

폐폴리(염화 비닐)계 고분자 블렌드의 구조 및 물성 연구(II) - 폐폴리(염화 비닐)/폴리에틸렌 고분자 블렌드의 형태학 및 유변학적 거동

유영재 · 박재찬 · 원종찬 · 최길영 · 이재홍[†]

한국화학연구원 고분자나노소재연구팀

(2004년 4월 21일 접수, 2004년 11월 3일 채택)

Morphology and Mechanical Properties of Waste PVC Blends (II) - The Relationship between Rheology and Morphology of Waste PVC/PE Blends

Youngjae Yoo, Jae Chan Park, Jong Chan Won, Kil-Yeong Choi, and Jae Heung Lee[†]

Polymetric Nanomaterials Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology,

P. O. Box 107, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

[†]e-mail : jahlee@kriect.re.kr

(Received April 21, 2004; accepted November 3, 2004)

초록 : 폐폴리(염화 비닐) 수지 [waste poly(vinyl chloride), RPVC]와 폐폴리에틸렌 수지 (waste polyethylene, RPE)를 용융 블렌드하여 이들의 형태학적 특성과 유변학적 성질을 관찰하였다. 대수 가감 법칙 (Log additivity rule)으로 계산된 값과 측정된 토크 변화를 비교해보면, 고분자 블렌드는 서로 비상용성을 나타내는 음의 편차 거동을 보였다. 평형판 레오미터와 모세관 레오미터를 사용하여 측정된 블렌드의 유변학적 성질은 용융 상태에서 전단 속도가 증가함에 따라 전단 점도가 감소하는 경향을 보였다. RPVC/RPE 블렌드에 상용화제를 첨가하면 단순 블렌드보다 전단 점도가 증가하였으며 이는 상용성이 증가하여 분산상 크기가 감소하는 것을 확인하였다. 전단 점도 측정 후 얻은 시료를 전자 현미경으로 관찰해 보면 전단속도가 증가함에 따라 분산상의 크기가 약간씩 커지는 것이 관찰되었고 또한, 시료의 표면층보다 내부의 분산상이 커지는 것이 관찰되었다.

ABSTRACT : The polymer blends of waste poly(vinyl chloride) (RPVC) and waste polyethylene (RPE) were prepared by melt mixing. Their morphologies and rheological properties were investigated and torque changes were also measured. Comparing the torques calculated by the log additivity rule with measured torque changes, the polymer blends showed the large negative deviation behavior (NDB) due to their incompatibility. The shear viscosities of the blends decreased with increasing shear rates, showing shear thinning behavior. The shear viscosity of the blends with compatibilizer was larger than that of the blends without compatibilizer. SEM micrographs of the strands after measurement showed that the domain size of the blends was slightly enlarged with increasing the shear rate. Also, RPVC domain size was larger in the core-sections of the strands from capillary viscometer than in the surface region.

Keywords : waste PVC, waste PE, blend, rheology, morphology.

1. 서론

고분자 블렌드는 열역학적으로 혼화성과 비혼화성으로 크게 두 가지로 나뉘어 지고 있다. 혼화성이 좋은 고분자 블렌드의 기계적 물성은 대부분 두 고분자의 조성에 비례하기 때문에 성분 고분자보다 우수한 물성을 기대하는 것이 매우 어렵다. 한편 비혼화성 고분자 블렌드에서

는 블렌드의 형태가 물성에 매우 큰 영향을 미치므로 계면을 강화시켜 형태학적 특성을 조절하면 두 가지 고분자에서는 전혀 얻을 수 없는 새로운 물성의 발현이 가능하다. 이와 같이 재료로서의 우수한 물성을 얻기 위하여 비혼화성 고분자 블렌드를 상용화시키는 연구가 활발히 진행되고 있다.¹ 그래프트 또는 블록 공중합체와 같은 상용화제를 사용하는 방법, 고분자 블렌드 제조시에 두 고

분자 사이의 반응을 일으키는 방법, 상호 침투 망상 고분자를 제조하는 방법, 두 고분자를 가교시키는 방법, 성능이 좋은 가공 기계를 사용하는 방법 등 매우 다양한 방법이 사용되고 있다. 위의 여러 가지 상용화 방법들 중에서 상용화제를 사용하여 형태학적 특성을 조절하는 것이 가장 널리 사용되고 있다. 고분자 블렌드의 물성은 형태학적 특성 변화에 큰 영향을 받으며, 형태학적 특성은 두 가지 고분자의 조성, 혼화 조건, 점탄성, 계면 장력 및 화학적, 물리적 성질 등 여러 가지 인자에 의하여 결정된다.²

폴리(염화 비닐) 수지 [poly(vinyl chloride), PVC]는 경질에서 연질까지 다양한 등급과 건축재에서 생활용품까지 폭 넓은 용도로 사용되는 범용 플라스틱으로 화학 안정성과 가공성이 우수한 소재이다. PVC는 파이프, 창틀 등 사용기간이 긴 용도로도 사용되지만 필름, 전선 등 비교적 사용기간이 짧은 용도로도 다량 사용되므로 폐PVC [waste poly(vinyl chloride), RPVC]의 재활용은 매우 중요한 분야이다. PVC 수지는 재가공시 물성이 급격히 저하되는 단점이 있으므로 이를 해결하기 위해 신재 PVC와의 적절한 배합 및 가공조제 및 산화방지제 등을 사용하여 가공 조건을 확립해야 하며, PVC의 열화를 방지하기 위해 다양한 종류의 안정제를 활용하여 제조 공정 중에 발생하는 염소가스를 제거하게 함으로써 PVC 수지의 열화를 방지해야 한다.^{3,4} 이와 같은 문제에 의해 폐PVC의 재활용률은 비교적 낮은 편이다.^{5,7} 폐PVC를 소각할 경우에는 부식성이 강한 염화수소가 발생하고 맹독성 유해물질인 다이옥신의 생성 가능성이 있기 때문에 환경적인 측면을 고려할 때 재활용하는 것이 바람직하다.^{8,9}

폐PVC는 폐플라스틱 중에서 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 다음으로 많은 양이 수거되고 일부는 다른 고분자와 섞여서 수거된다. 현재 선진국과 같은 노동임금이 높은 나라에서는 일일이 사람의 손을 거쳐야 하는 종래의 선별 작업은 플라스틱 재활용의 가장 큰 걸림돌이 되어 왔으며 우리나라의 경우도 이에 속한다. 그러므로 고분자를 각각 분리하여 재활용하는 것보다는 혼합되어 있는 상태에서 새로운 재생기술을 개발하여 재활용하는 방안이 보다 경제적이다. 특히 혼용된 폐PVC의 경우 예를 들면 전선 피복이나 농업용 보온 필름과 같은 경우 PE와 PVC 필름이 접착되어 분리가 용이하지 않으므로¹⁰ 주로 소각에 의존하여 처리되고 있는 실정이다. 따라서 폐PVC를 다른 수지, 특히 폐폴리에틸렌 수지 (waste polyethylene, RPE)나 폐폴리프로필렌 수지 (waste polypropylene, RPP)같은 올레핀계 수지와 블렌드의 형태로 재활용하는 것이 바람직하나 일반적으로 이들 성분사이의 상용성이 매우 나쁘기 때문에 물성, 가공성이 떨어져 재활용에 큰 제약이 되고 있다.

폐플라스틱이 아닌 순수 PVC/PE 블렌드의 경우에는 이

런 비상용성을 극복하고 물성을 향상시키기 위하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 먼저 기계적, 물리적 물성을 향상시키기 위해 여러 가지 상용화제, 예를 들면, 염화 폴리에틸렌 (chlorinated polyethylene)¹¹, 스타이렌-부타디엔-스타이렌 삼원 공중합체 (styrene-butadiene-styrene terpolymer),¹² 천연 고무 (natural rubber),¹² 에틸렌-프로필렌-디엔 고무 (ethylene-propylene-diene rubber),^{12,13} 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (ethylene vinyl acetate copolymer),^{14,15} 이오노머 (ethylene methacrylic acid sodium salt copolymer),¹⁵ Elvaloy (terpolymer plasticizer)¹⁴ 등을 사용하여 상용성을 향상시키는 연구 결과가 보고되고 있으며, 또한 디큐밀 과산화물과 같은 가교제를 사용하여 계면에서의 가교 결합에 의한 계면 결합력을 증대시키는 연구도 진행되어 왔다.¹⁶⁻¹⁸

본 연구에서는, 폐PVC와 폐PE로 이루어진 고분자 블렌드에 에틸렌 비닐 아세테이트 (EVA)와 이오노머를 상용화제로 사용하여 형태학 특성과 기계적 물성간의 관계를 조사한 이전 논문⁷ 이어, 조성에 따른 유변학적 거동과 형태학적 특성을 조사하였다. 또한 상용화제를 사용하여 블렌드의 상용성이 증가하는 것을 점도 변화와 형태학적 특성 변화를 통해 관찰하였다.

2. 실험

재료. 기본 수지인 폐폴리(염화 비닐) 수지는 유리 전이 온도 (T_g)가 80~85 °C 부근으로 가소제가 거의 포함되지 않은 창틀용 폴리(염화 비닐) 수지 스크랩으로 분쇄기를 사용하여 지름 2 mm의 크기로 분쇄하여 사용하였고, 폐폴리에틸렌 수지는 용융지수가 0.95 g/10 min인 선형 저밀도 폴리에틸렌 (linear low density polyethylene, LLDPE)과 저밀도 폴리에틸렌 (low density polyethylene, LDPE)으로 구성된 공업용 포장팩으로, 이를 세척하고 압축성형 후 펠릿 크기로 절단하여 사용하였다. 사용된 상용화제는 비닐 아세테이트 함량이 25 wt%이고 용융지수가 2 g/10 min인 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (ethylene vinyl acetate)와 나트륨 메타크릴산의 함량이 15 wt%이고 용융지수가 2.8 g/10 min인 이오노머 (ethylene methacrylic acid sodium salt copolymer)를 사용하였다.

혼합 및 특성 분석. 폐PVC, 폐PE 및 상용화제를 잘 섞어 준 후 밀폐식 혼합기인 Haake Rheocord 600을 사용하여 170 °C의 온도 조건에서 60 rpm으로 7분간 혼합하였다. 혼합 과정에서 토크의 변화를 측정하였는데, 측정 방법은 온도가 조절된 밀폐식 혼합기의 회전자를 서서히 회전시키면서 시료를 넣은 후, 혼합 시간에 따른 토크와 온도의 변화를 측정하였다. 사용된 물질 모두가 재활용 제품이기 때문에 PVC, PE 신재의 가공 온도보다 다소 낮은

온도인 170 °C에서 혼합하여도 충분히 혼합됨을 토크 결과 등을 통해서 확인할 수 있었다. 혼합하여 얻은 혼합물은 180 °C로 온도가 조절된 압축 성형기에 140×140×2 mm 금형을 사용하여 3분간 예비 가열한 후 5분간 압력을 주어 시트를 제작하고 이를 다시 펠렛화하였다. 블렌드의 동적 점탄성은 Rheometrics사의 평형판 레오미터 (RDS-II) 를 사용하여 복합 점도 (complex viscosity, η^*)를 측정하였다. 복합 점도는 평형판 레오미터를 사용하여 측정하였으며, 측정 조건은 질소 분위기하에서 변형률 10%, 온도 200 °C에서 진동수를 0.1~100 rad/sec 범위에서 변화시키면서 측정하였다. 블렌드의 전단 점도는 Rosand사의 모세관 레오미터 (type-8)를 사용하여 온도 190 °C에서 전단 속도 10~1000° sec⁻¹범위에서 변화시키면서 측정하였고 이때 사용한 모세관의 *L/D*는 16이었다. 형태학적 특성의 분석은 평형판 레오미터와 모세관 레오미터 실험시 나오는 시료를 액체질소 하에서 급랭하고 파단하여 얻은 시료로써, 조성물 중에 함유된 PVC를 테트라하이드로퓨란 (THF)으로 추출한 후 JEOL JSM-840A 주사 전자 현미경 (scanning electron microscope)으로 파단면을 관찰하여 실시하였다.

블렌드의 표시는 페PVC 함량을 기준으로 사용하였다. 페PVC를 C로 표기하였고 뒤에 오는 숫자는 페PVC 함량을 나타낸다. 상용화제인 EVA는 V1, 이오노머는 N으로 표기하며 뒤에 오는 숫자는 상용화제의 함량을 나타낸다.

3. 결과 및 토론

페PVC/PE 블렌드의 토크 변화. PVC와 PE는 잘 알려진 바와 같이 비상용성을 갖는 수지들이다. 이들을 용융 블렌드하는 동안 두 수지는 서로 분산하게 되나, PE는 용융 점도가 낮기 때문에 이들 블렌드의 윤회제 역할을 하여 PVC상에 작용하는 전단력은 미약하게 되고 PVC상의 분산이 잘되지 않아 PVC/PE 블렌드에서의 PVC 분산상의 크기는 커지게 된다. 이 결과는 White가 예상했던 것과 일치하는 것으로, 즉 용융 점도가 상이한 극성 또는 탄화수소 고분자간의 블렌드는 매우 어려우나 용융 점도가 유사한 고분자간의 블렌드는 쉽게 이루어진다는 것이다.¹⁹

Figure 1은 페PVC/PE 블렌드를 밀폐식 혼합기를 이용하여 170 °C에서 혼합하는 과정중의 토크 변화를 나타내었다. 초기의 큰 토크는 고체 시료가 투입됨에 따라 시료가 완전히 용융될 때까지 급격히 상승하며, 약 4분 정도가 경과하면 시료가 완전히 용융되어 평형에 도달하게 된다. 평형 토크를 살펴보면, 페PVC는 다른 조성의 블렌드보다 평형 토크가 매우 크게 관찰되었으며, 전조성별로 관찰해보면, 페PVC 함량이 증가함에 따라 평형 토크는 약

간씩 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.

Utracki는 고분자 블렌드의 흐름 거동을 분류하기 위하여 대수 가감 법칙을 다음과 같은 식으로 제시하였다.¹

$$\log F = \sum W_i \log F_i \tag{1}$$

식 (1)에서 *F*와 *F_i*는 블렌드와 각 조성의 전단 점도와 같은 용융 상태에서의 유변학적 함수이고, *W_i*는 블렌드를 이루고 있는 성분의 조성을 나타내며 보통 무게 분율 및 체적 분율을 사용한다. Utracki는 고분자 블렌드의 점도 곡선이 대수 가감 법칙에서 벗어나는 것으로부터 positive deviation blend (PDB), negative deviation blend (NDB), positive-negative deviation blend (PNDB) 그리고 mixed deviation으로 분류하였다. 실험적으로 얻은 조성에 따른 점도 변화와 식 (1)에서 계산된 값의 비교는 혼합 과정중 용

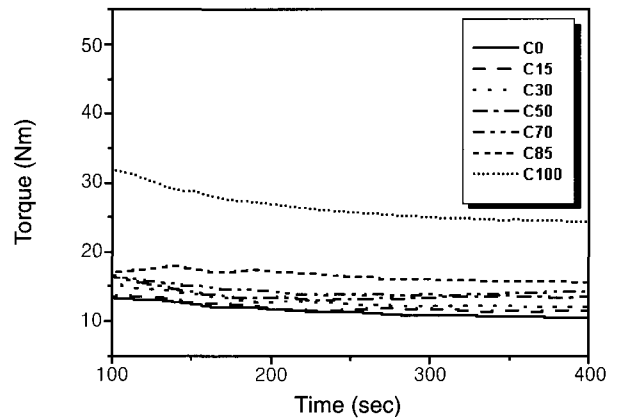


Figure 1. Changes in torque as a function of mixing time for RPVC, RPE, and RPVC/RPE blends.

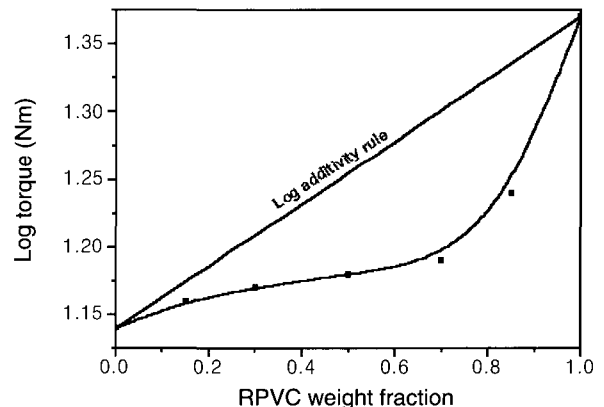


Figure 2. Comparison of experimental equilibrium torques for the blends of RPVC and RPE with the calculated values using equation 1.

용 블렌드의 형태학적 특성에 대한 중요한 정보를 제공한다. 페PVC/PE 블렌드 혼합 시의 토크를 측정된 값과 식 (1)로부터 계산한 값을 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 보는 바와 같이 페PVC/PE 블렌드는 모든 조성에서 전형적인 비상용계 블렌드에서 나타나는 NDB 거동을 나타내었다. NDB 거동을 가장 크게 나타내는 조성은 중간 조성이었다. 대수 가감 법칙에 의해 계산된 값보다 낮은 용융 점도를 나타내는 고분자 블렌드는 많은 고분자 블렌드 시스템에서 관찰할 수 있다. 이는 계면이 매우 좁게 형성되고 두 상 사이의 상호작용이 거의 없으며 때때로 계면에서 미끄러짐에 의해 나타나는 비상용성 블렌드로 잘 알려져 있다. Figure 2에서 중간 조성비에서 블렌드의 용융 점도가 감소한 것은 계면간의 미끄러짐에 의해 기인된 것이다.^{20,21}

유변학적 거동. 고분자는 자극에 의해 공급되는 에너지가 아무런 손실 없이 물질에 전달되는 성질인 탄성과 공급된 에너지의 일부가 열 등의 에너지로 손실되는 성질인 점성을 동시에 가지므로 점탄성을 지니고 있다고 한다. 고분자 블렌드의 점탄성은 두 고분자의 특성, 상용성 및 형태학적 특성에 큰 영향을 받으므로 유변학적 성질을 측정하여 여러 가지 물성을 예측하는 것이 가능하다.²²

Figure 3은 진동수에 따른 복합 점도의 그래프로 페PVC, 페PE 및 블렌드는 전형적인 전단 묽어짐 거동을 보인다. Figure 3에서 보는 바와 같이 페PVC는 상당히 높은 점도를 보이고, 페PE는 상대적으로 낮은 점도를 나타내었다. 조성에 따른 점도의 변화는 페PVC의 함량이 증가함에 따라 복합 점도는 증가하는 경향을 보였다. C30 조성비에서 높은 진동수에서는 페PE보다 낮은 복합 점도가 관찰되었는데 이는 페PVC의 분해에 의해 기인된 것이 아닌 진동수가 증가됨에 따른 분산상의 변형에 의해 두 계면에서의 미끄러짐 현상이 일어나기 때문인 것으로 예측된다.

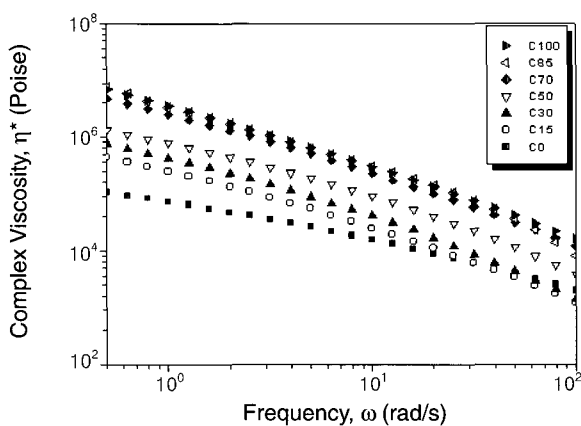


Figure 3. Complex viscosity(η^*) as a function of frequency (ω) for RPVC, RPE, and RPVC/RPE blends.

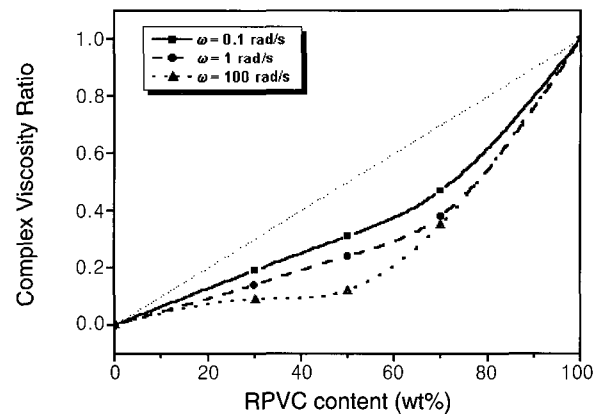


Figure 4. Complex viscosity ratio vs. weight percent of RPVC for RPVC/RPE blends at a constant frequency.

Figure 3에서 관찰된 것과 같이 진동수가 증가함에 따라 복합 점도는 페PE와 유사해지는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 상대 복합 점도비를 나타낸 Figure 4에서 뚜렷하게 관찰할 수 있다. 이 그래프는 식 (2)로부터 얻은 값으로 진동수 0.1, 1, 100 rad/s에서 각각의 조성에서의 복합 점도비 변화를 측정하였다.

$$\eta_r^* = \left(\frac{\eta_m^* - \eta_{pe}^*}{\eta_{pvc}^* - \eta_{pe}^*} \right) \omega \quad (2)$$

η_r^* 는 계산된 복합 점도비 η_m^* 비, η_{pe}^* 는 일정한 진동수에서 측정된 복합 점도, η_{pvc}^* 는 페PE의 복합 점도, 그리고 η_{pe}^* 는 페PVC의 복합 점도를 나타내며, ω 는 진동수를 나타낸다. 진동수가 낮은 0.1 rad/s에서 직선과의 점도비 편차가 작은 반면에 진동수가 높은 100 rad/s에서는 점도비 편차가 매우 큰 것이 확인되며 특히 C50 조성에서 그 편차가 가장 큰 것으로 확인되었다. 이와 같이 진동수가 증가함에 따라, 그리고 조성의 변화에 따라 증가하는 편차는 고분자 블렌드 내부에 변화가 일어나는 것을 의미하며 이는 이후의 점도 및 형태학적 특성 결과를 통해 명확하게 나타남을 확인하였다.

모세관 레오미터를 사용하여 전단 점도를 측정하면 Figure 5에서 페PVC는 다른 블렌드들과 다르게 상대적으로 높은 전단 점도를 나타내는 반면에 페PE와 그들의 블렌드는 페PVC보다 낮은 전단 점도를 나타내었다. 중간조성의 C30, C50, C70 블렌드들의 점도는 상당히 유사하게 관찰되었으며, 페PE의 전단 점도와 유사하게 관찰되었다. 이러한 결과로부터, 블렌드의 점도는 주로 페PE에 의해 좌우될 것으로 보이며, 페PE가 분산상인 페PVC를 감싸고 있는 형태일 것으로 예상해 볼 수 있다. 페PVC와 페PE의 블렌

드는 상용성이 안 좋을 것으로 토크 변화에 대한 그래프에서 예상되었는데 전단 점도의 그래프로 이를 다시 확인할 수 있었다. 즉 페PVC가 70 wt% 포함된 C70에서도 점도가 상당히 떨어지는 것으로 보아 이 조성에서 큰 분산상을 형성할 것이며, 또한 계면 간에 서로 미끄러지는 현

상이 나타날 것으로 예상되어진다.

Figure 5에서 보는 바와 같이 전단 묽어짐 특성을 지닌 고분자 블렌드를 전단 속도에 따른 각 조성에서의 상대 전단 점도비를 Figure 6에 나타내었다. 이 그래프에서 보듯이 블렌드의 점도비는 전단속도에 따라 상당히 큰 편차를 보이는 것을 관찰할 수 있다. 이 그래프는 식 (3)에 의해

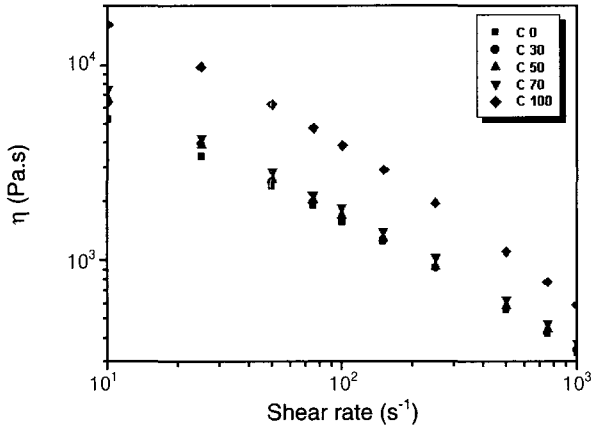


Figure 5. Viscosity(η) as a function of shear rate for RPVC, RPE, and RPVC/RPE blends.

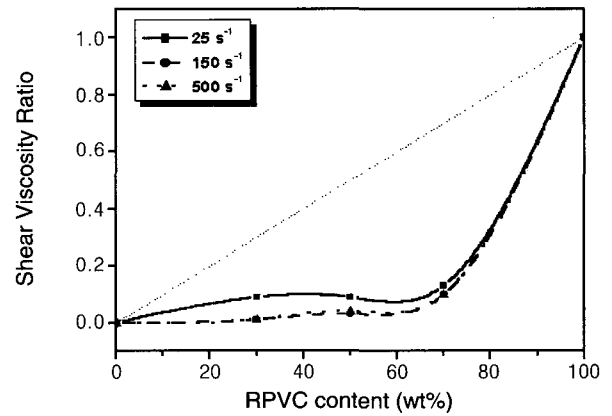
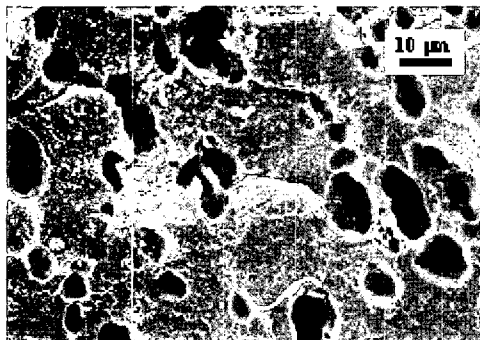
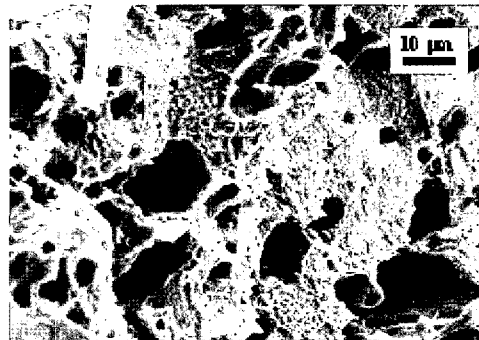


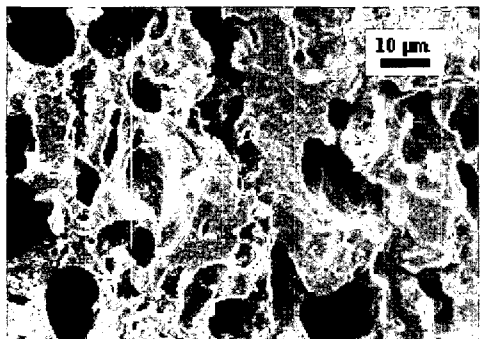
Figure 6. Shear viscosity ratio vs. weight percent of RPVC for RVC/RPE blends at a constant shear rate.



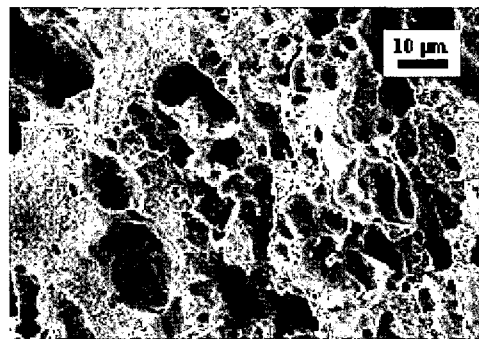
(a) C30-0.1rad/s



(b) C30-100rad/s



(c) C50-0.1rad/s



(d) C50-100rad/s

Figure 7. SEM micrographs of RPVC/RPE blends after measurement of RDS at a constant frequency.

얻어진 값이다.

$$\eta_s^* = \left(\frac{\eta_m^* - \eta_{pe}^*}{\eta_{pvc}^* - \eta_{pe}^*} \right)^\gamma \quad (3)$$

η_s^* 는 계산된 전단 점도비, η_m^* 는 일정한 전단 속도에서 측정된 전단 점도, η_{pe}^* 는 페PE의 전단 점도, 그리고 η_{pvc}^* 는 페PVC의 전단 점도를 나타내며, γ 는 전단 속도를 나타내며, 전단 속도는 25, 150, 500 s⁻¹에서 측정하였다. Figure 6에서 보듯이 각각의 전단 속도에서 대수 가감 법칙에 의한 값과 전단 점도비의 편차는 매우 심한 것으로 확인되었고 이는 페PVC/PE 블렌드의 비상용성을 나타내는 것이다. 전단 속도가 증가함에 따라 점도비는 직선과 큰 편차를 보이고 있는데 이로 보아 전단 속도가 증가함에 따라 이들 블렌드의 상용성이 떨어지는 것으로 관찰된다. 즉, 상용성이 떨어짐에 따라 분산상들이 연속상과 분리되는 거동이 더 빈번해지고 이런 현상은 전단 속도가 증가하면 더욱 심화되어 전단 점도비는 그 편차가 커짐을 관찰할 수 있었다. 조성별로 살펴보면 C50과 C70의 조성에서 직선과 가장 큰 편차를 보이는 것으로 보아 이들 조성비 영역에서 블렌드의 상용성이 가장 안 좋을 것으로 예상된다.

형태학적 특성. 고분자 블렌드의 물성은 이들 블렌드

의 형태학적 특성에 큰 영향을 받는데 형태학적 특성은 두 고분자의 조성, 혼합 조건, 점탄성, 계면 장력 및 화학적, 물리적 성질 등 여러 가지 인자에 의해 결정된다. 일반적으로 고분자를 블렌드하면 조성이 많은 쪽이 연속상을 형성하고, 작은 쪽이 입자 상태의 분산상을 형성한다. 이와 같은 형태학적 특성은 전단 응력이 작용하면 변형이 일어나는데 분산상의 모양이 구상에서 타원형으로 변형이 일어나거나 더욱 가늘고 긴 섬유상으로 변형될 수 있다. 본 연구에서는 블렌드의 연속상과 분산상이 응력을 받았을 때 형태학적 특성이 어떠한 영향을 받는지를 관찰하였다.

평형판 레오미터 실험 후 얻어진 시료를 THF 용매로 페PVC를 녹인 후 주사 전자 현미경으로 관찰하였다. Figure 7은 C30과 C50 조성에서 진동수 0.1과 100 rad/s에서 관찰된 주사 전자 현미경 사진이다. 진동수에 따른 변화를 보면 진동수가 작은 경우는 분산상의 형태는 주로 구형과 약간 길어진 타원형을 유지하고 있으나 진동수가 높아지면 분산상의 형태는 일그러진 형태를 보인다. 이는 분산상에 큰 응력이 가해지므로 서로 뭉쳐서 약간 커지거나 분산상이 깨지는 것으로 관찰된다. 이와 같이 페PVC/페PE 블렌드는 응력을 크게 받게 되면 분산상의 크기가 커지며 분산상의 형태도 매우 조잡해져 블렌드의 상용성

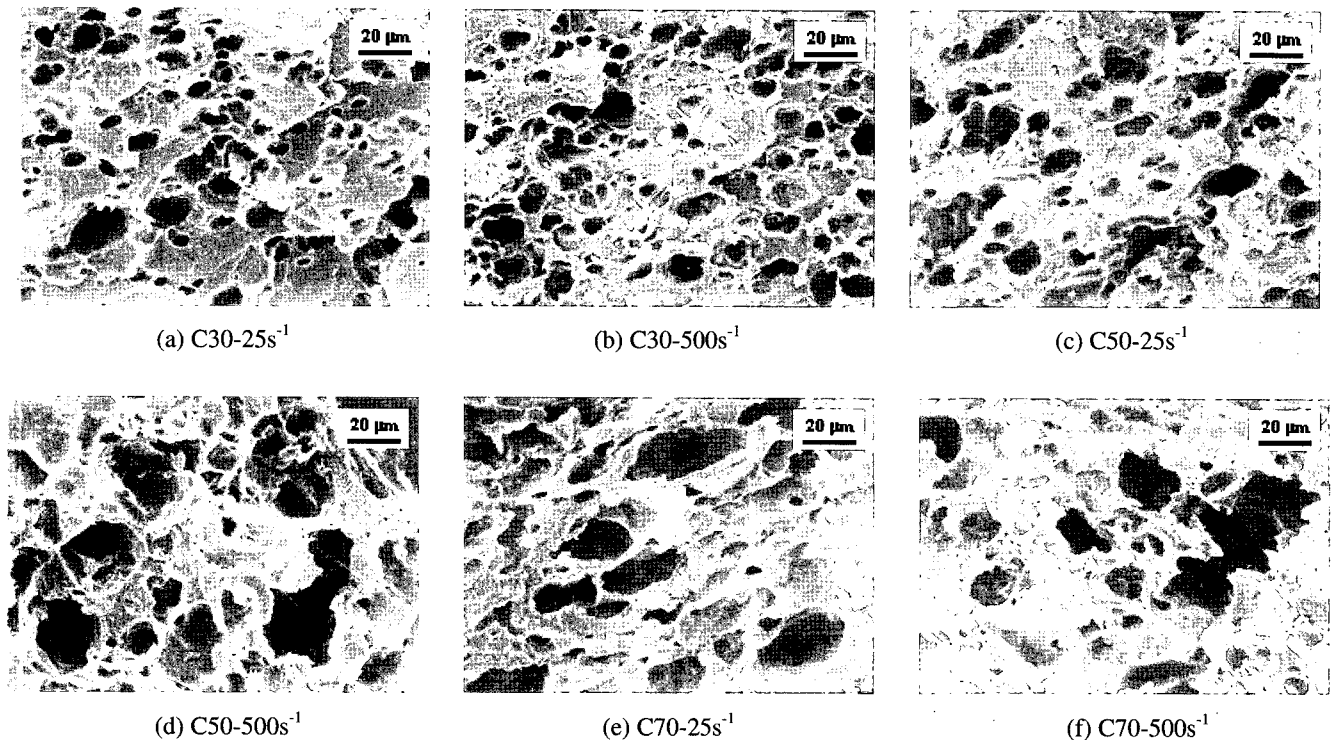


Figure 8. SEM micrographs of skin region of RPVC/RPE blends after experimental of capillary rheometer.

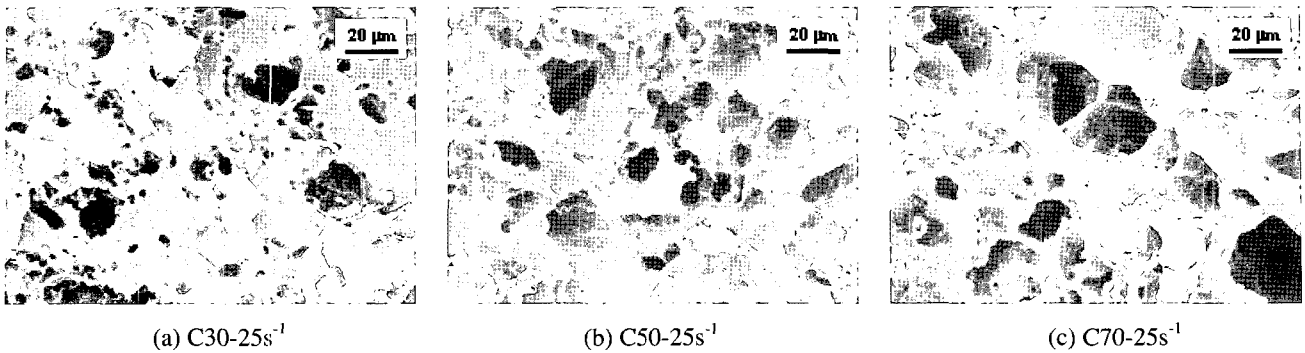


Figure 9. SEM micrographs of center region of RPVC/RPE blends after experimental of capillary rheometer.

이 감소하는 것으로 관찰된다. Figure 7에서 관찰된 형태학적 특성의 변화는 Figure 4에서 예측한 결과와 일치하는 것이다.

Figures 8과 9의 주사 전자 현미경 사진은 모세관 레오미터 실험을 마친 후 관찰된 사진으로 Figure 8은 필라멘트 표면층을 관찰한 사진이고, Figure 9는 필라멘트의 내부층을 관찰한 사진이다. Figure 8은 전단 속도에 따른 각각의 조성에서의 형태학적 특성 변화를 관찰한 사진으로 전단 속도 25 s⁻¹에서의 분산상의 크기는 500 s⁻¹에서의 분산상의 크기와 비교해 보았을 때 상대적으로 작은 크기를 나타내었다. 이는 점도가 높은 페PVC 분산상이 높은 전단속도에서 점도가 작은 페PE보다 잘 흐르지 않아 서로 약간씩 뭉쳐서 나타나는 현상이라 예상된다. C70의 조성에서는 분산상이 관찰되나 서로 연속적인 형태학적 특성을 관찰할 수 있었다.

필라멘트의 단면 관찰 중 흥미로운 것은 표면층과 내부의 형태학적 특성이 서로 상이하다는 것이었다. Figure 9는 필라멘트 내부의 주사 전자 현미경 사진으로 전단 속도 25 s⁻¹에서 Figure 8에서의 표면층과 비교해보면, 동일한 조성에서 서로 다른 형태가 관찰된다. 내부층의 분산상의 크기는 표면층의 높은 전단 속도에서 관찰되는 분산상 크기를 나타내었다. 이와 같은 현상은 분산상이 동일한 전단 속도에서 필라멘트의 내부로 몰리는 경우이거나, 모세관 내에서 표면과 내부에서 생기는 전단 속도 차이에 기인한 것으로 생각된다.

상용화제의 효과. 지금까지 단순 블렌드에 대한 유변학적 성질과 형태학적 특성을 관찰하였다. 그러나 서로 상용성이 매우 나쁜 것으로 관찰되어 이들 블렌드의 상용성을 향상시키기 위해 페PVC와 페PE 모두 상용성이 좋은 EVA와 이오노머를 상용화제로 사용하였다. Figure 10은 C50 조성에서 상용화제를 첨가했을 때의 전단 속도에 대한 전단 점도를 나타낸 그림이다. 이들 세가지 블렌드에

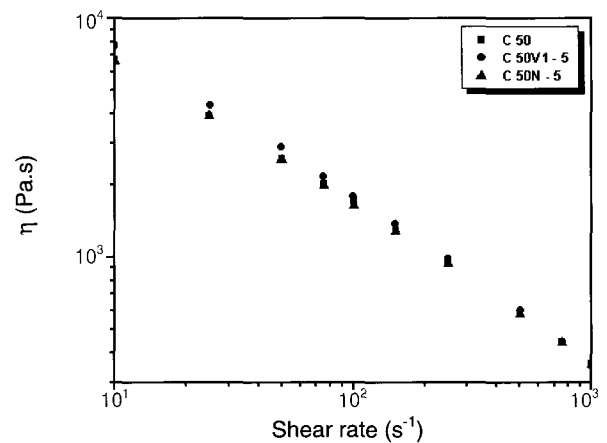


Figure 10. Viscosity as a function of shear rate for RPVC, RPE, and RPVC/RPE(50/50) blend with different compatibilizers.

대한 점도를 보면 큰 차이는 보이지 않으나 단순 블렌드인 C50보다 EVA를 상용화제로 첨가한 것이 약간 점도가 증가하는 현상을 관찰할 수 있었으며, 이오노머를 사용한 경우에는 점도가 감소하는 현상도 관찰되었다. 그러므로 EVA를 사용함으로써 페PVC와 페PE간의 계면 장력이 감소한 것임을 알 수 있었고 분산상이 작아질 것으로 예상되어진다. 두가지 서로 다른 상용화제에 대해 비교해보면, EVA를 사용한 블렌드는 이오노머를 사용한 블렌드보다 전단 점도가 높게 나타나는 것으로 관찰되었는데 이는 EVA가 상용화제로서의 효과가 이오노머보다 큰 것으로 관찰된다. 이와 같은 현상을 보다 잘 관찰하기 위해 전단 점도 실험에서 얻어진 필라멘트의 단면을 주사 전자 현미경을 사용하여 형태학적 특성을 관찰하였다. Figure 11은 이들 블렌드의 주사 전자 현미경 사진으로 상용화제의 효과를 뚜렷이 관찰할 수 있었다. Figure 11에서 (a)는 상용화제 EVA가 첨가되었을 때 얻은 주사 전자 현미경

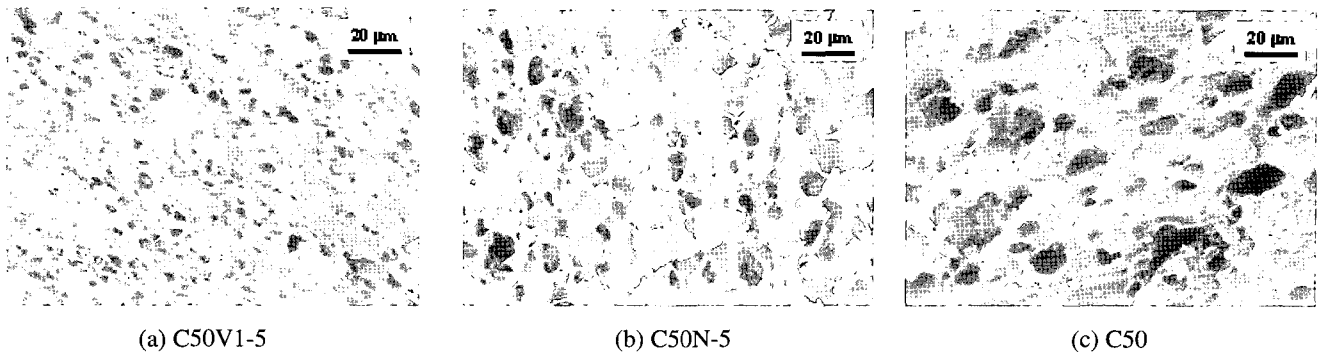


Figure 11. SEM micrographs of RPVC/RPE blends with different compatibilizers.

사진이고, (b)는 이오노머를 첨가한 것이며, (c)는 C50 단 순 블렌드의 주사 전자 현미경 사진이다. 이들의 형태학적 특성에서 확연한 차이점을 관찰할 수 있었는데 상용화제가 첨가됨에 따라 분산상의 크기가 보다 미세해진 것으로 관찰되었다. 이와 같은 형태학적 특성 변화는 Figure 10에서 관찰된 전단 점도에서의 상용화제 효과와 일치하는 현상이다.

4. 결론

RPVC의 재활용 기술 개발을 위해 함께 수거되는 RPE와 용융 블렌드하여 이들의 형태학적 특성 및 유변학적 거동을 관찰하여 상용성에 대한 연구를 하였다. 이전 논문에서⁷ 상용성이 우수한 EVA와 상대적으로 상용성이 약간 미미한 이오노머를 상용화제로 사용하였다. 블렌드의 평형 토크로부터 페PVC/페PE 블렌드는 NDB 거동을 하는 것으로 관찰되었다. 복합 점도와 전단 점도를 측정하여 블렌드의 비상용성인 것을 확인하였다. 또한 이들 블렌드의 형태학적 특성의 조사 결과, 분산상의 크기가 매우 크게 관찰되었다. C70 조성에서 형태학적 특성을 관찰하면 분산상인 페PVC 주변을 페PE가 감싸고 있는 것이 확인되었으며, 전단 점도 측정 후 얻은 시료는 내부의 분산상이 외부의 분산상보다 크게 관찰되는 것이 확인되었다. 비상용성의 블렌드에 상용화제를 첨가한 결과 분산상의 크기가 2배 이상 작아지는 것으로 관찰되었다.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술부 산업폐기물 재활용 기술개발 사업의 페PVC재활용 기술개발(M101KE010001-C2K0501-00910)에 의하여 연구된 것으로 관계제위 여러 분께 감사드립니다.

References

1. L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", Hanser Publishers,

New York, 1992.
 2. B. D. Favis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 285 (1990).
 3. K. S. Minsker, *Polym. Sci. Ser. B*, **42**(1-2), 44 (2000).
 4. Y. Sakata, M. A. Uddin, K. Koizumi, and K. Murata, *Polym. Degrad. Stab.*, **53**, 111 (1996).
 5. A. Ghaffar, G. Scott, and P. Crowther, *Eur. Polym. J.*, **14**, 631 (1976).
 6. D. R. Paul, C. E. Vinson, and C. E. Locke, *Polym. Eng. Sci.*, **12**, 157 (1972).
 7. J. C. Park, J. C. Won, K. Y. Choi, S. M. Cho, M. K. Kim, and J. H. Lee, *Polymer(Korea)*, **26**, 1 (2001).
 8. Y. D. Gong and J. H. Lee, *Chemworld*, **41**, 46 (2001).
 9. H. Harada, *Plastics(Japan)*, **49**(9), 18 (1998).
 10. G. Akevali, C. A. Bernardo, J. Leidner, L. A. Utracki, and M. Xanthos, "Frontiers in the Science and Technology of Polymer Recycling", Chap. 4, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1998.
 11. H. Peixin, X. Weidong, H. Shiqiang, and C. Shiyuan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2535 (1997).
 12. A. Ghaffar, C. Sadrmohaghegh, and G. Scott, *Eur. Polym. J.*, **17**, 941 (1981).
 13. M. Hajian, C. Sadrmohaghegh, and G. Scott, *Eur. Polym. J.*, **20**, 135 (1984).
 14. P. Bataille, C. Jolicoeur, and H. P. Schreiber, *J. Vinyl. Tech.*, **2**(4), 218 (1980).
 15. A. Aji, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 64 (1995).
 16. J. Francis and K. E. George, *J. Elast. Plast.*, **24**, 151 (1992).
 17. C. E. Locke and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2597 (1973).
 18. D. R. Paul, C. E. Locke, and C.E. Vison, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 202 (1973).
 19. J. L. White and K. Min, "Polymer Blends and Mixtures", Martinus Nijhoff, Dordrecht, The Netherlands, 1984.
 20. C. M. Roland, *J. Polym. Sci.; Part B: Polym. Sci.*, **26**, 839 (1988).
 21. N. M. Rezanova and M. V. Tsebrenko, *Kampoz. Polym. Materials*, **11**, 47 (1981).
 22. R. Darby, "Viscoelastic Fluids: An Introduction to Their Properties and Behavior", Chap. 2, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1976.