wt% 포함되어 있고 RPE 는 공업용 백 필름의 폐기물로서 DSC 분석 결과 LLDPE 와 LDPE 가 7/3 의 비율로 이루어진 grade 로 분석되었으며 이들에 대한 경도, 인장강도 및 신율은 Table 2 에 나타낸 바와 같다.

Table 2. Properties of Raw Materials

Properties	RPVC	RPE
Hardness (Shore D)	79	48
Tensile Strength (MPa)	42	21
Elongation (%)	290	800

RPVC/ RPE 블렌드의 인장특성을 측정한 결과 Figure 1 에 나타낸 바와 같이 중간조성에서 최저점을 보였다. 이는 PVC 와 PE 가 상용성이 없어 조성분의 2 차 성분이 많아질수록 상분리가 크게 일어나고 계면에서의 접착력이 낮아지기 때문이다. 조성 함량비 변화에 따른 상분리를 관찰하기 위하여 파단면의 PVC 를 THF 로 추출한 후 SEM 으로 PVC 도메인의 크기 및 분포상태를 분석한 결과를 Figure 2 에 나타내었다. PVC/PE 의 blend 중 50/50 및 15/85 조성의 경우를 살펴본 결과 Figure 2 에 나타난 바와 같이 50/50 조성에서는 20~30  $\mu\text{m}$  크기의 PVC 도메인이 보이며 15/85 조성에서는 10~20  $\mu\text{m}$  정도의 도메인이 관찰되었다. 이와 같이 도메인 크기가 큰 것은 PVC 와 PE 사이의 상용성이 매우 작기 때문이다.

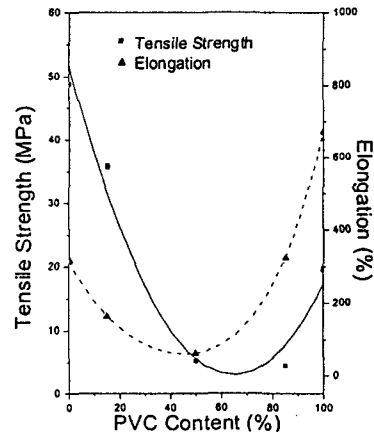


Figure 1. Tensile strength and elongation of RPVC/RPE as a function of composition

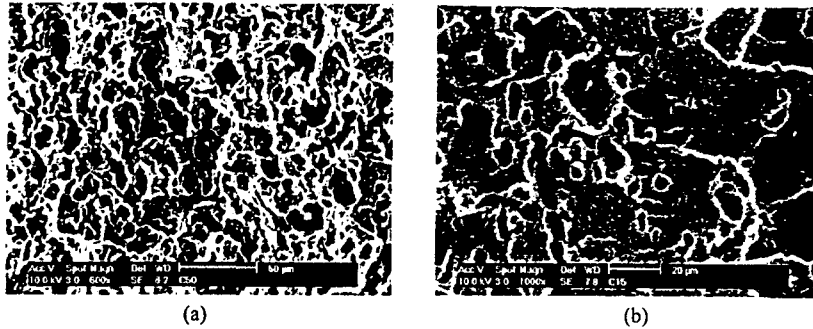


Figure 2. Scanning electron micrographs of the surface of the blends after extraction  
 (a) RPVC/RPE = 50/50 (b) RPVC/RPE = 15/85

Figure 3 은 조성에 따른 밀도 및 표면 경도로서 PVC 함량이 증가할수록 이들 값이 증가하고 있다. RPVC와 RPE 블렌드는 조성분 사이에 상용성이 나쁘므로 이들의 상용성(compatibility)을 높이기 위해 PE와 친화성을 갖는 에틸렌 구조와 염화비닐과 친화성이 큰 에스터 구조를 동시에 포함하고 있는 EMA(Poly-Eth 2205), EAA(Primacor 5980), EVA(Evaflex 360), EEA(DPDJ-6169), EEA-g-PMMA(Modiper A5200) 등의 공중합체를 상용화제로, PVC/PE의 조성비가 85/15, 15/85인 블렌드에 5wt.%를 사용하여 용융 혼합하였으며 이들의 인장강도를 살펴본 결과를 Figure 4에 나타내었다. PVC가 매트릭스를 이루고 있는 RPVC/RPE 85/15 블렌드에서는 EMA를 제외하고 약 10% 이상의 인장강도 증가를 나타내며 특히 그래프트 공중합체인 Modiper를 사용한 경우 가장 우수한 결과를 나타내었다. 그러나 PE가 매트릭스를 이루고 있는 RPVC/RPE 15/85 조성에서는 사용된 물질들이 상용화제로서 역할을 충분히 하고 있지 못함을 알 수 있다. 즉 매트릭스의 종류에 따라 상용화제를 달리 선정해야 됨을 알 수 있었다.

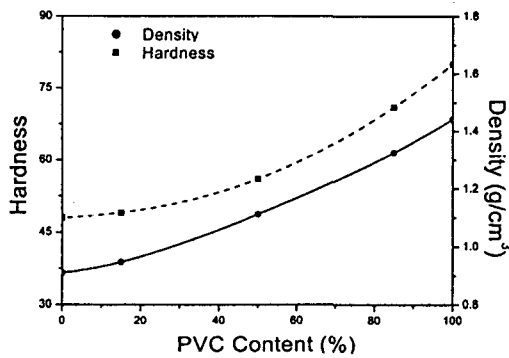


Figure 3. Density and hardness of RPVC/RPE blends

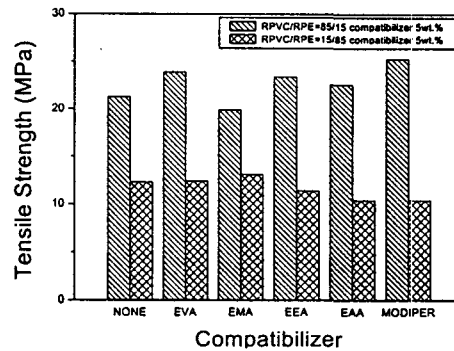


Figure 4. Effect of compatibilizers on the tensile strength of RPVC/RPE blends

또한 RPVC/RPE 15/85 블렌드에 대하여 상용화제 종류에 따른 상용성을 관찰하기 위하여 THF를 용제로 하여 PVC를 추출한 후 SEM으로 PVC도메인의 크기 및 분포상태를 분석한 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 2 (b)에 나타난 RPVC/RPE 85/15 단순 블렌드에 비해서 공중합체를 5wt.% 첨가하면 도메인의 크기가 EMA의 경우 5~10 μm, EAA의 경우 10~15 μm로 작아졌음을 알 수 있었다.

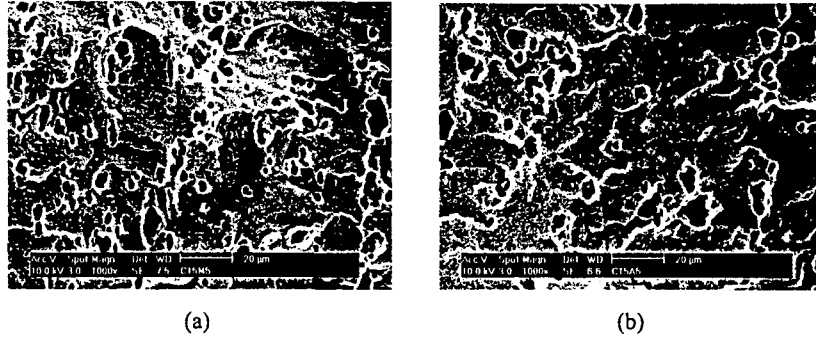


Figure 5. Scanning electron micrographs of RPVC/RPE=15/85 blend composition with different compatibilizers after extraction  
(a) EMA 5wt.% (b) EAA 5wt.%

#### IV. 결론

RPVC의 재활용기술을 개발하기 위해 RPE와 용융 블렌드하여 기계적 물성과 모폴로지를 조사하였다. 이들 조성분의 단순 블렌드는 상용성이 매우 나빠 중간조성에서 인장강도가 매우 낮고 20 μm 이상의 매우 큰 도메인이 관찰되었다. 상용성을 높이기 위해 조성분 고분자와 친화성이 있는 공중합체를 5wt.% 첨가한 결과 PVC가 주성분인 경우에는 효과가 있었으나 PE가 주성분인 경우에는 도메인의 크기는 작아졌으나 인장 강도는 비슷하게 나타나 상용화제로서의 효과가 크지 않았다.

#### V. 감사의 글

본 연구는 과학기술부 산업폐기물 재활용 기술개발 사업의 “폐 PVC 재활용 기술개발(KN-0013)”에 의하여 연구된 것으로 관계제위 여러분께 감사 드립니다.

#### VI. 참고문헌

1. A. Ghaffar, G. Scott and P. Crowther, *Eur. Polym. J.*, **14**, 631 (1976)
2. D. R. Paul, C. E. Vinson and C. E. Locke, *Polym. Eng. Sci.*, **12**, 157 (1972)
3. J. Scheirs, “Polymer Recycling: science, technology and applications”, John Wiley & Sons, New York (1998)
4. 공영대, 이재홍, *화학세계*, **41(2)**, 46 (2001)
5. 原田 浩, *プラスチック*, **49(9)**, 18 (1998)
6. K. S. Minsker, *Polym. Sci. Ser. B*, **42(1-2)**, 44 (2000)
7. Y. Sakata, M. A. Uddin, K. Koizumi and K. Murata, *Polym. Deg. Stab.*, **53**, 111 (1996)
8. G. Akovali, C. A. Bernardo, J. Leidner, L. A. Utracki and M. Xanthos, “Frontiers in the Science and Technology of Polymer Recycling”, Ch 4, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1998)
9. A. Ghaffar, C. Sadrnoghagheh and G. Scott, *Eur. Polym. J.*, **17**, 941 (1981)