

탄 신

**Polycaprolactone-폴리아미드 블록공중합체/
Poly(vinyl chloride) 블렌드의 상용성과 기계적 성질**

안소봉 · 이하용 · 정한모[†]

울산대학교 화학·생명과학부

(1999년 9월 8일 접수)

**Miscibility and Mechanical Properties of Polycaprolactone-
polyamide Block Copolymer/Poly(vinyl chloride) Blend**

So-Bong Ahn, Ha Yung Lee, and Han Mo Jeong[†]

School of Chemistry and Biological Sciences, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

[†]e-mail : hmjeong@uou.ulsan.ac.kr

(Received September 8, 1999)

요 약: Polycaprolactone (PCL) 블록의 함량이 62.7 wt% 인 PCL-폴리아미드 블록공중합체와 poly(vinyl chloride) (PVC)의 상용거동을 시차주사열량계로 열적 성질을 관찰하여 조사하고, 블렌드물의 인장물성을 측정하였다. PCL과 PVC 세그먼트는 상용성을 가졌으며, PVC의 함량이 많은 경우 PCL의 결정화가 방해받아 PCL과 PVC 세그먼트로 구성된 비결정성 균일상이 형성됨을 알 수 있었다. PCL/PVC 균일 비결정상과 폴리아미드의 결정상이 병존하는 경우 균일 비결정상의 유리전이온도와 결정상의 녹는점 사이의 온도 영역에서 블렌드물은 고무탄성을 가졌다.

ABSTRACT: The miscibility between poly(vinyl chloride) (PVC) and polycaprolactone (PCL)-polyamide block copolymer whose content of PCL block is 62.7 wt%, was studied by differential scanning calorimetry. The PCL segment in the block copolymer and PVC has the miscibility showing single glass transition temperature (T_g). The miscible PVC molecule inhibited the crystallization of PCL segment, making an amorphous homogeneous phase of PCL and PVC segments at high PVC content. The blends had rubber elasticity at the temperature range between the T_g of amorphous homogeneous phase of PCL and PVC segments and the melting temperature of polyamide segment, when both phases coexist.

Keywords: miscibility, rubber elasticity, poly(vinyl chloride), blend, polycaprolactone-polyamide block copolymer.

서 론

열가소성 탄성체는 사슬 운동이 자유로운 가역상과 사슬 운동이 한정되어 있는 고정상으로 구성된다. 고정상의 사슬은 일정 온도 이하에서는 결정상태 혹은 유리상태로 있거나, 물리적으로 영겨있어 이동이 자유스럽지 못하여 재료의 형상을 고정시키는 역할을

하지만 일정 온도 이상에서는 사슬 이동이 가능한 상태가 되므로 성형이 가능하다.^{1,2}

Polycaprolactone (PCL)-폴리아미드 블록공중합체는 PCL 블록의 녹는점 (50~55 °C)과 폴리아미드 블록의 녹는점 (약 180 °C) 사이의 온도 영역에서 비결정성 PCL 블록은 가역상으로, 폴리아미드 블록은 고정상으로 작용하므로 변형과 형상회복이 반복될 수

있는 탄성체의 성질을 갖지만, PCL 블록의 녹는점 이하에서는 딱딱한 결정성 플라스틱의 성질을 가짐을 보고한 바 있다.³

Poly(vinyl chloride) (PVC)는 PCL 등 여러 가지 aliphatic polyester와 상용성을 가지며, PVC의 함량이 많은 조성에서는 aliphatic polyester의 결정화가 PVC에 의해 방해받아 비결정 상태의 균일 혼합상을 형성함이 알려져 있다.^{4,5} 열가소성 탄성체의 가역상과 상용성을 갖는 제 3의 고분자를 열가소성 탄성체와 블렌드하는 경우 열가소성 탄성체/제 3의 고분자 블렌드계의 상용거동은 열가소성 탄성체 내의 가역상의 함량, 고정상의 구조 등 다양한 변수에 의해 달라진다.⁶⁻⁹ PVC는 aliphatic polyester를 가역상으로 갖는 적절한 구조의 열가소성 폴리우레탄 탄성체 (thermoplastic polyurethane elastomer, TPE)의 가역상과 상용성을 가져, PVC와 TPE의 상대적 조성에 따라 변화하는 한 개의 유리전이온도를 가짐이 보고된 바 있다.¹⁰

본 논문에서는 PCL-폴리아미드 블록공중합체와 PVC를 블렌드하여, 두 고분자의 상용거동을 시차주사열량계 (differential scanning calorimeter, DSC)로 관찰하고, 얻어진 블렌드물의 고무탄성 거동을 조사하였다.

실 험

고분자와 시약. PCL-폴리아미드 블록공중합체는 수평균분자량 (M_n)이 4000인 PCL diol, M_n 이 1180인 diamine-terminated polyamide (나일론 6과 나일론 6,6의 랜덤공중합체) oligomer, hexamethylene diisocyanate (HDI)를 몰비 1.00 : 1.93 : 2.93으로 반응시켜 합성한 선형고분자로, 상세 합성 방법은 다른 논문에서 기술한 바 있다.³ 합성한 고분자 중에 포함된 PCL diol, polyamide oligomer, HDI의 함량은 NMR로 분석한 결과 각각 62.7, 28.5, 8.8 wt%이었으며, *m*-cresol에 녹여 25 °C에서 측정 한 고유점도는 1.02 dL/g이었다. PVC (inherent viscosity : 0.665)와 PCL 단일중합체 (M_n =80000)는 Aldrich사 제품을 그대로 사용하였다.

블렌딩. 해당 조성의 PVC와 PCL-폴리아미드 블록공중합체를 *m*-cresol/*N,N*-dimethylformamide

(부피비 5/5) 혼합용매에 녹인 후, 80 °C를 유지한 진공 건조기에서 하루동안 건조하여 블렌드물을 얻었다.

측 정. 열적 성질들은 시차주사열량계 (TA Instruments DSC-2100)로 측정하였다. 약 5 mg의 시료를 DSC 내에서 10분간 200 °C를 유지하여 녹인 후, 20 °C/min로 -100 °C까지 강온한 후, 다시 20 °C/min로 승온하면서 유리전이온도 (T_g), 녹는점 (T_m) 등을 측정하였다.

항온장치를 부착시킨 인장시험기 (Tinius Olsen Series 1000)를 사용하여 인장속도 500 mm/min로 인장 물성을 측정하였다. 시편은 길이 40 mm, 폭 10 mm, 두께 0.2 mm로 앞의 블렌딩과 동일한 방법으로 casting한 것을 사용하였다.

결과 및 고찰

상용성. PCL-폴리아미드 블록공중합체와 PVC의 상용성을, 조사하기 위해 DSC 분석을 행한 결과를 Figure 1에 도시하였으며, 정량적인 결과들은 Table 1에 나타내었다. Figure 1(a)에서 PCL-폴리아미드 블록공중합체는 -58.8 °C와 51.9 °C에서 PCL 블록의 유리전이온도 (T_{gs}), 녹는점 (T_{ms})을 가지며, 182.3 °C에서 폴리아미드 블록의 녹는점 (T_{mh})을 가짐을 볼 수 있다. T_{ms} 보다 조금 높은 온도에서 나타나는 작은 발열 피크는 강온 중 충분히 결정화하지 못한 폴리아미드 블록의 추가 결정화에 의한 피크로 생각된다. 결정화는 유리전이온도 이상에서 진행되므로, 이 결과는 폴리아미드 블록의 유리전이온도 (T_{gh})가 50 °C 부근 값을 가져 T_{ms} 피크에 가려있음을 시사한다. Figure 1(g)에서 PVC는 51.1 °C에서 T_g 를 갖는 비결정성 고분자임을 알 수 있으며, Figure 1과 Table 1에서 PCL 블록과 PVC는 두 구성 블록 혹은 고분자의 T_g 사이에서 상대적 조성에 따라 변화하는 한 개의 T_g 를 갖는 상용계를 형성함을 볼 수 있다. Figure 1(b)에서는 T_g 보다 조금 높은 온도에서 발열 피크가 나타남을 볼 수 있는데, 이는 PCL 세그먼트의 결정화가 상용계를 이루는 PVC 분자에 의해 방해받아,⁴ 강온 중 충분히 결정화하지 못하고 승온 시 T_g 보다 높은 온도에서 추가의 결정화가 일어남에 의한 것으로 생각된다. PVC 분자에 의한

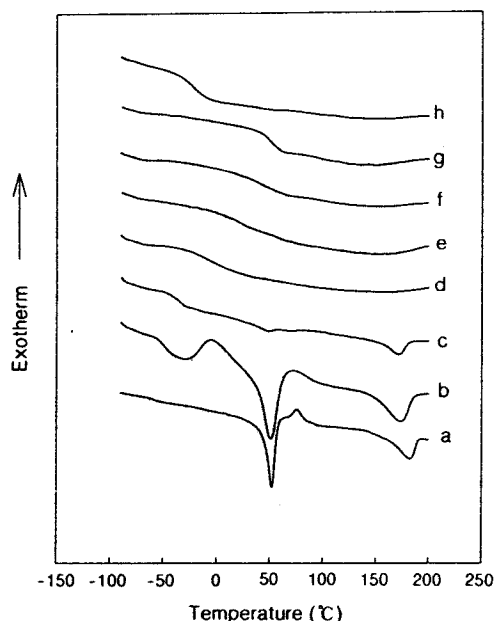


Figure 1. DSC thermograms obtained on heating of PCL-polyamide block copolymer/PVC blends ((a) 100/0, (b) 90/10, (c) 70/30, (d) 50/50, (e) 30/70, (f) 10/90, (g) 0/100 by weight) and (h) PCL homopolymer/PVC blends (50/50 by weight).

PCL 세그먼트의 결정화 방해 정도는 PVC의 함량이 많을수록 커져, 70/30 조성에서는 아주 작은 PCL 블록의 T_{ms} 피크가 관찰되며, 50/50보다 PVC가 많은 조성에서는 T_{ms} 피크가 관찰되지 않음을 볼 수 있으며, 이는 PCL 블록과 PVC가 비결정성 균일상을 형성함을 보여준다.

한편, PCL 단일중합체/PVC 블렌드(무게비 50/50)도 -23.2°C 에서 단일 유리전이온도를 갖는 비결정성 균일상을 형성함을 Figure 1(g)에서 관찰할 수 있다.

인장물성과 고무탄성 거동. Table 2에서 PCL-폴리아미드 블록공중합체는 3% secant modulus가 126 MPa인 단단한 결정성 플라스틱의 물성을 가지나, 여타 PVC와의 블렌드물은 모두 3% secant modulus 값이 1 MPa 전후의 연한 고무의 물성을 가짐을 볼 수 있다. 이러한 결과는 앞의 DSC 실험 결과에서 이들 블렌드물에서 PCL 블록/PVC 혼합상은 비결정성 균일상을 이루며, 이 균일상의 T_g 가

Table 1. Thermal Properties of PCL-polyamide Block Copolymer/PVC Blends

composition (by weight)	thermal properties				
	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	T_{ms} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_{ms} (J/g-PCL segment)	T_{mh} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_{mh} (J/g-polyamide segment)
100/0	-58.8	51.9	54.7	182.3	63.7
90/10	-49.3	50.7	29.9	173.2	44.1
70/30	-33.2	47.9	1.8	171.3	28.1
50/50	-7.4	-	-	-	-
30/70	13.7	-	-	-	-
10/90	40.1	-	-	-	-
0/100	51.1	-	-	-	-

Table 2. Tensile Properties

material	3% secant modulus (MPa)	tensile strength (MPa)	elongation at break (%)
PCL-polyamide block copolymer/PVC blend			
100/0 by weight	126	51	818
70/30 by weight	0.7	27	530
50/50 by weight	1.3	30	412
PCL homopolymer/PVC blend			
50/50 by weight	1.1	15	512

상은 이하인 사실로부터 이해될 수 있다. PCL-폴리아미드 블록공중합체/PVC 블렌드물의 조성이 70/30인 경우에 비해 50/50인 경우 3% secant modulus와 인장강도가 증가하고, 파괴점에서의 신도가 감소하는 것은, 블렌드 내에 T_g 가 높고 딱딱한 물성을 갖는 PVC (PVC는 인장강도가 58 MPa, 파괴점에서의 신도가 5% 수준임¹¹⁾)의 조성이 증가하기 때문이다. 또, PCL-폴리아미드/PVC (50/50) 블렌드물이 PCL 단일중합체/PVC (50/50) 블렌드물에 비해 3% secant modulus와 인장강도가 큰 값을 갖는 것은 PCL-폴리아미드 블록공중합체 중 딱딱한 물성을 갖는 폴리아미드 블록이 존재하기 때문이다.

PCL과 PVC 세그먼트로 구성된 균일 혼합상의 T_g 와 폴리아미드 세그먼트의 녹는점(T_{mh}) 사이의 고무상 영역에서 블렌드물의 고무탄성에 의한 형상회복 정도를 측정하기 위해 Figure 2(a)와 같은 반복 인장 실험을 수행하였다. 즉 블렌드물을 60°C 에서 일

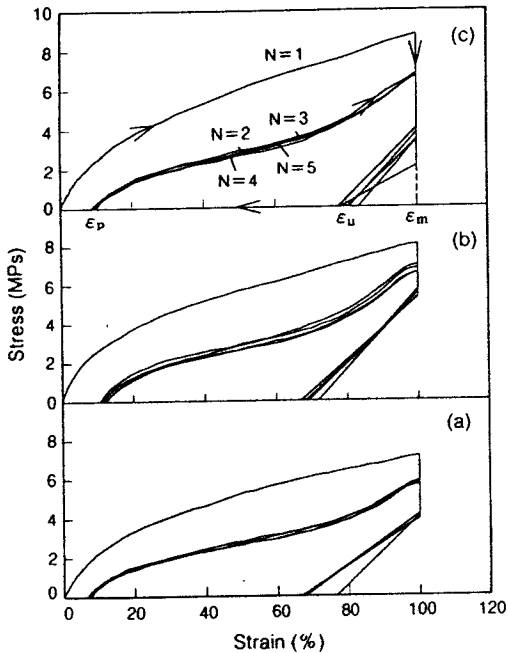


Figure 2. Cyclic tensile behavior of PCL-polyamide block copolymer/PVC blend(70/30 by weight): (a) deformed and recovered at 60 °C, (b) deformed and recovered at 40 °C, (c) deformed at 25 °C and recovered at 60 °C.

정 인장속도 500 mm/min로 100% 인장변형 (ϵ_m)을 준 후 25 °C로 냉각한 후, 인장력을 제거하면, 25 °C도 고무상 영역이므로 형상회복이 서서히 진행되어 변형이 ϵ_u 로 준다. 이어서 시편을 다시 5분에 걸쳐 60 °C로 가열하여 10분간 유지하며 잔류 변형 ϵ_p 를 남기고 형상이 회복되면서, 첫 번째 인장시험 사이클 (N=1)이 끝나고, 이어서 두 번째 인장시험 사이클 (N=2)이 시작된다. Figure 2(b)에는 40 °C에서 변형을 주고, 40 °C에서 회복시킨 경우, Figure 2(c)에는 25 °C에서 변형을 주고 60 °C에서 형상을 회복시킨 경우의 반복 인장시험 결과를 도시하였다. 세 경우 모두 첫 번째 사이클에서 casting된 시료가 인장 이력에 단련된 후, 두 번째 사이클 이후에는 거의 동일한 변형과 회복 거동을 보임을 관찰할 수 있다. 이는 이 블렌드물이 PCL과 PVC 세그먼트로 구성된 가역상과 폴리아미드 블록의 결정으로 구성된 고정상으로 구성되어, 가역상의 T_g 와 고정상의 T_m 사이의 온도영역에서 고무탄성 거동을 가짐을 보여준다.

Table 3. Residual Strain after Thermomechanical Cycle of PCL-Polyamide Block Copolymer

material	ϵ_p (%) after			
	N=1	N=2	N=3	N=4
PCL-polyamide block copolymer/PVC blend				
70/30 by weight				
deformed and recovered at 60 °C	6.5	6.8	7.5	7.7
deformed and recovered at 40 °C	10.6	11.4	12.4	12.3
deformed at 25 °C, recovered at 60 °C	8.7	9.5	9.6	9.8
50/50 by weight				
deformed and recovered at 60 °C	7.0	7.5	7.8	8.0
deformed and recovered at 40 °C	12.0	13.4	14.0	14.4
deformed at 25 °C, recovered at 60 °C	9.7	11.5	12.4	13.6
PCL homopolymer/PVC blend				
50/50 by weight				
deformed at 25 °C, recovered at 60 °C	5.2	6.0	9.2	9.8
deformed and recovered at 40 °C	25.0	37.6	39.5	-

Table 3에 무게비 50/50인 PCL-폴리아미드 블록공중합체/PVC 블렌드도 일정한 ϵ_p 값을 갖는 고무탄성을 가짐을 볼 수 있다. Figure 1(d)에서 T_{mh} 를 관찰할 수 없으나, 인장시험에 사용한 casting한 시료는 159.7 °C에서 17.3 J/g-polyamide segment 크기의 T_{mh} 가 관찰되었으며, 이 결정상이 고정상 역할을 하는 것으로 생각된다.

무게비 30/70인, PCL-폴리아미드 블록공중합체/PVC 블렌드물의 경우는 60 °C에서 195% 변형, 4.5 MPa 응력에서 쉽게 끊어지는 물성을 보였으며, 이는 casting한 시료가 결정화된 폴리아미드 블록의 고정상을 갖지 못하기 때문으로 생각된다.

PCL 단일중합체/PVC 블렌드물의 경우 Table 3에 나타낸 바와 같이 균일상의 T_g 보다 약간 높은 온도인 25 °C에서 변형을 주고 60 °C로 가열한 경우는 형상회복능을 가짐을 볼 수 있다. 이 경우 별도의 고정상이 존재하지는 않으나 T_g 보다 약간 높은 온도에서 사슬간의 물리적 엉킴이 고정상 역할을 하기 때문으로 생각된다.¹² 그러나 40 °C에서 변형을 주는 경우는 ϵ_p 가 큰 값을 가지며, 사이클이 반복됨에 따라 ϵ_p 가 증가하다가 다섯 번째 사이클에서 100% 변형 이전에 끊어지는 거동을 보였다. 이는 사슬의 물리적 엉킴에 의한 고정상의 역할이 온도가 증가함에 따라 감소함을 보여준다.

결 론

PCL-폴리아미드 블록공중합체를 PVC와 블렌드한 결과 ;

1) PCL 블록과 PVC는 상용성을 가지며,

2) PVC의 함량이 많은 경우 PCL의 결정화가 방해받아 PCL과 PVC 세그먼트로 구성된 상은 비결정성 균일상을 형성하며,

3) PCL/PVC 세그먼트로 구성된 비결정성 균일상과 폴리아미드 결정상이 병존하는 경우, 비결정성 균일상의 유리전이온도와 결정상의 녹는점 사이의 온도 영역에서 블렌드물이 고무탄성을 가짐을, 관찰할 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 한국과학재단 지정 울산대학교 기계부품 및 소재특성 평가 연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

1. E. Bornschlegl, G. Goldbach, and K. Meyer, *Prog. Col-*

loid Polym. Sci., **71**, 119 (1985).

2. Y. Kikuchi, T. Okuda, and T. Inoue, *Intern. Polym. Sci. Techn.*, **19**(5), T/73 (1992).

3. H. Y. Lee, H. M. Jeong, J. S. Lee, and B. K. Kim, *Polym. J.*, **32**, in press (2000).

4. C. J. Ong and F. P. Price, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, **63**, 59 (1978).

5. E. M. Woo, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polymer*, **26**, 763 (1985).

6. F. Xiao, D. Shen, X. Zhang, S. Hu, and M. Xu, *Polymer*, **28**, 2335 (1987).

7. J. K. Kallitsis, D. D. Sotiropoulou, and N. K. Kalfogion, *Polymer*, **29**, 1233 (1988).

8. S. Radhakrishnan and D. R. Saini, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 1577 (1994).

9. S. J. Kim, B. K. Kim, and H. M. Jeong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 2187 (1994).

10. T. O. Ahn, K. T. Han, H. M. Jeong, and S. W. Lee, *Polym. Int.*, **29**, 115 (1992).

11. J. A. Brydson, "Plastics Materials", 5th ed., p. 325, Butterworths, London, 1989.

12. A. Makinouchi, *Sosei to Kaku*, **20**, 618 (1976).