

## 폴리아미드가 함유된 PVC졸 실란트의 유변학적 물성

이승진 · 이원기\* · 강태규\*\* · 조원제 · 하창식†

부산대학교 고분자공학과, \*SUNY Buffalo, U.S.A., \*\*대림산업 대덕기술연구소

(1998년 11월 1일 접수)

### Rheological Properties of Polyamide-Modified PVC-sol Sealants

Seung Jin Lee, Won Ki Lee\*, Tae Kyu Kang\*\* and Chang Sik Ha†

Dept. of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

\*Dept. of Chemistry, State University of New York at Buffalo, NY 14260-3000, U.S.A.

\*\*Daelim Industrial Co. Ltd., Daeduk R&D Center, Daejon 305-345, Korea

(Received November 1, 1998)

**요약 :** 폴리아미드 수지가 첨가된 PVC졸 실란트의 유변학적 물성에 대해 연구하였다. PVC졸은 디옥틸프탈레이트로 PVC를 가소화시켜 제조된 것이다. 아민가가 달라 점도가 다른 두 종류의 폴리아미드를 사용하였는데 PVC졸의 점도, 틱소트로피 및 비중에 미치는 폴리아미드 수지 종류와 함량의 영향을 고찰하였다. 폴리아미드가 첨가된 PVC졸 실란트의 점도는 폴리아미드의 종류에 관계없이 시간에 따라 증가되었으나 폴리아미드 함량의 영향에 관해서는 아민가가 낮은 폴리아미드 수지 A가 첨가된 PVC졸 실란트의 점도는 폴리아미드 A함량에 따라 증가되고, 반면 아민가가 높은 폴리아미드 B가 첨가된 PVC졸 실란트의 점도는 폴리아미드 B함량에 따라 감소되었다. 폴리아미드가 첨가된 PVC졸 실란트의 틱소트로피는 폴리아미드의 종류에 관계없이 그 함량에 따라 다른 거동을 보였다. 45°C의 수조에서 숙성한 후의 폴리아미드가 첨가된 PVC졸 실란트의 점도거동과 충진제인 CaCO<sub>3</sub> 함량의 영향도 고찰하였다.

**ABSTRACT :** Rheological properties of polyamide-modified poly(vinyl chloride)(PVC)-sol sealants were investigated. PVC-sol was prepared by plasticization with dioctyl phthalate(DOP). Two kinds of polyamide resins having different amine values and thus different viscosities were compared. The effects of the polyamide types and contents on the viscosities, thixotropic indices, and specific gravities of the PVC-sol were discussed. It was found that viscosities of the PVC-sol sealants were significantly affected by the types of the added polyamide resins, and the thixotropic index of the polyamide-modified PVC-sol sealant was observed to be dependent on the contents(not on the types of the polyamides). The viscosity behaviors of the polyamide-modified PVC-sol sealants aged at 45°C and the effect of the addition of CaCO<sub>3</sub> were also discussed.

†대표저자(e-mail : csha@hyowon.pusan.ac.kr)

*Keywords : sealant, PVC-sol, polyamide, rheology, calcium carbonate.*

## I. 서 론

페이스트(paste) 형태의 PVC 가공은 오랫동안 확립되어온 다양한 고분자 기술영역에 중요한 일익을 담당하고 있다.<sup>1~3</sup> PVC 페이스트는 흔히 플라스티졸(plastisol)이라고 부른다. PVC 페이스트는 PVC 수지를 분산질, 가소제를 분산매로 하는 분산체이다. 이 분산체의 rheology와 이 분산체가 가열되는 과정에서의 변화에 대한 이해는 PVC 페이스트 가공에 대단히 중요하다. 현상면에서 분산질인 PVC 수지가 온도의 상승과 함께 분산매인 가소제를 흡수해 가는 과정 및 수지가 가소제에 용해하는 과정이 PVC 페이스트에 특이한 가공성을 가져오게 한다.

PVC 페이스트의 광범위한 응용성과 기술적인 중요성은 근본적으로 두 가지 일반적인 특성에 기인하는데 하나는 페이스트 물질이 액체이기 때문에 쉽게 가동될 수 있다는 성질이며 다른 하나는 가열에 의해 매우 높은 점성의 고분자 가소제 용액으로 쉽게 변한다는 특성이 그것이다. 이 용액을 냉각 응고 시키면 생성물은 가소화 PVC가 된다. 플라스티졸의 기본적인 요구조건은 첫째, 페이스트의 제조시에 용도에 적합한 유변학적인 성질을 가져야만 하며 둘째, 이러한 특성은 가공공정을 통하여 적당한 시점에서 필요에 따라 변하거나 혹은 열에 의해 페이스트가 겔이 되거나 할 때까지는 저장할 동안 안정해야 하며 세째, 겔화와 용융은 정확히 제어 되도록 진행되어야 한다.<sup>1</sup>

위 사항과 관련된 유변학적인 인자는 단순하지가 않으며 페이스트의 조성과 특성에 의해 복잡하게 영향을 받으므로 PVC 페이스트의 유변학적인 물성을 대단히 중요하다.<sup>4~6</sup> 특히 PVC 페이스트의 점도는 일정해야 하며 최종 용도에 맞아야 한다. PVC졸은 코팅, 디핑, 화전성형, 그리고 성형코팅 등 다양한 여러 응용분야에 적용되며,<sup>7~9</sup> 최근엔 의료용으로 인공심장

에 까지 응용이 보고되고 있다.<sup>10</sup> 자동차 산업에서 응용되는 예로 자동차의 바디씰러로서의 사용을 들 수 있는데 PVC졸과 철판과의 나쁜 접착이 큰 문제점으로 지적되어 왔으며 따라서 접착성 개선제가 요구되었다.<sup>11</sup> 그러므로 본 연구에서는 PVC졸 실란트에 요구되는 접착성 개선제에 관한 일련의 연구의 일환으로 폴리아미드(polyamide)를 추가하였을 때 PVC졸 실란트의 제반물성 중 점도와 틱소트로피 등의 유변학적 물성에 미치는 영향을 중점 연구하였다.

## II. 실험

### 1. 실험 재료

Table 1은 본 연구에서 사용된 재료와 그 특성을 나타낸 것이다. PVC 수지는 중합도가 1,600인 paste resin 럭키 LP-170을 사용하였고 가소제는 DOP, 폴리아미드 수지는 아민가가 200±20인 것과 400±30인 국도 화학제품인 G5022, G0240을 사용하였으며 CaCO<sub>3</sub>은 제일 산업 CaCO<sub>3</sub>-S 원료를 사용하였다.

### 2. 시편 제조

Stainless steel로 된 비이커에 PVC 330g과 DOP 170g을 넣고 여기에 polyamide 수지를 함량별로 또는 종류별로 혼합하여 약 5분간 잘 섞고 mixer기로 1,500rpm에서 7분간 충분히 교반한 후 탈포기에서 10분간 진공 처리한다. 제조된 시편의 배합비를 Table 2에 나타내었다.

### 3. 측정

#### 3.1 점도

JIS K-6830-2-7항에 따라 점도를 측정하였다. 시료 약 500ml를 넣은 용기에 뚜껑을 하고 시료의 온도가 25±1°C가 되도록 항온수조에 담궈 시료의 온도

Table 1. Materials and Characteristics

Materials	Characteristics	Sources
PVC Resin	Grade : LP-170 DP : 1600 K-Value : 75 Bulk Density : 0.36(cc/gr)	LG
DOP	Spceific Gravity : 0.986 bp (°C/mmHg) : 231/5 Vapor Pressure(mmHg, 200°C) : 1.3	LG
Polyamide A	Grade : G5022 Amine Value mgKOH/g : 200±20 Viscosity(cps at 25°C) : 50000-70000 Acid Value(mgKOH/g) : 3max A.H.E.W.(g/eq) : 165-185	Kukdo Chemical
Polyamide B	Grade : G0240 Amine Value mgKOH/g : 400±30 Viscosity(cps at 25°C) : 1500-3000 Acid Value(mgKOH/g) : 12max A.H.E.W.(g/eq) : 60-80	Kukdo Chemical
CaCO <sub>3</sub>	Grade : CaCO <sub>3</sub> C-S Bulk Density : 0.5g/cc Particle Size : 6 μ	Jeil Industrial Co.

Table 2. Formation of Polyamide Modified PVC-sol Sealants

Recipe No.	1	2	3	4	4-1	4-2	5	6	7
PVC	66	66	66	66	66	66	66	66	66
DOP	34	34	34	34	34	34	34	34	34
*Polyamide	-	0.5	1	2.5	2.5	2.5	5	10	15
CaCO <sub>3</sub>	-	-	-	-	20	40	-	-	-

\*Polyamide(A : G5022, B : G0240).

를 균일하게 한 뒤 거품이 생기지 않도록 잘 저어준 다음 Brookfield Viscometer의 Rod #6을 이용하여 점도를 측정하였다. 회전을 시작하여 약 2분 후에 눈금을 읽어 측정하였다. 이때, rotor 번호와 회전수는 눈금 바늘이 15~85% 범위내에 들어가는 것을 선정하였다. 점도는 점도계의 눈금 수치에 규정된 환산계수를 곱하여 산출하였다.

### 3.2 Thixotropic Index

위항의 점도 측정 방법으로는 Brookfield 점도를 측정하되, rotor 회전수가 500rpm에서의 점도에 대한 5rpm에서의 점도의 비를 thixotropic index로 정의하였다.

즉, Thixotropic index =  $\frac{5\text{rpm에서의 점도}}{50\text{rpm에서의 점도}}$  와 같이 나타낼 수 있다.

### 3.3 비중

JIS-K-7112-3A 항에 따라 비중을 측정하였다. 이 방법은 수중치환법에 의한 측정방법으로 PVC-sol을 140°C에서 20분 동안 가열한 후 성형시켜 시험편을 얻는다. 시험편의 크기는 약 0.5~5g의 시료를 23°C ± 1°C 공기 중에서 시험편의 무게를 0.1mg까지 정확히 측정하고 역시 23°C ± 1°C로 보존한 뒤 금속선으로 묶은 시험편을 중류수에 넣어 금속선 끝을 천평에 연결하여 무게를 단다.

$$\text{비중 } S = \frac{a}{a-b}$$

S : 비중

a : 시험편의 공기중의 질량(g)

b : 시험편의 중류수중의 질량(g)

### III. 결과 및 고찰

#### 1. 점도

PVC 졸은 일반적으로 수지에 관해서 약  $1\text{ }\mu$  정도의 미세한 입자를 말한다. 그러나 이 미세 입자는 완전히 따로 따로 존재하는 것이 아니고 일부 응집해서 집합체(agglomerate)를 형성하고 있다. 이 집합체의 응집 정도에는 여러 종류의 단계가 있고 졸 조정증에 용이하게 봉괴해서 원형의 미세 입자로 되는 것도 있고 대단히 강력하게 응집해 있어 강력한 혼합을 해도 봉괴되지 않는 것도 있다.<sup>12,13</sup>

졸의 점도는 이 집합체에 의해 영향받는 수가 많다고 알려져 있다.<sup>13</sup> 또한 졸은 친용매성의 분산체이고 수지와 가소제는 친화성을 갖고 있기 때문에 시간의 경과와 함께 수지는 가소제에 팽윤된다. 이것이 또한 졸의 점도에 영향을 준다.

PVC 페이스트는 분산상 수지가 PVC이고 분산매인 가소제가 수지와 친화성이 있으므로 실온에 방치해도 시간이 지나면 수지와 가소제가 친해져 졸의 물리적 상태가 변한다. 일반적으로 이 변화는 점도 상승으로 관찰된다. 이 변화를 날짜에 따른 변화, 시간에 따른 변화 또는 숙성변화라고 하고 플라스티졸 또는 겔, organosol 또는 겔에 관계없이 관찰된다.<sup>13</sup> 졸 중에서는 수지입자가 단독으로 존재하는 것과 집합체로 존재하는 것이 있고 집합체는 전단에 의해 파괴되지만 그의 용매 즉 가소제에 의해서도 파괴된다.

수지집합체에 가소제가 장시간 접촉해 있으면 매우 약한 집합체 중의 수지사이에 가소제가 침투해서 이것을 파괴한다. 그러면 계내의 입경분포가 변화한다. 이 파괴에 의해 점도변화를 나타내는 곡선을 봉괴곡선(decay curve)이라 부르며 Fig. 1과 같이 된다.<sup>14</sup> 즉, 우선 점도가 상승하다가 보통 봉괴가 진행하면 계의 입경분포는 유동이 좋은 방향으로 진행한다. 어느 정도 봉괴가 진행하면 수지의 비 표면적이 크게 되고 그 경우는 각 수지입자 표면층의 유화체 층을 통과한 가소제가 PVC에 도달하고 팽윤이 급속히 되도록 한다.

이것이 Fig. 1의 용해곡선이고 팽윤에 의해서도 계의 입경분포는 변동하지만 봉괴과정에 대한 경우는 격렬히 일어나지 않는 것으로 밝혀져 있다.

Fig. 2는 폴리아미드 수지가 첨가된 PVC 졸 실란트의 25°C에서의 점도에 미치는 폴리아미드의 종류와 함량의 영향을 나타낸 것이다. Fig. 2에서는 폴리아미드 수지의 종류에 따라 다른 경향을 보였는데 폴리아미드 A 경우 폴리아미드 함량이 증가함에 따라 점도가 증가하였으며 시간에 따라서도 증가하는 것이 관찰되었다. 이러한 시간에 따른 점도의 상승은 PVC 졸에 있어 분산상의 PVC와 분산매인 가소제(여기서는 DOP) 사이의 친화력으로 인해 시간에 따라 졸의 물리적 상태가 변하기 때문인 것으로 알려져 있다. 즉 시간의 경과와 함께 PVC가 가소제에 팽윤되게 되고, 따라서 졸의 점도는 증가하게 된다. 그러나, 시간이 계속 증가하게 되면 가소제가 PVC입자의 집합체를 파괴하는 파괴(decay)효과로 인해 점도는 더 이상 증가하지 않고 일정하게 됨은 Fig. 1에서 이미 고찰한 바 있다.

폴리아미드 B의 경우 폴리아미드 함량이 증가함에 따라 5phr까지는 점도가 감소하지만 10phr 이상에서는 점도가 약간 증가하나 폴리아미드 A가 첨가될 경우와 비교하면 폴리아미드 B 함량의 영향은 상대적으로 매우 작은 편이며 폴리아미드 B의 함량에 관계없이 폴리아미드 B의 첨가는 졸 자체의 점도를 감소시

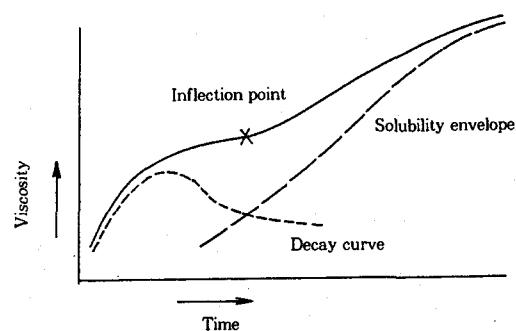


Fig. 1. Schematic diagram of the viscosity change of PVC sol with time.

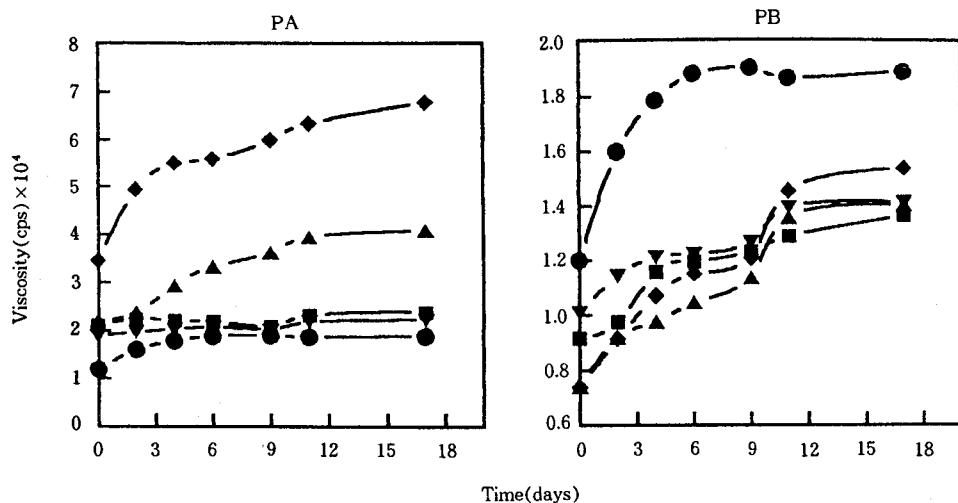


Fig. 2. Effect of time on the viscosity change with different polyamide type and content for the polyamide modified PVC-sol sealants at 25°C (● 0phr, ▼ 2.5phr, ■ 5phr, ▲ 10phr, ◆ 15phr).

키는 것으로 나타났다.

이러한 차이는 사용한 두 종류 폴리아미드의 아민기 차이로 인한 점도 차이에 기인하는 것으로 보인다. 즉 폴리아미드의 말단기에 있는 카르복실산이나 아민기는 폴리아미드의 중합도에 관련이 있으므로, 폴리아미드의 말단기가 안정화된 상태에서는 아민기가 높게 나타나고, 따라서 중합물의 전환율이 낮게 되며, 점도도 낮아진다. 그러나, 폴리아미드의 전환율이 크고, 중합도가 클 경우, 남아 있는 말단의 아민기의 농도가 작게 되므로, 아민기는 낮게 나타나고, 그만큼 분자량과 점도가 증가하게 된다.<sup>15</sup> 그러므로 아민기가 높은 폴리아미드 A의 경우 폴리아미드 수지의 높은 점도로 말미암아 폴리아미드 A 수지 함량이 증가할수록 점도는 증가하나 아민기가 높은 폴리아미드 B 경우 점도가 상당히 낮아 PVC와 가소제인 DOP 사이에서 오히려 윤활제로 작용하기 때문에 폴리아미드 B의 첨가로 점도가 감소하게 되는 것으로 생각된다.

가소제를 상당량 첨가한 연질 PVC 제품에는 충진제가 가끔 사용된다. PVC 페이스트의 유동성, 점도 조절을 목적으로 할 때는 미량의 silica나 bentonite를 이용하지만 중량을 목적으로 하는 경우에는 CaCO<sub>3</sub>가

주로 이용된다.<sup>16</sup> PVC 페이스트는 충진제의 종류, 입자의 크기, 형상, 표면, 화학적 성질, 그 흡유량 등에 따라 유동성 점도에 큰 영향을 받는다.<sup>17</sup> PVC 페이스트는 사용하는 PVC 페이스트 수지에 따라서 다르지만 시간의 경과에 따라 점도가 상승하는 경향이 있다. 것은 이미 밝힌 바 있다. 점도 상승은 충진제의 유무에 따라 또한 변한다.

Fig. 3은 폴리아미드 수지가 2.5phr 함유된 PVC 콜 실란트의 점도에 대한 CaCO<sub>3</sub>의 영향을 나타낸 것이다. 폴리아미드 A 경우 CaCO<sub>3</sub> 함량이 20phr 이하일 때는 거의 점도 변화가 없는 것으로 나타났으나 40phr의 함량일 때는 계 전체의 고형분 증가효과로 시간에 따른 점도 변화가 증가하는 것으로 나타났다.

한편 폴리아미드 B 경우는 CaCO<sub>3</sub> 함량이 증가하면 폴리아미드 A 경우와 같이 40phr에서 점도가 급격히 상승하는 경향을 보였으나 시간에 따른 점도 변화가 CaCO<sub>3</sub> 함량에 관계없이 거의 일정하게 나타났다. 이러한 거동은 CaCO<sub>3</sub>가 함유됨으로 인하여 PVC 입자와 가소제인 DOP의 상호작용을 방해하고, 그만큼 DOP에 의한 PVC 입자의 용해효과 보다는 파괴효과가 커지게 되기 때문에, 이 두 가지 효과가 복합적으

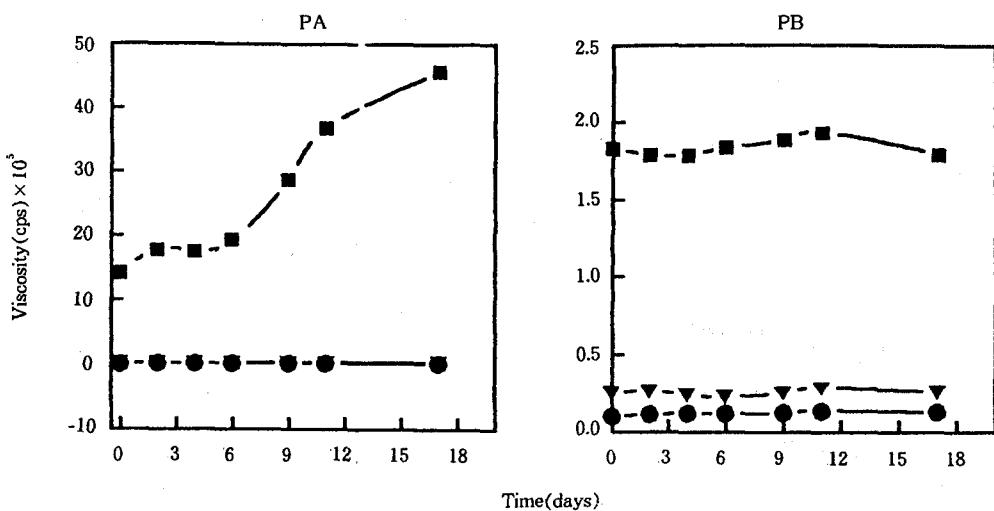


Fig. 3. Effect of  $\text{CaCO}_3$  loading on the viscosity with time for the polyamide modified PVC-sol sealants at  $25^\circ\text{C}$ . (● 0phr, ▼ 20phr, ■ 40phr).

로 작용하기 때문인 것으로 생각된다. 폴리아미드 B 함유 PVC줄 경우,  $\text{CaCO}_3$ 가 첨가되더라도 40phr까지는 수지와 가소제 사이의 윤활작용이 활발히 일어난다고 생각된다.

## 2. $45^\circ\text{C}$ 의 수조상에서 숙성한 후의 점도 변화

어떠한 방법으로 줄을 조정하고 그후 어느 정도 숙성(heat aging)하는가는 줄의 유동성과 상당히 중요한 관련이 있다. Fig. 4는 폴리아미드 수지를 함유된 PVC줄 실란트를  $45^\circ\text{C}$ 의 수조상에서 숙성한 후의 점도의 시간적 변화를  $25^\circ\text{C}$ 에서 측정한 것이다. 폴리아미드의 종류나 함량에 관계없이 폴리아미드가 첨가된 경우 PVC줄 만의 점도보다는 낮게 나타나고, 폴리아미드 A 경우 폴리아미드 함량에 따른 점도 변화는 큰 차이를 보이지 않지만 폴리아미드 B 경우 폴리아미드 함량에 따른 점도 변화가 다소 크게 나타나고 있다. 또한 두 경우 모두 폴리아미드가 소량(2.5phr) 첨가될 때 PVC줄의 점도가 급격히 감소하였다가 10phr 까지는 점도가 상승하여 과량(15phr) 사용시에는 다시 점도가 소량(2.5phr) 사용시와 거의 같은 점도로 감소하는 특징적인 결과를 보여주고 있다. 이는 Fig.

1의 결과와는 다소 다른 경향인데 PCV줄의 고온 숙성시의 수지-가소제-폴리아미드 간의 상호작용이, 고온숙성을 거치지 않은 상온에서의 수지-가소제-폴리아미드 간의 상호작용과는 다르다는 것을 시사하고 있다. Fig. 2에서는 폴리아미드 A 경우 폴리아미드의 첨가에 따라 점도가 증가하였으나 Fig. 4에서의 숙성후의 점도는 폴리아미드의 첨가가 오히려 낮은 점도를 보이는 상반된 결과가 관찰된 것이 그러한 사실을 뒷받침해주고 있다.

일반적으로 온도가 상승하면 가소제의 작용이 활발하고 수지는 강하게 팽윤되어 입자간 상호작용을 강하게 한다. 가소제의 일부는 수지중에 용해해서 줄에서 분리된 자유 가소제 양이 감소하면 동시에 유효 고체 부피는 증가하고 줄 점도는 상승하게 된다. 그러나 짧은 시간내에 가온상태에 있게 되면 액체내에 있는 가소제의 점도가 저하하기 때문에 줄의 점도도 또한 저하한다.

폴리아미드 A와 B 모두 시간 경과에 따른 점도 상승이 나타난 것은 Fig. 2의 경우와 같은 결과이다. 폴리아미드 수지를 함유하지 않은 PVC줄의 경우 시간의 경과에 따른 점도 변화가 급격히 높은 것이 관찰된

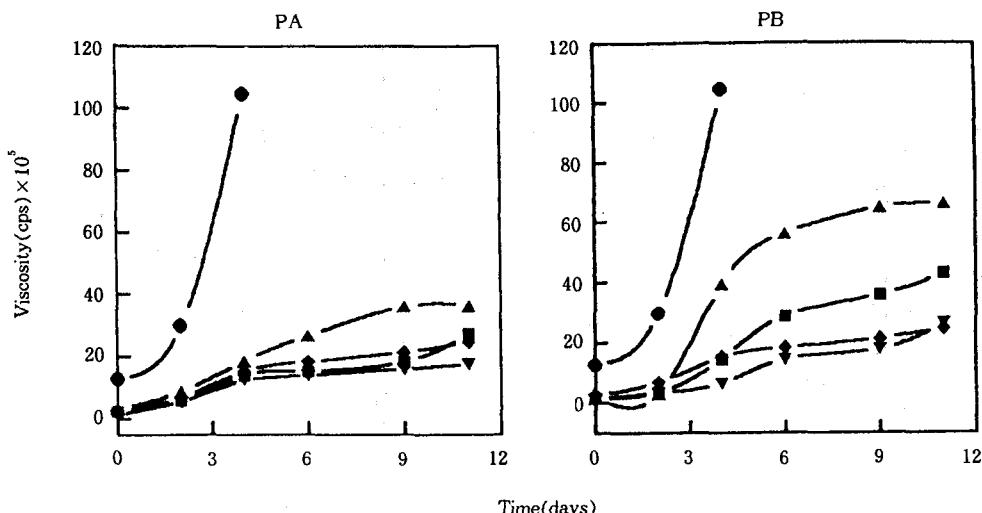


Fig. 4. Effect of polyamide types and contents on the viscosity with time for the polyamide modified PVC-sol sealants after heat aging at 45°C in water bath (The measurement was done at 25°C) (● 0phr, ▼ 2.5phr, ■ 5phr, ▲ 10phr, ◆ 15phr).

것은 가소제에 의해 PVC 수지가 팽윤되어 입자간 상호 작용이 커지면서 점도가 상승하는 효과가 온도가 증가할수록 커지기 때문이다. 그런데 폴리아미드 수지가 첨가될수록 이러한 점도의 증가가 없는 현상은 온도를 높여 숙성할 때 폴리아미드가 윤활제로 작용해서 가소성을 부여하여 어느정도 열 수조에서의 안정성에 기여하기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 5는 폴리아미드 수지가 2.5phr 함유된 PVC 콜 실란트의 점도에 관한  $\text{CaCO}_3$ 의 영향을 나타낸 것으로 45°C 수조상에서의 숙성에 의한 점도의 시간적 변화를 25°C에서 측정한 것이다. 폴리아미드 종류에 관계없이  $\text{CaCO}_3$  함량이 20phr 이상일 때는 점도 거동 변화가 시간에 따라 증가하는 것을 볼 수 있고 40phr 일때는 급격히 높은 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 Fig. 3의 결과와 비교할 때 높은 온도에서 DOP의 PVC에 대한 용해 효과가 폴리아미드나  $\text{CaCO}_3$ 의 존재에 관계없이 25°C에서 보다는 더 크기 때문인 것으로 이해된다.

### 3. 틱소트로피

일반적으로 좋은 틱소트로피 성질을 가지고 있다.<sup>18</sup>

플라스티콜은 단순한 혼합작용에 의해 분산질의 PVC 수지를 분산매의 가소제 중에 균일 분산한 것이지만 그 구조는 물리화학적으로 보면 꽤 복잡한 불균일 분산계로서 이를테면 분자간인력은 PVC 분자끼리, PVC 분자와 가소제 분자 또는 가소제 분자끼리간에 여러가지로 복잡하게 작용하고 있다.

Curnphay에 의하면 제조 직후의 콜에서 수지입자의 표면성질은 가소제의 용매화력(용해력)과 화학구조에 의해 좌우되며 그것에 따라서 당연히 유동 특성도 변화한다.<sup>19</sup> 즉 용매화력이 강한 가소제 경우 dilatant 콜을, 중간 정도의 것은 틱소트로피 콜을 나타낸다.

폴리아미드 수지가 함유된 PVC 콜 실란트의 틱소트로피의 시간적 변화에 대한 폴리아미드 함량과 종류의 영향을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯 이 틱소트로피는 폴리아미드 A, B 종류에 관계없이 그 함량이 10phr 이하에서는 실험 오차 범위내에서 거의 변화가 없었으나 15phr 일때는 시간에 따라 약간의 증가를 보였으며 폴리아미드 A 경우 그 영향이 더 현저하게 관찰되었다. 폴리아미드 함량이 크게 증가되면(예, 15phr) 물론 폴리아미드 자신의 높은 점도로

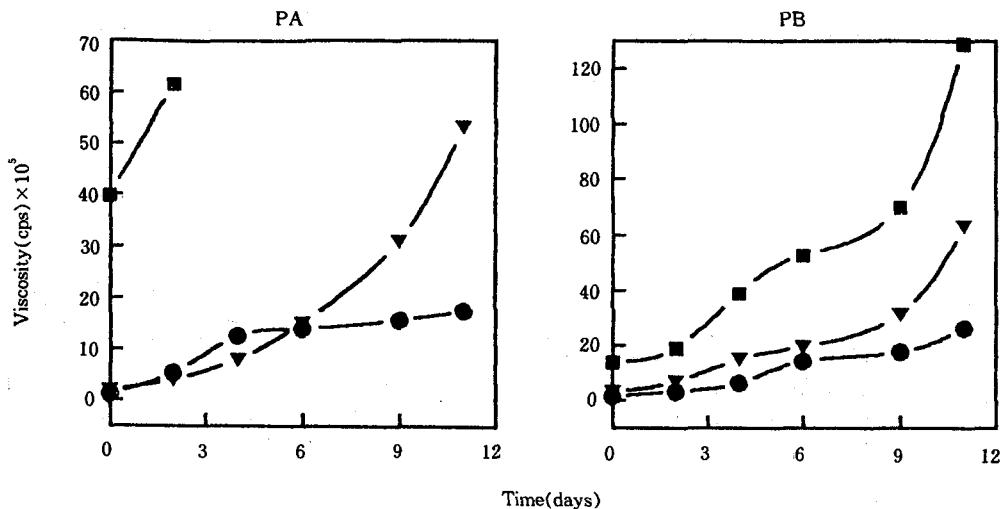


Fig. 5. Effect of  $\text{CaCO}_3$  loading on the viscosity with time for the polyamide modified PVC-sol sealants aged at  $45^\circ\text{C}$  in water bath(The Measuremnt was done at  $25^\circ\text{C}$ ) ( $\bullet$  0phr,  $\blacktriangledown$  20phr,  $\blacksquare$  40phr).

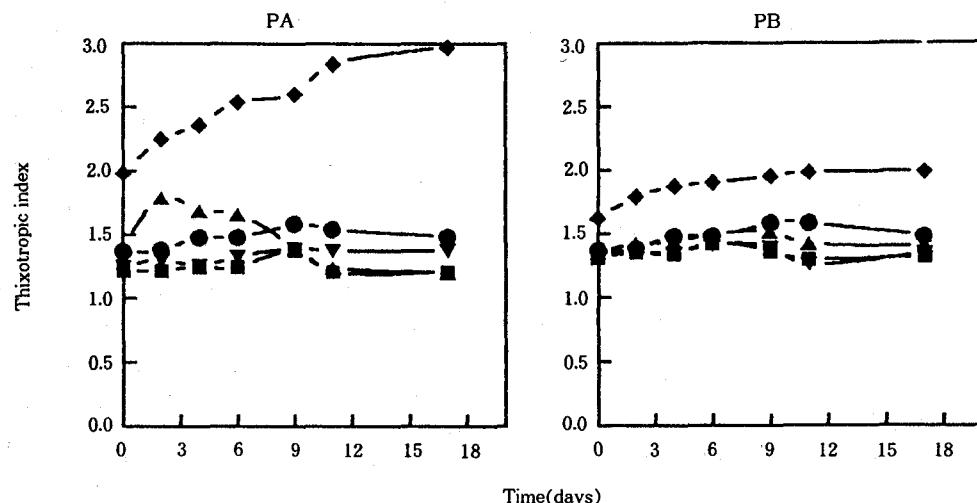


Fig. 6. Effect of polyamide contents and types on thixotropic index of the polyamide modified PVC-sol sealants at  $25^\circ\text{C}$  ( $\bullet$  0phr,  $\blacktriangledown$  2.5phr,  $\blacksquare$  5phr,  $\blacktriangle$  10phr,  $\blacklozenge$  15phr).

인해 점도는 상승하며 따라서, 틱소트로피 또한 상승하게 되고, 이는 폴리아미드 A 경우 폴리아미드 B보다 같은 15phr을 함유한 경우 훨씬 더 높은 점도를 보이는 사실로 잘 알 수 있다(Fig. 2 참조). Fig. 7은 폴리아미드 수지가 2.5phr 함유된 PVC를 실란트의 틱소트로피의 시간적 변화에 미치는  $\text{CaCO}_3$ 의 영향을

나타낸 것으로 두 폴리아미드 모두  $\text{CaCO}_3$  함량이 증가할수록 틱소트로피가 증가하나 시간에 따른 변화는 거의 없는 것으로 나타났다.

#### 4. 비중

Fig. 8은 폴리아미드 함량에 따른 PVC를 실란트의

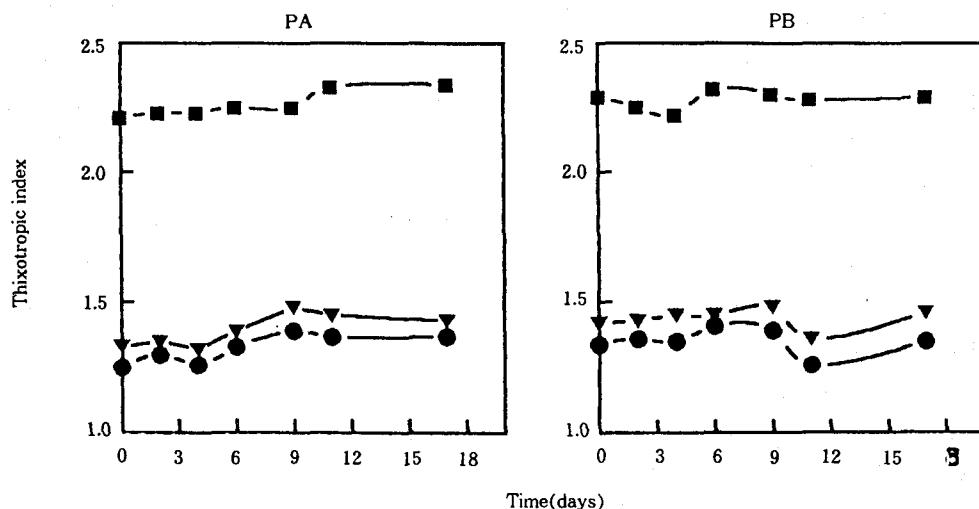


Fig. 7. Effect of  $\text{CaCO}_3$  loading on thixotropic index of the polyamide modified PVC-sol sealants at  $25^\circ\text{C}$  (● 0phr, ▼ 20phr, ■ 40phr).

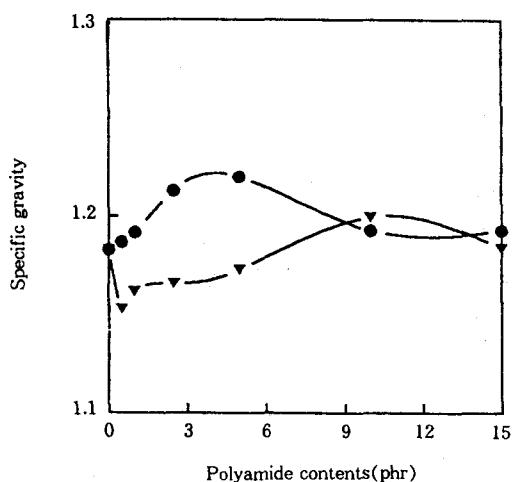


Fig. 8. Effect of polyamide types and contents on the specific gravity of the polyamide modified PVC-sol sealants (● PA, ▼ PB).

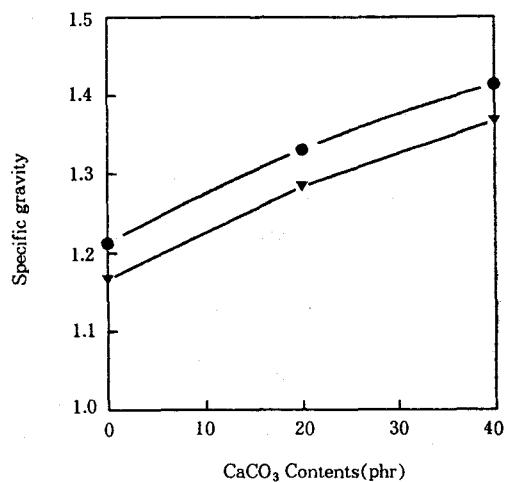


Fig. 9. Effect of  $\text{CaCO}_3$  loading on the specific gravity of the polyamide modified PVC-sol sealants (● PA, ▼ PB).

비중을 보여주고 있는데 폴리아미드 함량이 적은 경우에는 비중이 증가하나 폴리아미드 함량이 많아질수록 조금 낮아지는 경향을 보여준다. 그러나 전반적인 경향은 폴리아미드 A, B에 관계없이 비중은 거의 일정한 편이다. Fig. 2 및 Fig. 6의 결과와 비교할 때 PVC를 실란트에 폴리아미드가 첨가될 때 비중에는

거의 영향을 주지 않는 대신에 점도 거동에 큰 영향을 미치는 것으로 보아 PVC와 가소제 DOP사이의 인력과 파괴의 복합적 효과가 폴리아미드의 첨가 효과보다 훨씬 크다는 것을 시사한다.

Fig. 9는 폴리아미드수지가 2.5phr 함유된 PVC를 실란트의 비중에 대한  $\text{CaCO}_3$ 의 영향을 나타낸 것으로

로  $\text{CaCO}_3$  함량이 높을수록 폴리아미드 종류에 관계 없이 비중이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 고분자에 첨가제 함량이 증가할 때 비중이 증가하는 일반적인 현상과 일치한다.

#### IV. 결 론

폴리아미드 수지가 첨가된 PVC를 실란트의 유연화적 물성에 대해 연구하였으며, 그 중요한 결과는 다음과 같이 요약될 수 있다.

- 1) 폴리아미드 A가 첨가된 PVC를 실란트의 점도는 폴리아미드의 종류에 관계없이 시간에 따라 증가되었고 폴리아미드 함량의 영향에 관해서는 아민가가 낮은 폴리아미드 수지 A가 첨가된 PVC를 실란트의 점도는 폴리아미드 A 함량에 따라 증가되고, 반면 아민가가 높은 폴리아미드 B가 첨가된 PVC를 실란트의 점도는 폴리아미드 B 함량에 따라 감소되었다.
- 2) 폴리아미드가 첨가된 PVC를 실란트의 점도는 폴리아미드의 종류에 관계없이  $\text{CaCO}_3$  함량에 따라 증가되었다.
- 3) 폴리아미드가 첨가된 PVC를 실란트의 틱소트로피는  $\text{CaCO}_3$  함량에 따라 증가하였으나, 폴리아미드 종류에 관계없이 그 함량에 따라 다른 거동을 보였다. 즉, 두 폴리아미드 경우 모두 10phr 이하에서는 거의 변화가 없었으나 15phr일 때는 시간에 따라 약간의 증가를 보였다.
- 4) 45°C의 수조에서 숙성된 후의 폴리아미드가 첨가된 PVC를 실란트의 점도는 폴리아미드가 첨가되지 않은 PVC를만의 점도보다 낮게 나타났으며  $\text{CaCO}_3$  함량에 따라 증가되었다.

#### 참 고 문 헌

1. W. V. Titow, "POC Technology", 4th ed., Elsevier Appl. Sci. Publ., New York, Chap. 21 (1986).
2. K. Goodier, Proc. Int'l. Cong. Technol. Plast. Process., 17th-19th Oct., N.C.V't Reedthuys, Amsterdam, pp. 223-229 (1960).
3. B. Cayrol, C. Klason, and J. Kubat, Polym. Eng. Sci., 14(12), 963 (1974).
4. N. Nakajima and D. W. Ward, J. Appl. Polym. Sci., 28(2), 807 (1983).
5. W. H. Bauer, SPE J., 17 (2), 174 (1961).
6. R. A. Park, Plast. Wold, 44(1), 48 (1975).
7. C. Preininger and G. J. Mohr, Anal. Chim. Acta, 342, 2,207 (1997).
8. Chemical Week, Jan. 7, p. 26 (1998).
9. J. Sundbo, B. Saether, and S. Pedersen, J. Appl. Polym. Sci., 47, 5, 849 (1998).
10. T. Yamabe, A. Fukutome, S. Kobayashi, S. Nanka, M. Yoshizawa, K. Yoshizawa, K. Tabayashi, H. Takeda, and S. Nitta, Int'l. J. Artif. Org., 21(5), 279 (1998).
11. S. J. Lee, M. S. Thesis, Pusan National University, Korea (1993).
12. 三菱モンサント化成 株式會社, "PVCパストレジンの加工", pp. 9-10 (1990).
13. 飯田榮一, プラスチクス, 38, 9, 21 (1987).
14. 飯田榮一, 右谷正之, "鹽化ビニルパスト加工(上)", 日本サソ株式會社, 東京, chap. 4.1. (1984).
15. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol. 11, John Wiley & Sons, New York, pp. 330-332 (1988).
16. 阿部長, 須藤眞, "新版 プラスチクス配合劑", 大成社, 東京, p. 123, pp. 126-130 (1986).
17. ibid, p. 106.
18. 飯田榮一, 右谷正之, ibid, Chap. 4.2.
19. E. G. Curphey, Plastics, Jan., 28 (1960).