

폐폴리(염화 비닐)계 고분자 블렌드의 구조 및 물성 연구(III) - 상용화제의 종류 및 혼합 조건에 따른 폐폴리(염화 비닐)/폴리에틸렌 고분자 블렌드의 형태학 및 물성

유영재 · 박재찬 · 원종찬 · 최길영 · 이재흥[†]
한국화학연구원 고분자나노소재연구팀
(2004년 4월 21일 접수, 2004년 11월 3일 채택)

Morphology and Mechanical Properties of Recycled PVC Blends (III) - Morphologies and Mechanical Properties of Recycled PVC/PE Blends with Different Kinds of Compatibilizers and Mixing Conditions

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

Polymeric Nanomaterials Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology,
P. O. Box 107, Yuseong, Daejeon 305-600, Korea

[†]e-mail : jahlee@kriict.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)의 용융 블렌드에 대한 연구로 상용성 향상을 위해 비닐 아세테이트 함량이 다른 4 종류의 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (EVA)와 에틸렌 메타크릴산 나트륨염 공중합체 (이오노머)를 상용화제로 사용하였으며, 혼합 순서 및 횟수를 변화시키며 물성의 변화를 조사하였다. 비닐 아세테이트의 함량이 높은 EVA가 상용화제로 첨가되었을 경우, 소량 첨가시 큰 인장 강도의 변화를 확인할 수 있었으며 이오노머의 경우에는 첨가되는 양에 따라 인장 강도가 서서히 증가되는 경향을 관찰할 수 있었으며, 이러한 결과는 형태학적 특성 변화를 관찰하여 확인할 수 있었다. 블렌드에서의 상용화제의 종류에 따른 상용성은 적외선 분광기를 사용하여 관찰하였으며, 기계적 물성 분석을 통해 EVA 첨가시 이에 따른 인장 강도의 증가를 확인할 수 있었다. 또한, 혼합 순서 및 횟수 변화에 따른 물성의 변화를 확인하였다.

ABSTRACT : The polymer blends of waste poly(vinyl chloride) (RPVC) and waste polyethylene (RPE) were prepared by melt mixing. Various ethylene-vinyl acetate copolymers (EVA) and ethylene-methacrylic acid Na salt copolymer (ionomer) were used as compatibilizer. Their morphologies and mechanical properties were evaluated as a function of mixing sequence and time. EVA with high vinyl acetate contents showed a rapid increment of tensile properties when small amount was added. Tensile properties of the blends were gradually increased with the addition of ionomer. Morphologies of RPVC/RPE blends were analyzed by scanning electron microscopy. FT-IR data showed that EVA was a good compatibilizer in RPVC/RPE blend compared to ionomer. Mechanical properties of the blends were highly enhanced when RPVC and compatibilizer were mixed and first RPE was added later.

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

1. 서론

두 가지 이상의 고분자를 혼합하여 물성을 강화시키거나 각 성분 고분자의 열등한 물성을 상호 보완하기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다. 서로 상용성이 있는 고분자

블렌드 (miscible polymer blend)¹도 여러 가지가 발견되었으나 아직도 대부분의 고분자 블렌드는 비상용성 고분자 블렌드 (immiscible polymer blend)로 나타나고 있다.^{2,3} 상용성이 좋은 고분자 블렌드의 기계적 물성은 대부분이 두 고분자의 조성에 비례하기 때문에 성분 고분자보다 우수

한 물성을 기대하는 것이 매우 어렵다. 한편 비상용성 고분자 블렌드에서는 형태학적 특성이 물성에 매우 큰 영향을 미치므로 계면을 강화시켜 형태학적 특성을 조절하면 두 가지 고분자에서는 전혀 얻을 수 없는 새로운 물성의 발현이 가능하다. 비상용성 고분자 블렌드의 경우, 최종 성형제품의 기계적 물성 증대와 분산상의 균일한 형태학적 특성을 얻기 위해서는 분산성의 향상이 필수적인 요소로 요구된다. 이와 같이 재료로서의 우수한 물성을 얻기 위하여 비혼화성 고분자 블렌드를 상용화시키는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 그 방법으로는 다음과 같은 것이 있다.⁴ 그라프트 또는 블록 공중합체와 같은 상용화제를 사용하는 방법, 고분자 블렌드 제조 시에 두 고분자 사이의 탄성을 일으키는 방법, 상호 침투 망상 고분자를 제조하는 방법, 두 고분자를 가교시키는 방법, 성능이 좋은 가공 기계를 사용하는 방법 등 매우 다양한 방법이 사용되고 있다. 비상용성 고분자 블렌드의 경우에 대해 Heiken,^{5,7} Ide,⁸ 등은 2성분계 비상용성 블렌드에 제3의 성분을 소량 첨가시킴으로써 보다 균일한 분산성을 얻을 수 있다는 결과를 보고하였는데 이때 첨가시키는 제3의 성분을 “상용화제 (compatibilizer)” 또는 “계면 활성제 (interfacial agent)”라 칭하고 있다. 일반적으로 적합하게 설계된 블록 공중합체나 그라프트 공중합체는 혼합될 블렌드의 두 상의 계면에 위치하게 되는데, 이 첨가되는 물질이 조성 고분자와 화학적으로 조성이 동일하거나 유사하여 각각 조성 고분자 도메인에 혼입되는 경우가 가장 좋은 물성을 기대할 수 있다. 이 경우 비상용성인 두 상간의 계면에 너지의 감소, 혼련시 분산상의 보다 균일한 분산, 거시적 상분리 현상 억제 및 계면 접착력의 향상 등의 효과를 기대할 수 있으며, 이는 고분자의 물성 및 형태학적 특성 변화에 결정적인 역할을 한다.⁹

많은 고분자들 중에 저렴하고 기계적 물성이 우수한 폴리(염화 비닐) 수지 [poly(vinyl chloride), PVC]를 다른 고분자와 블렌드하기 위하여 PVC와 상용성이 좋은 고분자를 찾으려는 연구가 많이 행하여지고 있다. PVC는 경질에서 연질까지 다양한 종류와 건축재에서 생활용품까지 폭 넓은 용도로 사용되는 범용 플라스틱으로 화학 안정성과 가공성이 우수한 소재이다. PVC는 파이프, 창틀 등 사용연한이 긴 용도로도 사용되지만 필름, 전선 등 비교적 사용연한이 짧은 용도로도 다량 사용되므로 폐폴리(염화 비닐) 수지 (RPVC)의 재활용은 매우 중요한 분야이다. 그러나 RPVC는 다른 수지에 비해 열안정성이 매우 나빠 가공시에 황변 현상이 심하고 분해에 따른 염화수소 가스의 발생으로 자체의 물성 저하뿐 아니라 다른 수지의 특성을 크게 훼손하며 가공기기를 부식시키는 단점을 갖고 있기 때문에 폐플라스틱의 재활용에 큰 장애가 되고 있

다.^{10,11} 따라서 폐폴리(염화 비닐) 수지 (RPVC)의 재활용은 폐폴리에틸렌 (RPE)이나 폐폴리에스터 (waste polyethylene terephthalate, RPET)와 비교하여¹²⁻¹⁴ 볼 때 재활용율이 낮다. 또한, RPVC를 소각할 경우에는 부식성이 강한 염화수소가 발생하고 맹독성 유해 물질인 다이옥신의 생성 가능성이 있기 때문에 환경적인 측면을 고려할 때 재활용하는 것이 바람직하다.^{15,16}

RPVC는 페플라스틱 중에서 폴리에틸렌 (PE), 폴리프로필렌 (PP) 다음으로 많은 양이 수거된다. 또한 수거되는 RPVC의 일부는 다른 고분자와 섞여서 수거되므로 이들 고분자를 각각 분리하여 재활용하는 것보다는 혼합되어 있는 상태에서 재활용하는 방안이 보다 경제적이다. 특히 혼합된 RPVC의 경우 예를 들면 농업용 보온 필름과 같은 경우에는 PE와 PVC 필름이 접착되어 분리가 용이하지 않으므로¹⁷ 주로 소각에 의존하여 처리되고 있는 실정이다. 따라서 폐PVC를 다른 수지, 특히 RPE나 PP같은 올레핀계 수지와 블렌드의 형태로 재활용하는 것이 바람직하나 일반적으로 이들 성분 사이의 상용성이 매우 나쁘기 때문에 물성, 가공성이 떨어져 재활용에 큰 제약이 되고 있다.

페플라스틱이 아닌 순수 PVC/PE 블렌드의 경우에는 이런 비상용성을 극복하고 물성을 향상시키기 위하여 많은 연구가 진행되어 왔다. 먼저 기계적, 물리적 물성을 향상시키기 위해 여러 가지 상용화제, 예를 들면, 염화 폴리 에틸렌 (chlorinated polyethylene),^{18,21} 스타이렌-부타디엔-스타이렌 삼원 공중합체 (styrene-butadiene-styrene terpolymer),¹⁹ 천연 고무 (natural rubber),¹⁹ 에틸렌-프로필렌-디엔 고무 (ethylene-propylene-diene rubber),^{19,20} 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (ethylene vinyl acetate copolymer),^{21,22} 이오노머 (ethylene methacrylic acid sodium salt copolymer),²² Elvaloy (terpolymer plasticizer) 등을²¹ 사용하여 상용성을 향상시키는 결과가 보고되어 있으며, 또한 다큐밀 과산화물과 같은 가교제를 사용하여 계면에서의 가교 결합에 의한 계면 결합력을 증대시키는 연구도 진행되어 왔다.²³⁻²⁵

본 연구에서는, RPVC와 RPE로 이루어진 고분자 블렌드의 유변학적 물성, 기계적 물성, 형태학적 특성의 상관 관계를 살펴본 이전의 논문에 이어,^{26,27} 용융 혼합 방법으로 제조하여 조성에 따른 형태학적 특성 및 인장 특성을 조사하고 상용성 향상을 위해 주사슬은 PE와 친화력이 큰 에틸렌 그룹으로 이루어져 있고, 곁사슬은 PVC와 친화력이 큰 에스터 그룹으로 되어 있는 공중합체들을 상용화제로 사용하여 각각의 상용화제들이 상용성에 미치는 영향을 관찰하였다. 또한 동일 종류의 상용화제 중 포함하는 에스터 그룹의 함량에 따른 상용성에 대한 연구를 하였다. 주사 전자 현미경을 통한 형태학적 특성의 관찰

과 인장 강도의 측정에 의한 기계적 물성 변화로부터 상용성 향상 정도를 비교 검토하였고, 분광학적인 방법을 사용하여 상용화제가 블렌드의 조성물과 어떠한 반응을 일으키는지를 관찰하였다.

2. 실험

재료. 기본 수지인 페폴리(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, 페폴리에틸렌 수지는 용융지수가 0.95 g / 10 min인 선형 저밀도 폴리에틸렌과 저밀도 폴리에틸렌으로 구성된 공업용 포장팩과 용융지수가 0.4 g / 10 min인 고밀도 폴리에틸렌으로 구성된 폐유병으로 세척하고 170 °C에서 2500 psi로 압축성형 후 펠렛 크기로 절단하여 사용하였다. 사용된 상용화제는 비닐아세테이트 함량이 서로 다른 4 종류의 에틸렌비닐아세테이트 (EVA)와 이오노머로 Table 1에 특성과 종류를 나타내었다.

혼합 및 특성 분석. RPVC, RPE 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 있었으며 혼합 과정에서 추가적인 분해 방지제가 없어도 열분해는 일어나지 않음을 확인하였다. 혼합하여 얻은 혼합물은 인장 강도를 측정하기 위해 180 °C로 온도가 조절된 압축 성형기에 140×140×2 mm 금형을 사용하여 3분간 예비 가열한 후 5분간 압력을 주어 쉬트를 제작하여 인장 강도 시험 시편으로 가공하였다. 시험

시편으로 제조한 블렌드 조성물의 기계적 물성은 상온에서 Instron 8516을 사용하여 속도 50 mm/min으로 인장 강도를 측정하였다 (ASTM D638). 형태학적 특성의 분석은 쉬트를 액체 질소에서 급랭하여 파단하고, 조성물 중에 함유된 PVC를 테트라하이드로퓨오스 (THF)으로 추출한 후 JEOL JSM-840A SEM (scanning electron microscope)으로 파단면 관찰 및 도메인 크기 분석을 실시하였다. 상용화제의 상용성 분석을 연구하기 위한 ATR 분석은 제조된 쉬트를 Bruker vector/22 NIR spectrometer를 사용하여 관찰하였다.

혼합 조건 및 윗수 변화에 따른 물성 변화. RPVC/RPE 블렌드의 혼합 순서 및 윗수의 변화에 따른 물성 및 형태학적 특성의 측정을 위해서, RPVC와 RPE를 상용화제 없이 혼합하는 경우 (NC), RPVC, RPE와 상용화제를 동시에 혼합하는 경우 (SB), RPVC와 RPE를 먼저 혼합 후 상용화제를 첨가하는 경우 (VB), RPVC와 상용화제를 먼저 혼합 후 RPE를 첨가하는 경우 (EB), 그리고 RPE와 상용화제를 먼저 혼합 후 RPVC를 첨가하는 경우 (CB)의 5종의 조건으로 혼합을 수행하였다. 이외에 혼합 윗수의 증가에 따른 물성 및 형태학적 특성 변화의 측정을 위해 혼합 윗수를 3회까지 실시하였다 (Table 1).

3. 결과 및 토론

상용화제의 종류 및 함량에 따른 물성 및 형태학적 특성 변화. 본 연구에서는 두 수지간의 상용성을 관찰하기 위해 RPVC/RPE/상용화제를 용융 블렌드한 후 전자 현미경 사진으로 파단면의 분산상 크기, 모양 및 분포 상태를 분석하였다. 블렌드의 조성비 변화는 RPE가 연속상을 이룰 것으로 예상되는 RPVC/RPE : 30/70 (C30), 두 고분자가 서로 연속상을 이룰 것으로 예상되는 RPVC/RPE : 50/50 (C50), 그리고 RPVC가 연속상을 이룰 RPVC/RPE : 70/30 (C70)의 3가지로 수행하였다. RPVC가 연속상을 이루지 않는 경우 (RPVC/RPE : 30/70 및 50/50)는 RPVC를 THF에 녹여낸 후 파단면의 형태학적 특성을 관찰하였으며, RPVC가 연속상을 이루는 경우 (RPVC/RPE : 70/30)는 형태학적 특성의 변형을 방지하기 위해 RPVC를 녹여내지 않고 직접 전자 현미경 사진을 관찰하였다.

Figure 1에서 관찰되는 것과 같이 RPVC/RPE의 조성이 30/70에서는 분산상의 모양이 약간 찌그러진 타원형으로 5~10 μm 정도의 크기를 가지며 분산상이 균일하지 않게 분포되어 있다. 50/50 조성에서는 20~30 μm 크기의 큰 RPVC 영역이 약간 연속적인 모양을 이루고 있어 상전이가 일어나는 조성으로 보인다. 70/30의 조성에서는 뚜렷이 분산상을 관찰하기가 곤란하나 두 수지간의 상용성이

Table 1. Types and Properties of Compatibilizers

Polymer Coding	Company	Commercial Name	MI (g/10 min)	Co-monomer (wt%)
^a V28	SEETEC	VA	6.0	Vinyl acetate (28)
V25	Dupont	Evaflex	2.0	Vinyl acetate (25)
V19	Hanwha chemical	EVA	1.8	Vinyl acetate (19)
V15	SEETEC	VS	2.2	Vinyl acetate (15)
^b N	Dupont	Surlyn	2.8	Methacrylic acid Na salt (15)

^aV28 : Ethylene vinyl acetate copolymer, vinyl acetate content 28 wt%.
^bN : Ethylene-methacrylic acid Na salt copolymer.

매우 안 좋아 상분리가 심하게 일어나는 조성이라 생각 되어진다. 이처럼 RPVC/RPE의 블렌드는 분산상 크기가 상당히 큰 비상용성을 나타내고 있다.

이처럼 비상용성을 갖는 RPVC/RPE의 상용성을 향상 시키기 위해 여러 가지 상용화제를 사용하였는데 이는 이전 논문에서^{26,27} 사용했던 상용화제 중 상용성을 크게 향상시키는 EVA와 상용성 증가가 미미한 이오노머를 선택 하여 상용화제 함량을 증가시키며 상용성에 어떠한 영향

을 미치는지를 관찰하였으며, 상용성을 크게 향상시키는 EVA에서 비닐 아세테이트의 함량에 따라 상용성에 어떤 영향을 주는지를 관찰하였고 이들의 특징과 물성은 Table 1에 나타내었다.

상용화제를 사용하여 만든 블렌드의 파단면을 관찰해 보면 Figure 2에서 보는 바와 같이 RPVC/RPE : 30/70 (C30)에서 분산상으로 존재하는 RPVC를 용매 THF로 추출하여 전자 현미경 사진으로 RPVC 분산상 크기와 분포 상태

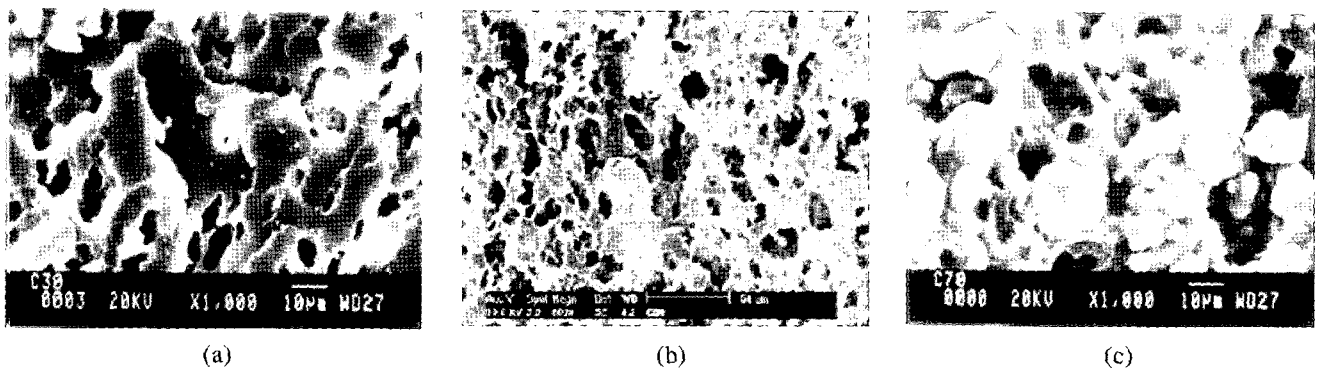


Figure 1. SEM microphotographs of RPVC/RPE blends with different compositions. (a) RPVC/RPE 30/70, (b) RPVC/RPE 50/50, and (c) RPVC/RPE 70/30.

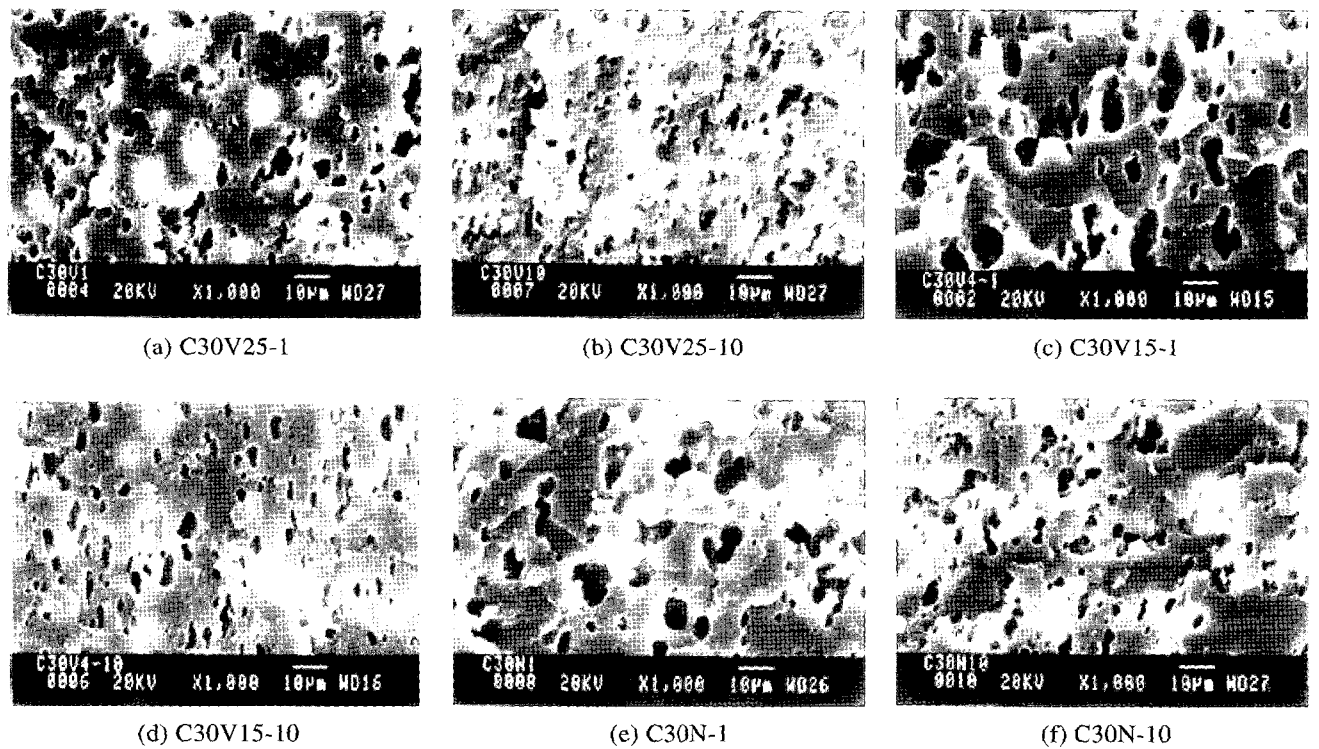


Figure 2. SEM microphotographs of RPVC/RPE 30/70 blends with various compatibilizers. (a) C30 V25-1 wt%, (b) C30 V25-10 wt%, (c) C30 V15-1 wt%, (d) C30 V15-10 wt%, (e) C30 N-1 wt%, and (f) C30 N-10 wt%.

를 분석하였다. Figure 1(a)의 단순 블렌드와 비교해 보면 상용화제를 첨가했을 때 전체적으로 분산상 크기가 감소한 것을 관찰할 수 있으며, EVA를 상용화제를 사용한 것이 이오노머를 상용화제로 사용한 것보다 분산상의 크기가 감소한 것으로 보아 보다 우수한 상용성을 나타낼 것으로 예측된다. 또한 상용화제를 1 wt% 첨가한 것보다 10 wt% 첨가한 것이 분산상의 크기가 두 배 이상 작아진 것으로 보아 상용화제가 증가함에 따라 분산상의 크기가 작아지며 물성도 향상될 것으로 예측된다. Figure 2의 (a)와 (b)는 비닐 아세테이트 함량이 25%인 EVA를 상용화제로 사용한 것이고 (c)와 (d)는 비닐 아세테이트 함량이 15%인 EVA를 사용한 것으로 이들을 비교해 보면 단순 블렌드에 1 wt% 첨가하였을 때 (a)가 (c)에 비해 뚜렷하게 분산상의 크기가 작은 것이 관찰되며 10 wt% 첨가되었을 때도 역시 (b)가 (d)에 비해 분산상의 크기가 작은 것으로 관찰된다. 이와 같은 사실로 볼 때 상용화제로서는 이오노머보다는 EVA가 보다 효과가 좋은 듯하며, EVA를 상용화제로 사용할 때는 비닐 아세테이트 함량이 높은 것이 RPVC/RPE 블렌드의 상용성을 향상시키는 것으로 확인되었다.

상용화제의 효과를 설명하기 위해서는 일반적으로 두 가지 면에 대하여 연구하는데, 첫째는 첨가된 상용화제가 연속상과 분산상의 계면에 위치하여 작용하는 힘의 전달을 증가시켜 기계적 물성을 향상시키는 것에 대한 것과, 다른 한가지는 첨가되는 상용화제의 양에 따라 분산상의 크기를 살펴보는 것이다. 분산상의 크기와 기계적인 물성은 서로 상관 관계를 가지고 있으므로 본 연구에서는 상용화제의 종류와 첨가되는 양에 따라 분산상의 크기와 기계적 물성인 인장 강도와와의 상호 관계를 관찰하였다. Figure 3은 세가지 상용화제에 대한 각각의 함량에

서의 분산상 크기를 측정된 것을 나타내었다. Figure 2를 분석하여 예측한 것처럼 분산상의 크기는 비닐 아세테이트 함량이 높은 EVA (V25)를 첨가하였을 때 가장 작은 분산상의 크기를 나타내었고, EVA (V15)를 상용화제로 사용하였을 때 역시 분산상의 크기가 점차적으로 감소하는 것이 관찰되었다. 이오노머 (N)가 상용화제로 사용된 경우 약 3 wt% 까지는 분산상 크기가 단순 블렌드의 분산상 크기와 유사하나 5 wt% 이상 첨가되면 분산상 크기가 크게 감소하는 것으로 관찰되었다. Figure 4는 인장 강도를 나타낸 것으로 조성비 RPVC/RPE : 30/70 (C30)에서 상용화제로 EVA (V25)를 사용하였을 때 인장 강도가 가장 크게 향상되는 것으로 관찰되었다. EVA (V25) 상용화제의 경우 적은 양을 첨가하였을 때 급격히 인장 강도가 증가되고 보다 더 첨가되면 일정하게 유지되는 경향을 보인다. 이오노머 (N)는 첨가되는 양에 따라 인장 강도가 점차적으로 증가되는 경향을 보이며, EVA (V15)의 경우 1 wt% 첨가되면 상용성이 거의 없으나 3 wt% 이상 첨가되면 약간의 상용성을 보이며 점차적인 물성 증가를 나타내었다. Figures 3과 4에서 보는 바와 같이 형태학적 특성과 기계적 물성과의 관계는 매우 밀접하고 상용화제의 상용성에 대한 효과를 관찰할 수 있는 중요한 근거임을 알 수 있었다.

Figure 5는 RPVC/RPE의 전조성에서 상용화제 EVA (V25)와 이오노머 (N)를 5 wt% 첨가하였을 때 인장 강도의 변화를 나타내었다. Figure 5에서 보는 것처럼 단순 블렌드에 비해 상용화제를 사용한 블렌드의 물성이 모두 높게 나왔다. 조성별로 관찰해 보았을 때 RPE와 RPVC중 어느 하나가 각각 연속상 및 분산상을 이루는 영역에서는 상용화제를 사용하여도 큰 물성의 증가를 관찰하기 어려우나 중간 조성의 영역에서는 상용화제의 효과를 크게 관

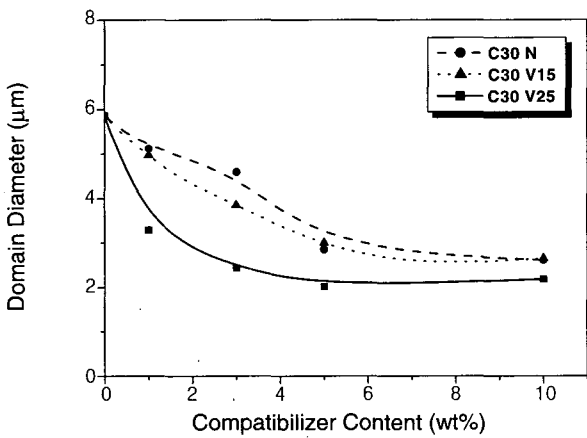


Figure 3. PVC domain sizes in RPVC/RPE blends of 30/70 composition.

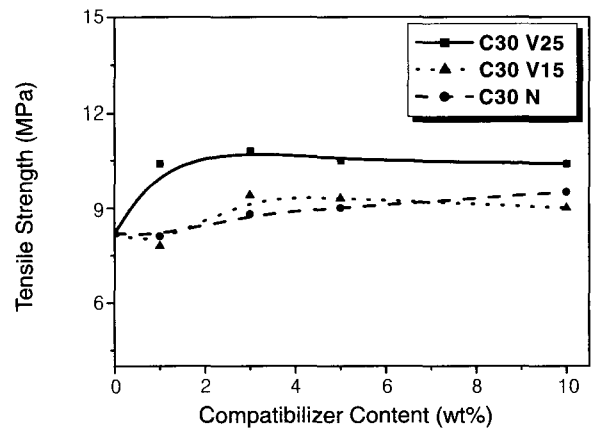


Figure 4. Tensile strength of RPVC/RPE 30/70 blends with EVA and ionomer as a function of compatibilizer content.

찰할 수 있었다. 또한 RPVC/RPE : 70/30의 영역에서 물성의 효과가 매우 크게 증가하는 현상이 관찰된 것으로 보아 두 수지간의 용융 점도 차이에 의한 co-continuity를 나타내는 형태가 조성비 RPVC/RPE : 50/50 (C50)과 70/30 (C70)의 영역일 것으로 예측해 볼 수 있다. 이는 Figure 2에서 형태학적 특성을 통해 관찰한 사실과 거의 일치하는 것이다.

비닐 아세테이트 함량이 서로 다른 동일한 상용화제 EVA를 사용하여 블렌드를 제조하였을 때 공단량체에 따른 물성의 변화를 Figure 6에 나타내었다. 조성비 RPVC/RPE : 30/70 (C30)에서 EVA (5 wt%)를 상용화제로 사용하면

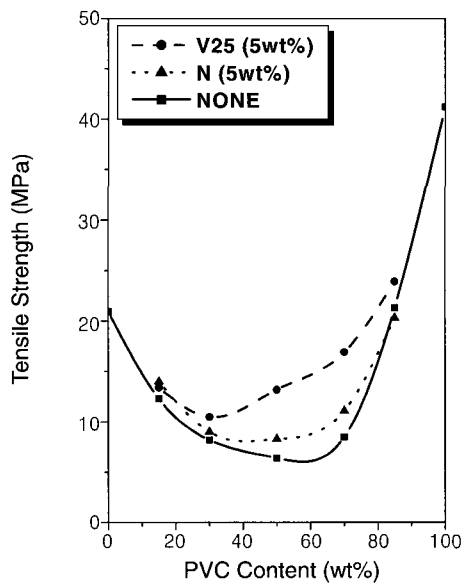


Figure 5. Effect of compatibilizers on tensile strength of RPVC/RPE blends.

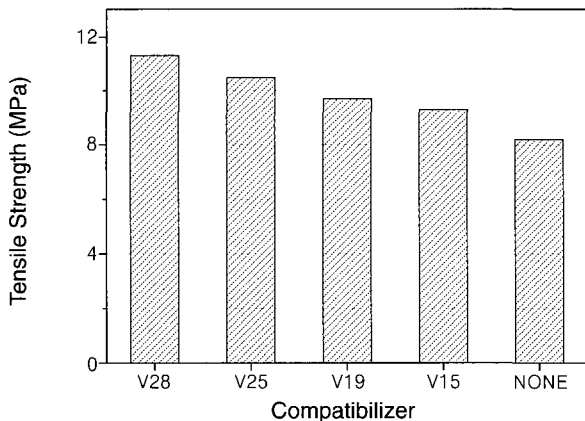


Figure 6. Tensile strength of RPVC/RPE 30/70 blends with EVA as a function of vinyl acetate contents (V28 : vinyl acetate contents 28%, V25 : 25%, V19 : 19%, V15 : 15%).

Figure 6에서 보는 바와 같이 단순 블렌드의 물성보다 크게 관찰되며, 상용화제의 공단량체인 비닐 아세테이트의 함량이 증가함에 따라 물성이 향상되는 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같이 상용화제 EVA는 비닐 아세테이트 함량이 증가함에 따라 상용성이 증가하는데 이는 극성을 띠는 비닐 아세테이트와 RPVC 사슬의 극성 그룹간의 상호작용에 의한 것으로²⁸ 비닐 아세테이트의 함량이 증가할수록 상용성이 증가되는 것이다. PVC와 EVA가 완전한 상용성을 갖기 위해서는 EVA의 공단량체인 비닐 아세테이트의 함량이 대략 60~5%가 되어야 하고 이보다 적은 함량을 갖는 EVA는 약간의 상용성을 띤다고 보고되어 있다.²⁹ 그러나 본 연구에서는 원료 물질이 폐수지라는 것과 경제적인 관점을 고려하여 비닐 아세테이트 함량이 30% 이상인 EVA는 배제하였다.

상용화제의 상용성을 연구하기 위해 ATR를 사용하여 관찰하였다. 상용화제의 에스터 그룹과 조성물간의 상호작용을 관찰하였는데 Figure 7에서 보는 바와 같이 EVA는 에스터 그룹 (1740 cm⁻¹)이 다량 존재하나 상용화제로 사용되어 단순 블렌드에 첨가되면 에스터 그룹의 일부는 RPVC에 다량 포함되어 있을 것으로 사료되는 충전제 등의 무기첨가제와 반응하여 염의 형태 (1590 cm⁻¹)로 바뀌는 것으로 관찰된다. 그러나 일부는 여전히 에스터 그룹 (1736 cm⁻¹)을 형성하고 있어 이들 에스터 그룹이 RPVC의 극성 그룹과 반응하는 것으로 예상된다. 반면 이오노머의 에스터 그룹 (1699 cm⁻¹)은 거의 대부분이 이미 염 형태 (1593 cm⁻¹)로 바뀌어 에스터 그룹 (1730 cm⁻¹)은 소량 존재하게 되고, 이들이 RPVC 극성 그룹과의 상호작용은 상당히 미비할 것으로 예상되어 진다. 그러므로 Figure 5에서 본 것처럼 상용화제로서의 역할은 이오노머보다 EVA가 보다 우수하게 나타나고, 이오노머의 사용시 1.3배 정도 증가하던 인장 강도의 경우에도, EVA를 사용한 경우

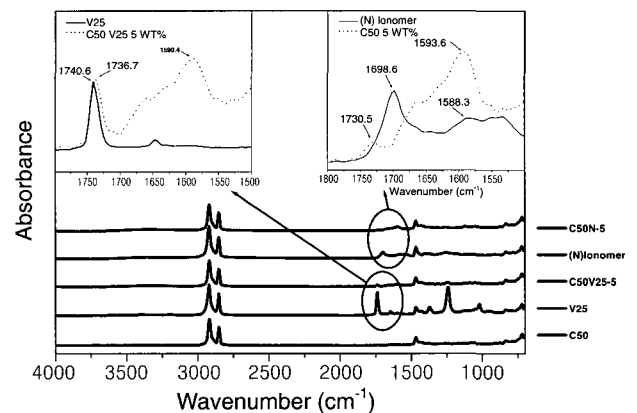


Figure 7. ATR spectra of RPVC/RPE : 50/50 blends and compatibilizers.

2배 이상 증가함을 관찰할 수 있었다.

혼합 조건 및 희수 변화에 따른 물성 변화. RPVC와 RPE의 혼합 조건 및 혼합 희수의 변화에 따른 물성 및 형태학적 특성 변화에 대해 연구하였다. 혼합 조건은 Table 2에 나타난 바와 같이 RPVC와 RPE를 상용화제 없이 혼합하는 경우 (NC), RPVC, RPE와 상용화제를 동시에 혼합하는 경우 (SB), RPVC와 RPE를 먼저 혼합 후 상용화제를 첨가하는 경우 (VB), PVC와 상용화제를 먼저 혼합 후 RPE를 첨가하는 경우 (EB), 그리고 RPE와 상용화제를 먼저 혼합 후 RPVC를 첨가하는 경우 (CB)의 5종에 대해 실험을 수행하였다. 먼저 두 수지간의 상용성을 관찰하기 위해 RPVC/HDPE/상용화제를 각각의 방법으로 용융 블렌드한 후 전자 현미경 사진으로 파단면의 분산상 크기, 모양 및 분포 상태를 분석하였다. Figure 8은 5종의 혼합순서 중 각 조성에서 EB와 CB에서의 전자 현미경 사

진을 나타낸 것이다. 전자 현미경 사진으로부터 각각의 조성에서 EB 방법과 CB 방법의 비교시에, EB 방법의 사용시 도메인 크기가 상대적으로 다소 작은 것을 확인할 수 있었으며, 특히 PVC의 함량이 20%인 경우에는, CB 방법으로 혼합시 20~30 μm 이었던 도메인 크기가 EB 방법으로 혼합 후에는 5 μm 이하로 줄어든 것을 확인할 수 있었다. 이는 안정한 PE에 비해 상용화제와의 작용이 더 클 것으로 예상되는 PVC와 상용화제를 미리 혼합하여 균일한 분산을 시킨 후에 PE를 추가 혼합하는 것이 상용성을 향상시키는데 보다 효과적임을 의미한다. Figure 9에는 HDPE 대신 LDPE를 사용하여 PVC/LDPE/상용화제의 혼합 순서에 따른 형태학적 특성 변화를 전자 현미경 사진을 통해 나타내었다. LDPE를 사용한 블렌드에서도 HDPE를 사용한 블렌드와 마찬가지로 EB 방법으로 혼합한 블렌드가 CB 방법으로 혼합한 블렌드에 비해 상대적으로 도메인 크기가 작음을 확인할 수 있지만, HDPE를 사용한 블렌드에 비해서 혼합 순서의 영향은 적음을 확인할 수 있다.

Figure 10은 여러 가지 혼합조건으로 이루어진 각각의 블렌드의 인장 강도 및 충격 강도 등의 기계적 물성을 조사하여 Figures 8, 9에서 확인하였던 형태학적 특성 변화와 기계적 물성간의 상관 관계를 조사하였다. PVC/HDPE 블렌드의 경우 EB 방법으로 혼합한 블렌드가 인장 강도

Table 2. Method Code with Mixing Conditions

Method Code	Mixing Sequence
NC	RPVC/RPE without compatibilizer, EVA
SB	Blending RPVC/RPE/EVA (10wt.%) simultaneously
VB	Adding EVA after mixing RPVC/RPE
EB	Adding RPE after mixing RPVC/EVA
CB	Adding RPVC after mixing RPE/EVA

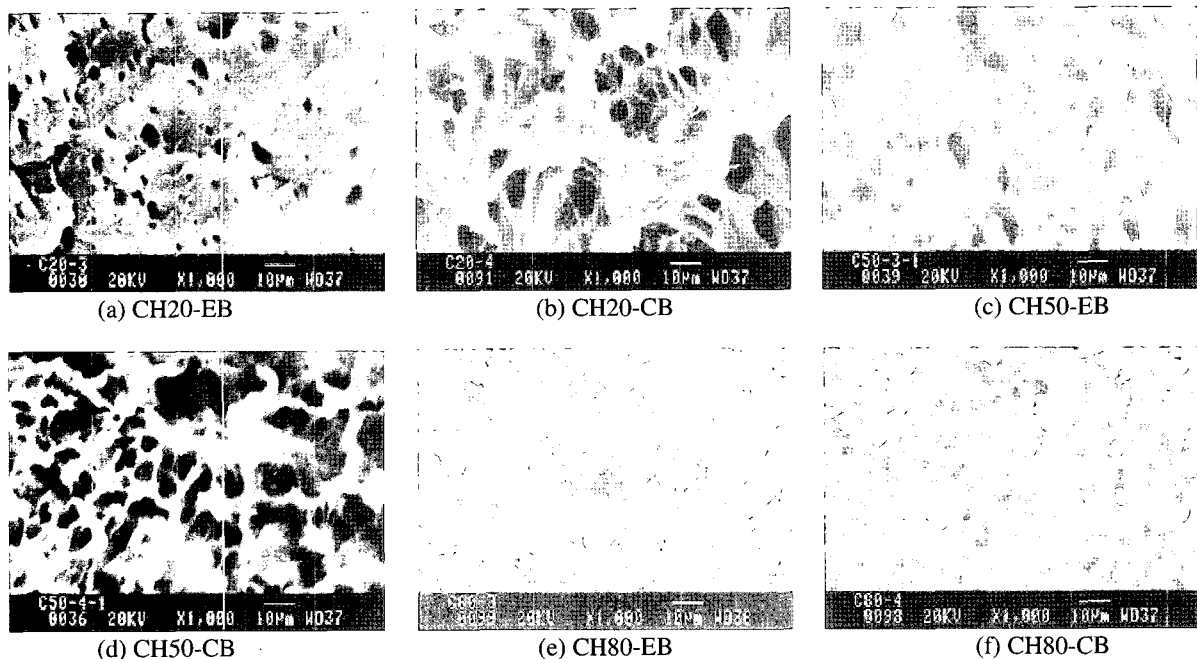


Figure 8. SEM microphotographs of RPVC/HDPE blends with various mixing sequences. (a) RPVC/HDPE : 20/80 (EB), (b) RPVC/HDPE : 20/80 (CB), (c) RPVC/HDPE : 50/50 (EB), (d) RPVC/HDPE : 50/50 (CB), (e) RPVC/HDPE : 80/20 (EB), and (f) RPVC/HDPE : 80/20 (CB).

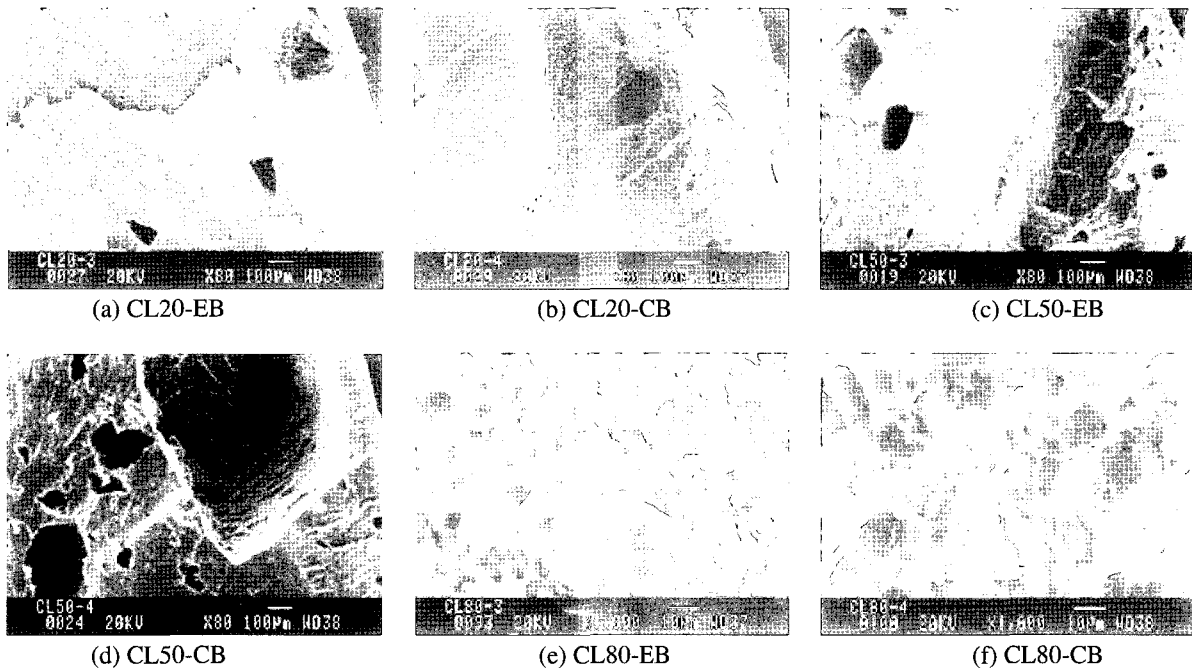


Figure 9. SEM microphotographs of RPVC/LDPE blends with various mixing sequences. (a) RPVC/LDPE : 20/80 (EB), (b) RPVC/LDPE : 20/80 (CB), (c) RPVC/LDPE : 50/50 (EB), (d) RPVC/LDPE : 50/50 (CB), (e) RPVC/LDPE : 80/20 (EB), and (f) RPVC/LDPE : 80/20 (CB).

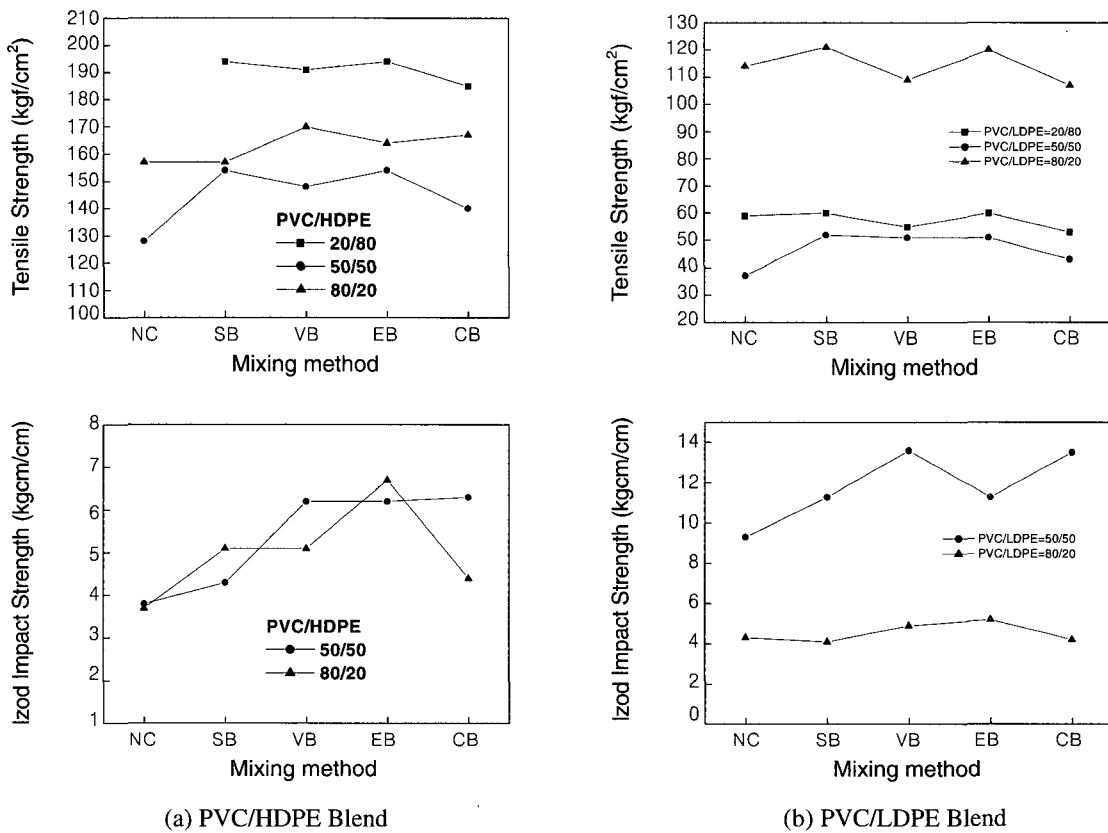


Figure 10. Effect of mixing sequences on tensile strength and impact strength of RPVC/RPE blends. (a) RPVC/HDPE blend and (b) RPVC/LDPE blend.

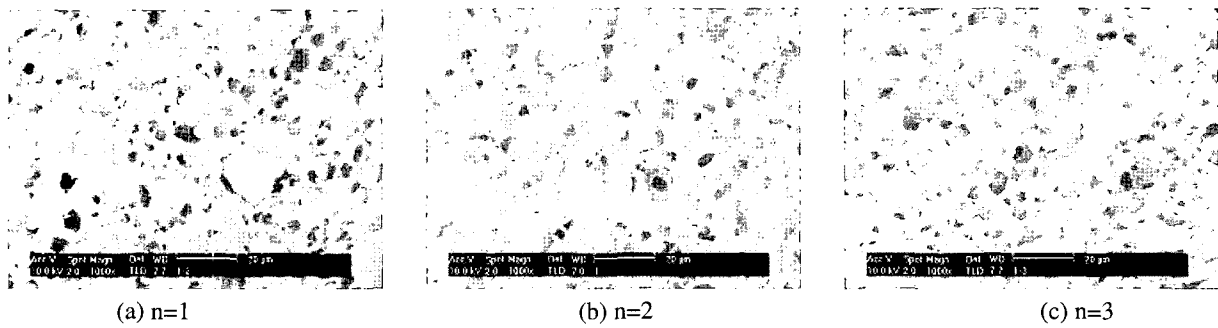


Figure 11. SEM microphotographs of RPVC/RPE blends with numbers of mixing. (a) n = 1, (b) n = 2, and (c) n = 3.

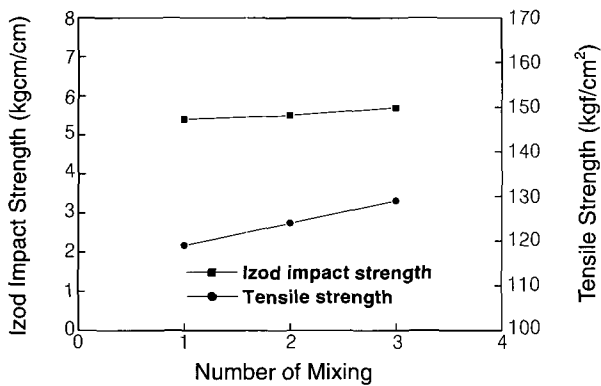


Figure 12. Effect of numbers of mixing on tensile strength and impact strength of RPVC/RPE blends.

및 충격 강도 면에서 상대적으로 우수한 물성을 보이고 있음을 Figure 10에서 확인할 수 있다. 이는 Figure 8의 전자 현미경 사진에서 예측할 수 있는 결과로, EB 방법으로 혼합하였을 때 블렌드의 형태학적 특성 및 기계적 물성이 향상됨을 알 수 있다. PVC/LDPE 블렌드의 경우에는 EB와 SB 방법 모두 향상된 인장 강도를 보이고 있으며, 충격강도는 상용화제를 나중에 첨가 혼합하는 VB 방법이 가장 높은 충격 강도를 보이고 있음을 알 수 있다. 이는 위에서 설명한 바와 마찬가지로, LDPE를 이용한 블렌드는 형태학적 특성 및 기계적 물성이 혼합 순서에는 큰 영향을 받지 않기 때문인 것으로 사료된다.

Figures 11, 12에는 밀폐식 혼합기를 통해 RPVC/RPE 블렌드의 제조시 혼합 횟수에 따른 형태학적 특성 및 물성의 변화를 나타낸 것으로 혼합 횟수는 1~3회로 나누어 실시하였다. Figure 11은 동일 조건에서 각각의 혼합 횟수에서의 형태학적 특성 변화를 나타낸 것이다. 전자 현미경 사진을 비교해 보면 혼합 횟수가 증가함에 따라 도메인 사이즈가 다소 줄어드는 현상이 나타나고 있지만 뚜렷한 경향을 확인할 수 없음을 알 수 있다. 이는 1회 혼

합으로도 물리적인 혼합은 충분히 이루어 졌음을 의미하며, 따라서 추가적인 혼합에 의해서는 가시적인 효과는 더 이상 확인할 수 없었던 것으로 사료된다. 한편, Figure 12에서 나타난 바와 같이 인장 강도 및 충격강도는 혼합 횟수가 증가함에 따라 서서히 증가하고 있음을 확인할 수 있다. 이는 3회 혼합을 통해 그 효과는 전자 현미경 사진을 통해 확인이 어려울 정도로 미미하지만, 혼합 횟수의 증가에 따라 블렌드 내부적으로 상용성이 다소 증가되었음을 의미하며, 또한 3회 재혼합까지는 PVC의 열분해는 일어나지 않음을 의미한다.

4. 결론

RPVC의 재활용 기술 개발을 위해 함께 수거되는 RPE와 RPVC를 용융 블렌드하여 첨가되는 상용화제의 종류 및 함량에 따른 기계적 물성과 형태학적 특성의 변화를 연구하였다. 이전 논문에서^{26,27} 상용성이 우수한 EVA와 상대적으로 상용성이 약간 떨어지는 이오노머를 비교 상용화제로 사용하였으며, EVA의 공단량체인 비닐 아세테이트 함량이 서로 다른 4가지의 EVA를 사용하여 상용성에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 연구도 함께 진행하였다. 단순 블렌드에 비해 본 연구에서 사용한 상용화제를 첨가하였을 때보다 상용성이 우수하여 형태학적 특성 및 인장 강도의 증가가 관찰되었으며, 이들 상용화제는 co-continuity를 이루는 조성에서 보다 효과적이었다.

EVA가 이오노머에 비해 상용성이 우수하며, EVA를 상용화제로 사용할 때 비닐 아세테이트의 함량이 증가함에 따라 상용성이 증가되는 것으로 관찰되었는데 이는 조성물과 반응할 수 있는 극성을 띠는 에스터 그룹이 증가하기 때문이었다. 이와 같은 결과는 분광학적으로 관찰한 결과와 일치하는 것으로, 상용화제가 계면에 존재할 때 극성을 띠는 에스터 그룹이 다량 존재해야만 조성물인 RPVC의 극성 그룹과 상호작용하여 상용성이 증가되는 것으로

결론 지을 수 있다.

혼합조건에 따른 형태학적 특성 및 기계적 물성 변화에서는 RPVC와 상용화제를 먼저 혼합 후에 RPE를 첨가하는 것이 가장 향상된 물성을 나타냄을 확인할 수 있었다. 또한, 혼합 횟수를 3회까지 변화시킨 결과 형태학적 특성 및 물성의 큰 변화는 확인할 수 없었다.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술부 산업폐기물 재활용 기술개발 사업의 폐PVC재활용 기술개발 (M101KE010001-02K0501-00910)에 의하여 연구된 것으로 관계제위 여러 분께 감사드립니다.

References

1. D. R. Paul and J. W. Barlow, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **C-18**, 109 (1980).
2. O. Olabish, L. M. Loebson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, New York, 1979.
3. N. G. Gaylord, "Copolymer, Polyblend and Composite", N. J. A. Platzter, Edition, Advances in Chemistry 142, American Chemical Society.
4. L. A. Utracki, "Polymer Alloys and Blends", Hanser Publishers, New York, 1992.
5. D. Heiken and W. Barentsen, *Polymer*, **18**, 69 (1977).
6. D. Heiken, N. Hoen, W. Barentsen, P. Piet, and H. Ladan, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **62**, 309 (1978).
7. W. Barentsen, D. Heiken, and P. Piet, *Polymer*, **15**, 119 (1974).
8. F. Ide and A. Hasegawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 963 (1974).
9. B. D. Favis, *J. Appl. Polym. Sci.*, **39**, 285 (1990).
10. K. S. Minsker, *Polym. Sci. Ser. B*, **42**, 44 (2000).
11. Y. Sakata, M. A. Uddin, K. Koizumi, and K. Murata, *Polym. Degrad. Stab.*, **53**, 111 (1996).

12. A. Ghaffar, G. Scott and P. Crowther, *Eur. Polym. J.*, **14**, 631 (1976).
13. D. R. Paul, C. E. Vinson, and C. E. Locke, *Polym. Eng. Sci.*, **12**, 157 (1972).
14. J. Scheirs, "Polymer Recycling: Science, Technology and Applications", John Wiley & Sons, New York (1998).
15. Y. D. Gong and J. H. Lee, *Chemworld*, **41**, 46 (2001).
16. H. Harada, *Plastics(Japan)*, **49**, 18 (1998).
17. G. Akovali, 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.
18. H. Peixin, X. Weidong, H. Shiqiang, and C. Shiyuan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **64**, 2535 (1997).
19. A. Ghaffar, C. Sadrmoaghegh, and G. Scott, *Eur. Polym. J.*, **17**, 941 (1981).
20. M. Hajian, C. Sadrmoaghegh, and G. Scott, *Eur. Polym. J.*, **20**, 135 (1984).
21. P. Bataille, C. Jolicoeur, and H. P. Schreiber, *J. Vinyl. Tech.*, **2**, 218 (1980).
22. A. Aji, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 64 (1995).
23. J. Francis and K. E. George, *J. Elast. Plast.*, **24**, 151 (1992).
24. C. E. Locke and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **17**, 2597 (1973).
25. D. R. Paul, C. E. Locke, and C.E. Vison, *Polym. Eng. Sci.*, **13**, 202 (1973).
26. J. C. Park, J. C. Won, K. Y. Choi, S. M. Cho, M. K. Kim, and J. H. Lee, *Polymer (Korea)*, **26**, 37 (2002).
27. Y. J. Yoo, J. C. Park, J. C. Won, K. Y. Choi, and J. H. Lee, *Polymer (Korea)*, submitted.
28. B. G. Ranby, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **51**, 89 (1975).
29. K. Marcincin, A. Romanov, and V. Pollak, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 2239 (1972).