《報文》 HWAHAK KONGHAK Vol. 21, No. 2, April 1983, pp. 59—70
(Journal of the Korean Institute of Chemical Engineers)

PVC/EVA 블랜드의 動力學的 粘彈性 擧動 및 力學的 性質

朴 憲 辰·李 基 俊
서울大學校 工科大學 化學工學科

(1983년 1월 31일 접수)

Dynamic Viscoelastic Behavior and Mechanical Properties of PVC/EVA Blends

Heun-Jin Park and Ki-Jun Lee
Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Seoul National University, Seoul 151, Korea

(Received; January 31, 1983)

요 약

衝擊에 弱한 高分子物質인 Polyvinylchloride(PVC)에 고무性質을 갖는 4종류의 Ethylene-co-vinyl-acetate(EVA)를 0~21%까지 重量比率을 變化시키며 機械的으로 混合하여 만든 PVC/EVA 블랜드에서 EVA가 PVC에 블랜드됨으로서 일어나는 動力學的 粘彈性擧動과 力學的性質의 變化를 조사하였다.

動力學的 粘彈性擧動은 Rheovibron DDV-Ⅱ-C를 使用하여 −120°C~+100°C의 범위에서 11 Hz의 주파수로 측정하였으며, 力學的性質은 20°C에서 Instron tensile tester를 사용하여 30 mm/min의 속도로 引張시키며 측정하였다.

動力學的 粘彈性 擧動의 변화를 관찰하여 各 試片의 流變學的 變數인 貯藏係數(storage modulus), 損失係數(loss modulus) 및 손실탄젠트(loss tangent)의 溫度依存性이 조사되었고 이 것으로부터 EVA는 PVC와의 相溶性(compatibility)이 조금 있다는 것이 조사되었으며 力學的性質의 변화를 측정한 결과로부터 블랜드에 EVA가 3% 混合된 경우 질김性(toughness)이 상당히 증가함을 보였다. 질김性의 증가는 EVA와 PVC 사이의 相溶性이 약간만 있기 때문이며 또한 EVA粒子가 PVC內에 分散됨으로서 試片이 변형될 때 craze와 shear yield 現象이 일어나기 때문이라고 생각된다. 그리고 블랜드에 EVA가 3%보다 더 많이 混合된 試片일수록 질김성이 감소함을 보였다. 이것은 分散된 EVA粒子 사이의 거리가 짧아짐에 따라 craze가 심하게 생기거나 或은 craze부근이 斷熱加熱되어 부분적으로 脆弱되어진 때문이다.

ABSTRACT

Measurements of the dynamic viscoelastic behavior in the temperature ranges of −120°C to +100°C at 11 Hz by use of Rheovibron DDV-Ⅱ-C, and of the tensile stress-strain behavior at 20°C by use of the Instron tensile tester have been carried out for a series of mechanical Polyvinylchloride(PVC)/Ethylene-co-vinylacetate(EVA) blends in the composition range of 0% to 21% by weight of EVA in the blends.

From the observation of the dynamic viscoelastic behavior of the PVC/EVA blends, the temperature-dependence of the rheological properties which are the storage modulus, the loss modulus, and the loss tangent have been investigated for each blend. From these results, it is suggested that EVA is slightly compatible with PVC. The toughness is increased mostly when the EVA is blended with PVC to the extent of 3% by weight of EVA in the blend. It is believed that the PVC/EVA blends are toughened because EVA is slightly compatible with PVC and because the toughening mechanisms which involve the crazing and the shear yielding occurred in the blend. With increasing amount of EVA than 3% by weight in the PVC/EVA blends, the toughness of the blend is gradually decreased and eventually becomes less than that of the PVC alone. The reduction of the toughness of the blend may be due to the reduced interparticle distance of EVA which leads to the excessive development of crazes between the EVA particles or to the adiabatic heating process around those crazes.

1. 序 論

새롭고 有用한 성질의 高分子物質을 얻는 方法에는 일반적으로 두가지 방법이 있다. 새로운 單量體(monomer)를 개발하여 旣存의 重合方法에 따라 중합하거나 새로운 중합방법을 개발하는 경우이고 다른 방법으로는 기존의 高分子物質을 混合 혹은 공중합하여 줌으로서 各 構成成分의 성질보다 우수한 성질을 갖는 高分子블랜드를 형성시키는 것이다. 後者에 있어서 기본적인 方法에는 機械的 混合法, 그라프트共重合, 블록크共重合, 그리고 網目狀構造의 침투법(Interpenetration of two networks)등이 있다. 高分子블랜드의 제조[1),2)]는 1912년 기계적혼합법으로 시작하여 1933년에 그라프트공중합, 1952년에 블록크공중합등이 개발되었으며 1964년에 Kato[2)]에 의한 O_sO_4 staining method가 개발되어 비로소 블랜드의 內部形態를 관찰할 수 있었던 바, 2相으로 되어있음을 알았고 1970년에 망목상구조의 침투법이 개발되었다. Kato에 의해 밝혀진 바와같이 高分子블랜드의 우수한 역학적 성질은 혼합된 2種의 高分子物質이 2相을 이루고 있기 때문이며 예를들면, 플라스틱高分子物質로 이루어진 matrix內에 小量의 고무彈性高分子物質이 分散되어 있는 블랜드는 2相을 이루고 있음으로서 플라스틱高分子만의 경우보다 크게 향상된 耐衝擊性과 질김性(toughness)을 나타낸다. 같은 目的으로 可塑劑를 사용하면 상당한 彈性係數의 감소 및 유리轉移溫度의 低下를 同伴하게 된다. 그러므로 高分子블랜드의 개발에 있어서 두 高分子物質間의 相溶性(compatibility)의 검토가 반드시 필요하다.

相溶性의 定性的 판단으로 高分子블랜드 內에서 各 成分間의 혼합된 정도에 따라 相溶性(compatible), 準相溶性(semi-compatible), 그리고

相不溶性(incompatible)으로 나누어 생각할 수 있다. 相溶性高分子物質雙의 경우 서로 혼합되어 열역학적으로 하나의 안정된 相을 이루며, 相不溶性의 경우는 뚜렷이 구별되는 2相을 이루고, 準相溶性의 경우는 두 高分子間의 분자鎖의 혼합이 부분적으로 일어난다. 이러한 相溶性을 판별하는 방법으로는 光學的흐림度[3](optical clarity) 및 50~100 Å정도의 相균일성의 조사[2] 등이 있으나 가장 중요한 방법으로서 유리轉移現象의 관찰법이 있다.[3),4)] 한 종류의 高分子物質이나 랜덤共重合體(random copolymer)는 보통 하나의 유리轉移를 나타내며 이것은 相溶性高分子雙임을 나타낸 것[4),5),6)]이고 相不溶性高分子雙이 혼합되어 있는 경우는 各 成分物質의 固有유리轉移를 나타내어 결국 成分數만큼의 뚜렷한 유리轉移를 나타낸다.[2),4)] 이런 현상은 대부분의 블랜드에서 관찰되어질 수 있다.[2)] 그러나 분자鎖가 서로 약간 혼합된다면 各各의 유리轉移는 넓은 온도영역에 걸쳐 일어나며 또는 各 성분의 유리轉移온도는 서로 가까워진다.[2)]

그런데 高分子블랜드에 있어서 우수한 力學的 性質을 갖기 위하여는 各 構成成分은 뚜렷한 相分離가 일어날 정도로 서로 相不溶性이어서는 안되며 또한 하나의 均一相이 될 만큼 서로 相溶性이어서도 안 된다고 보고되어 있다.[7)] 현재까지 개발된 우수한 力學的 性質을 갖는 高分子블랜드의 각 成分은 서로 약간의 혼합이 일어날 정도로 相溶性을 갖으며, 혹은 그라프트共重合體나 블록크共重合體처럼 分離된 相의 界面에서 化學的 結合이 된 것이 있다.[2)]

유리轉移現象을 관찰하는 실험적 방법으로는 示差走査熱量分析(DSC),[5)] 示差熱分析(DTA),[5)] 動力學的 粘彈性 擧動의 관찰,[2),5),8)] 應力弛緩관계의 분석[2),4)]등이 있으나 動力學的 粘彈性 擧動의 관찰에 의한 방법이 분자쇄의 혼합정도를 가장 잘 나타낸다고 보고되어 있다.[2)]

衝擊에 弱한 高分子物質인 Polyvinylchloride (PVC)의 耐衝擊性을 증가시키기 위하여 이제까지 PVC/Methylmethacrylate-butadiene-styrene (MBS)[2),9)] 블랜드, PVC/Acrylonitrile-butadiene-styrene(ABS) 블랜드,[2),10)] PVC/Acrylonitrile-co-butadiene 블랜드,[11)] PVC/Ethylene-co-vinyl acetate(EVA) 블랜드[21)]등이 연구되어 왔다. 특히 PVC/EVA 블랜드에 대해 VAc의 함량이 65~70 wt%인 EVA경우 혼합비율에 무관하게 PVC와 상용성이 있으며 VAc 함량이 50 wt% 이하인 EVA경우 PVC와 2相을 이룬다[22)]고 보고되어 있다. 그러나 VAc의 함량이 45 wt%인 EVA가 25 wt% 이상 PVC와 혼합된 경우는 서로 충분한 혼합이 일어난다[23)]고 보고되어 있으며 용액相에서 PVC는 VAc 함량이 45 wt%인 EVA와 완전한 상용성을 나타낸다[24)]고 보고되어 있다. 또한 고체相에서도 완전한 상용성을 나타낸다[25)]고 보고되어 있다. 이러한 상용성은 EVA內의 VAc 함량과 블랜드內의 EVA 함량뿐아니라 블랜드를 만드는 방법에 따라 많은 영향을 받는다[26)]고 보고되어 있다.

本 연구에서는 VAc의 함량이 19, 25, 28, 40 wt%인 EVA를 PVC와 기계적으로 혼합시켰다. 혼합비율은 EVA를 0~21 wt%까지 변화시켰다. 이로부터 PVC/EVA 블랜드의 力學的 성질의 변화를 조사하였고 이에 영향을 주는 상용성을 검토하기 위하여 동력학적 점탄성 거동의 변화를 조사하였다.

2. 實 驗

2-1. 試片의 製造

사용된 PVC는 한국플라스틱주식회사의 제품이며 $\bar{M}_w = 62,500$이다. EVA는 일본의 三井폴리케미칼주식회사의 제품으로 Vinylacetate의 함량에 따라 4종류를 사용하였으며, *Table 1*[12)]은 이들의 물리적 성질을 보여주고 있다. PVC 粉末과 EVA 칩(chip)을 무게비율 100/0, 97/3, 94/6, 91/9, 88/12, 85/15, 82/18, 79/21에 따라 섞은 후 熱安定劑인 Ba-Stearate와 Cd-Stearate를 PVC/EVA 全體무게의 3%만큼 넣고 혼합 roll을 사용하여 165°C에서 6분동안 혼합하여 PVC/EVA 블랜드를 만들고 그후 칼랜더를 사용하여 160°C에서 두께 0.15 mm의 필름을 만들었다. *Table 2*는 사용한 各 블랜드의 이름을 보여주고 있다. 21% 이상의 EVA가 혼합된

Table 1. The Physical Properties of EVA

	METHOD	UNIT	COMMERCIAL NAME			
			EVAFLEX 460	EVAFLEX 350	EVAFLEX 260	ELVAX
density	ASTM D 1505	g/cm³	0.94	0.95	0.95	0.96
tensile yield strength	ASTM D 638	kg/mm²	1.9	2.1	1.4	0.53
elongation at break	ASTM D 638	%	800	750	850	1300
tensile modulus	ASTM D 8882	kg/mm²	1.5	1.0	0.8	0.23
Vicat softening temperature	ASTM D 1525	°C	57	47	43	<40
melt index	ASTM D 1238	g/10min	2.5	2.0		
intrinsicviscosity			0.92	1.05	0.9	0.7
VA contents			19	25	28	40

Table 2. The Assigned Names of Specimens

PVC/EVA(wt.) / COMMERCIAL NAME OF EVA	100/0	97/3	94/6	91/9	88/12	85/15	82/18	79/21	0/100
EVAFLEX 460	PVC	EVA4-3	EVA4-6	EVA4-9	EVA4-12	EVA4-15	EVA4-18	EVA4-21	EVA4
EVAFLEX 360		EVA3-3	EVA3-6	EVA3-9	EVA3-12	EVA3-15	EVA3-18	EVA3-21	EVA3
EVAFLEX 260		EVA2-3	EVA2-6	EVA2-9	EVA2-12	EVA2-15	EVA2-18	EVA2-21	EVA2
ELVAX		ELVA-3	ELVA-6	ELVA-9	ELVA-12	ELVA-15	ELVA-18	ELVA-21	ELVA

PVC/EVA 블랜드는 引張强度가 낮아 필름을 만들 수 없었다. 생성된 필름을 45 × 2 × 0.15 mm의 시편으로 잘라 動力學的 粘彈性 擧動의 조사에 사용하였고 力學的 性質의 조사를 위하여 152.4 × 25.4 × 0.15 mm의 시편을 만들었다.

2-2 實驗方法

動力學的 粘彈性 擧動은 Rheovibron DDV-Ⅱ-C[13]를 사용하여 PVC/EVA 3 블랜드에 대해 −120°C 부터 +100°C의 범위에서 11 Hz의 주파수로 측정하였으며 그외의 블랜드에 대해서는 20°C~100°C의 범위에서 역시 11 Hz의 주파수로 측정하였다. 力學的 性質은 20°C에서 Instron tensile tester[14]를 사용하여 30 mm/min의 속도로 引張시키며 측정하였다.

3. 結果 및 考察

3-1. 動力學的 粘彈性 擧動

PVC/EVA 블랜드의 動力學的 粘彈性 擧動의 변화로부터 조사된 各 試片의 流變學的 變數인 貯藏係數(storage modulus), 損失係數(loss modulus) 및 손실탄젠트(loss tangent)의 溫度依存性이 *Fig. 1*~*4*에 요약된 실험결과로서 나타나 있다. 그림에서 E'는 저장계수이며 E''는 손실계수이고 tanδ는 손실탄젠트를 나타낸다.

*Fig. 2*에서 PVC의 α-및 β-轉移는 약 80°C 부근과 약 −32°C 부근에서 일어남을 볼 수 있으며 PVC/EVA 블랜드內에서의 EVA 3의 α-轉移는 −113°C 부근에서 일어남을 볼 수 있다. 여기서 α-轉移란 유리轉移를 命名한 것이다. 80°C 부근에서 블랜드內에 EVA의 量이 증가함에 따라 tanδ의 값과 그 頂點의 온도는 변화하지 않으나 E'와 E''의 값은 상당히 감소한다. −113°C 부근에서는 EVA 量이 증가함에따라 E'값은 감소하고 tanδ 및 E''의 값은 증가함을 보인다. 또한 −113°C와 +80°C 사이의 온도영역에서는 E' 및 E''의 값이 EVA 量이 증가함에 따라 감소함을 보인다. 이런 현상은 相不溶性의 高分

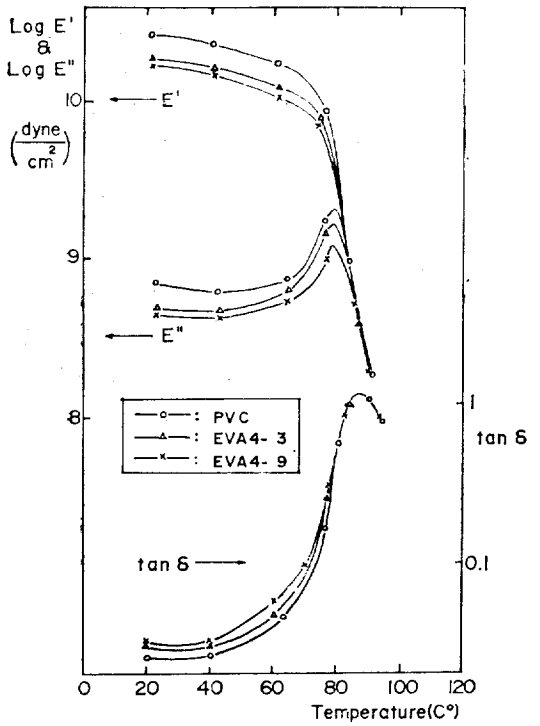

Fig. 1. Dynamic Viscoelastic Behavior of the PVC /EVA4 Blends

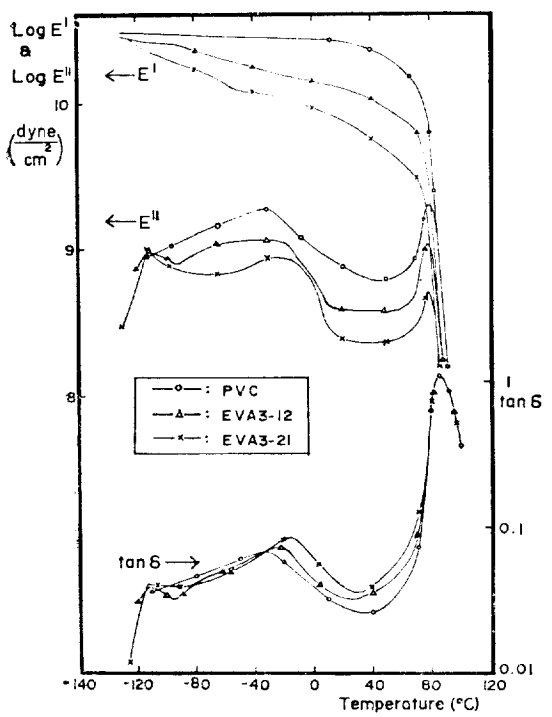

Fig. 2. Dynamic Viscoelastic Behavior of the PVC /EVA3 Blends

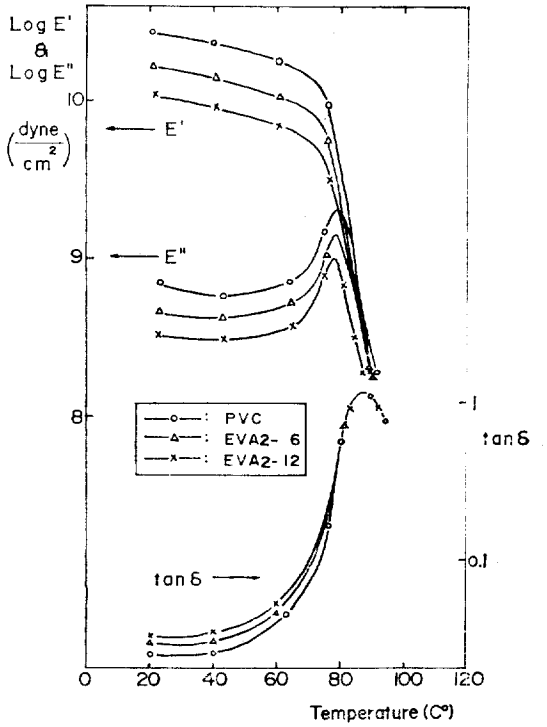

Fig. 3. Dynamic Viscoelastic Behavior of the PVC /EVA2 Blends

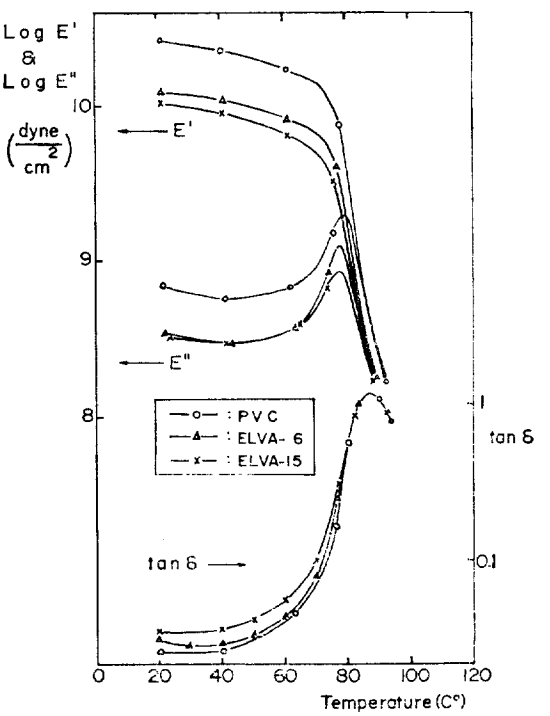

Fig. 4. Dynamic Viscoelastic Behavior of the PVC /ELVA Blends

子物質雙으로 이루어진 高分子블랜드에서 흔히 관찰되어지는 현상이다.[2] 그러나 −113°C부터 80°C까지 온도가 상승함에 따라 E'값은 점점 더 감소함을 볼 수 있다. Takayanagi[15],[16]에 의하면, 各 성분이 서로 相不溶性인 블랜드가 변형될 때 分散되어 있는 고무 粒子의 變形은 matrix를 이루고 있는 플라스틱의 변형보다 크게 될 수 없으며 고무의 유리 轉移온도와 플라스틱의 유리轉移온도 사이의 온도에서 고무와 플라스틱의 Young 係數比는 약 0.001정도이므로 같은 온도 영역에서, 블랜드의 Young 係數의 값에 대한 고무의 Young 係數에 의한 영향을 무시할 수 있고, 따라서 고무成分의 부피에 의해 결정되어지는 일정한 E' 값을 갖는다고 보고되었다. E' = (Young 係數)-cos δ이며 또한 PVC의 β-轉移에 따른 δ값의 증가는 E'값에 큰 영향을 주고 있지 않으므로 EVA와 PVC가 서로 相不溶性이라면 PVC/EVA 블랜드의 E'값은 −113°~80°C에서 일정한 값을 갖어야만 한다. 따라서 온도상승에 따른 E'값의 감소현상은 EVA와가 서로 相不溶性이 아님을 나타낸다. 그리고 Tobolsky[2],[7]에 의하면, 각 성분의 분자쇄가 충분한 혼합을 이룰 만큼 서로 相溶性을 갖는 성분으로된 블랜드의 경우 각 성분의 유리전이현상은 나타나지 아니하고 성분의 무게分率에 의해 결정되어질 수 있는 온도에서 하나의 유리轉移를 나타낸다고 보고되어 있다. 그러나 실험의 결과로부터 나타난 바와같이 EVA 및 PVC의 유리轉移가 뚜렷이 구별되어 나타나므로 EVC와 PVC는 서로 완전한 相溶性을 갖고 있지 않음을 알 수 있다.

또한 E''곡선에서 −32°C근처의 PVC의 β-轉移頂點이 고온쪽으로 이동하고 그 값이 감소함을 볼 수 있으며 또 tan δ곡선에서 역시 PVC의 β-轉移가 고온쪽으로 이동하는 현상과 그 값이 증가하는 현상을 볼 수 있고 PVC의 α-轉移가 +60°C부근에서 넓어지는 현상을 볼 수 있다. 이런 현상은 EVA가 PVC와 약간의 相溶性을 갖고 있음으로써 PVC의 α-轉移가 약간 넓은 온도영역에서 일어나며 또한 PVC의 β-轉移에 해당하는 PVC분자쇄의 운동이 분산되어 있는 EVA粒子에 의해 다소 억제되며 따라서 −32°C이상의 온도에서 matrix를 이루고 있는 PVC의 β-轉移가 일어나기 때문이라고 생각된다. 이런 실험의 고찰로부터 EVA는 PVC와 약간의 相溶性을 갖는다는 것을 알 수 있다.

3-2. 力學的 性質

耐衝擊性플라스틱의 力學的 性質의 측정은 高速荷重을 이용하여야 하지만 실험을 행하기에 많은 어려움이 있다. 그러므로, 旣存의 많은 연구에 있어서 荷重에 대한 變形관계는 荷重의 速度에 관계없이 비슷한 機構를 따른다고 假定하여 緩速荷重下에서 降伏 및 질김성등에 관해 연구되었다.[2] 本 연구에서는 PVC/EVA 블랜드의 引張應力-變形度曲線을 單純緩定速引張下에서 얻었다. *Fig. 5, 6, 7, 8*에 引張應力-變形度曲線이 나타나 있으며 곡선으로부터 계산된 질김度(toughness per unit volume), 초기탄성계수(initial modulus), 인장항복强度(tensile yield stress)의 값이 *Table. 3, 4, 5*에 각각 나타나 있다. 질김도는 시편이 破斷될 때까지 필요한 단위 부피當의 에너지이며 곡선아래의 면적으로 부터 구해진다. 초기탄성계수는 곡선의 원점에서의 기울기이며 인장항복강도는 항복이 일어날 때의 인장강도이다.

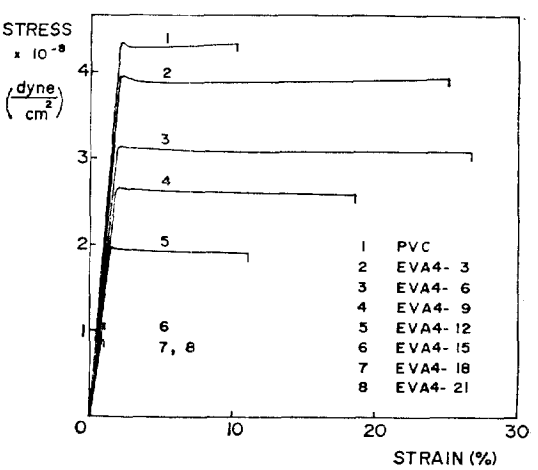

Fig. 5. Tensile Stress-Strain Behavior of the PVC /EVA4 Blends.

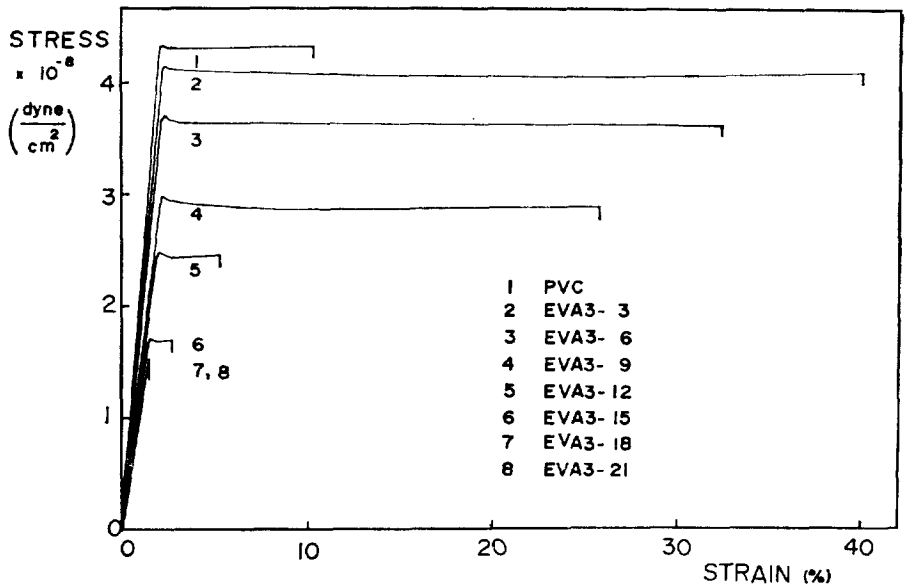

Fig. 6. Tensile Stress-Strain Behavior of the PVC/EVA3 Blends.

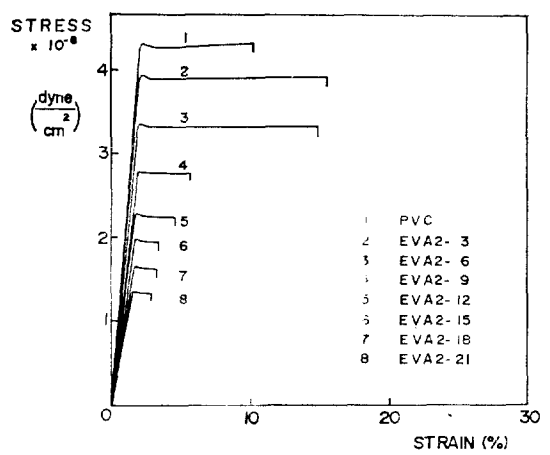

Fig. 7. Tensile Stress-Strain Behavior of the PVC /EVA2 Blends.

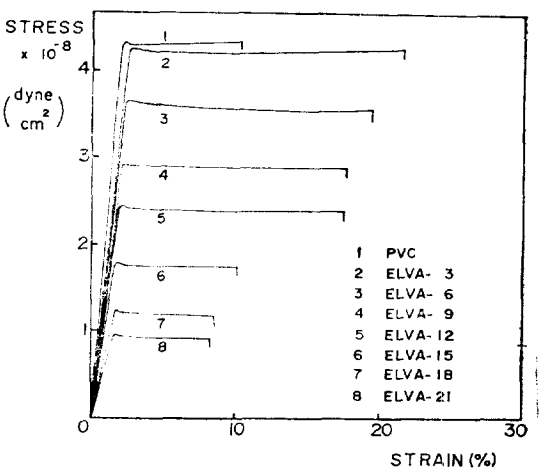

Fig. 8. Tensile Stress-Strain Behavior of the PVC /ELVA Blends.

PVC의 試片을 20°C에서 降伏點以下까지 천천히 引張시켰을 때 광학현미경으로 관찰된 *Fig. 9*, 와 *10*에서 보여지는 바와같이 應力軸과 직각을 이루는 面에 craze가 생기고 craze線끝에 應力軸과 45°~60°의 각을 이루는 shear band가 형성된다.

이때 생성되어진 craze 및 shear band 때문에 試片은 부분적으로 하얗게 되어진다.[17]

試片을 더욱 引張시키면 降伏이 일어나며 뒤따라 네킹(necking)현상이 일어나고 넥(neck)부분은 집중적으로 하얗게 된다. 試片에 더 많은 引張을 加하면 넥부분이 더이상 얇아지지 않을 때까지 荷重은 감소하고 그 후 冷延伸이 일어나고 결국 破斷이 일어난다. 冷延伸때 荷重은 일정하

Table 3. The Toughness per Unit Volume of the Specimens

NAME	T*	NAME	T	NAME	T	NAME	T
EVC	4.02						
EVA4-3	9.09	EVA3-3	16.1	EVA2-3	5.73	ELVA-3	8.66
EVA4-6	8.08	EVA3-6	11.6	EVA2-6	4.36	ELVA-6	6.68
EVA4-9	4.73	EVA3-9	7.37	EVA2-9	1.02	ELVA-9	4.81
EVA4-12	2.13	EVA3-12	1.11	EVA2-12	0.86	ELVA-12	4.3
EVA4-15	0.08	EVA3-15	0.34	EVA3-15	0.51	ELVA-15	1.68
EVA4-18	0.06	EVA3-18	0.31	EVA2-18	0.41	ELVA-18	1.94
EVA4-21	0.05	EVA3-21	0.37	EVA3-21	0.24	EVA2-21	0.74

*T: toughness per unit volume$\times 10^{-7}$dyne/cm^2

Table 4. The Initial Modulus of the Specimens

NAME	IM*	NAME	IM	NAME	IM	NAME	IM
EVC	2.03						
EVA4-3	1.88	EVA3-3	2.02	EVA2-3	1.90	ELVA-3	1.74
EVA4-6	1.64	EVA3-6	1.79	EVA2-6	1.67	ELVA-6	1.67
ELVA-6	1.56	EVA4-9	1.48	EVA3-9	1.44	EVA2-9	1.46
EVA4-9	1.48	EVA3-9	1.44	EVA2-9	1.46	ELVA-9	1.44
EVA4-12	1.29	EVA3-12	1.40	EVA2-12	1.31	ELVA-12	1.23
EVA4-15	1.07	EVA3-15	1.10	EVA2-15	1.16	ELVA-15	1.09
EVA4-18	0.93	EVA3-18	1.00	EVA2-18	0.96	ELVA-18	0.82
EVA4-21	0.80	EVA3-21	0.87	EVA2-21	0.89	ELVA-21	0.65

*IM: initial modulus$\times 10^{-10}$dyne/cm^2

Table 5. The Tensile Yield Stresses of the Spectmens

NAME	YS*	NAME	YS	NAME	YS	NAME	YS
PVC	4.33						
EVA4-3	3.93	EVA3-3	4.14	EVA2-3	3.96	ELVA-3	4.27
EVA4-6	3.13	EVA3-6	3.71	EVA2-6	3.38	ELVA-6	3.65
EVA4-9	2.66	EVA3-9	2.93	EVA2-9	2.79	ELVA-9	2.88
EVA4-12	1.94	EVA3-12	2.47	EVA2-12	2.29	ELVA-12	2.42
EVA4-15	1.09	EVA3-15	1.73	EVA2-15	2.00	ELVA-15	1.80
EVA4-18	0.88	EVA3-18	1.52	EVA2-18	1.65	ELVA-18	1.23
EVA4-21	0.78	EVA3-21	1.46	EVA2-21	1.38	ELVA-21	0.95

*YS: tensile yield stress$\times 10^{-8}$ dyne/cm^2

거나 다소 증가한다. 이와같은 PVC의 擧動은 PVC/EVA 블랜드에서도 비슷하게 나타난다.

EVA가 블랜드內에 3% 섞인 경우 초기탄성계수 및 인장강도는 약간 감소하였으나 질김度는 많은 증가를 보였다. 초기탄성계수는 Takayanagi[15,16]의 보고에서 알 수 있는 바와같이 분산된 EVA 粒子에 의한 영향보다 matrix를 구성하는 PVC에 주로 영향을 받음으로 조금의 감소밖에 보이지 않는다. 그러나 질김度의 증가는 EVA와 PVC사이의 상용성이 약간만 있기 때문이며 또한 試片이 변형을 일으킬 때 craze 및 shear yield 현상이 일어나기 때문이라고 생각된

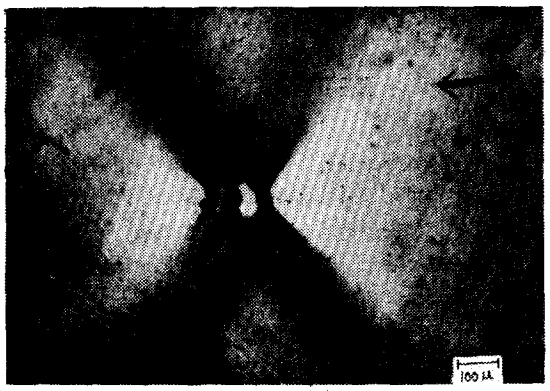

Fig. 9. The Craze Lines on the Surface of a Tensile PVC Specimen(Arrow indicates the direction of the applied stress).

Fig. 10. The Shear Bands in the Part of a Tensile PVC specimen(Arrow indicates the direction of the applied stress).

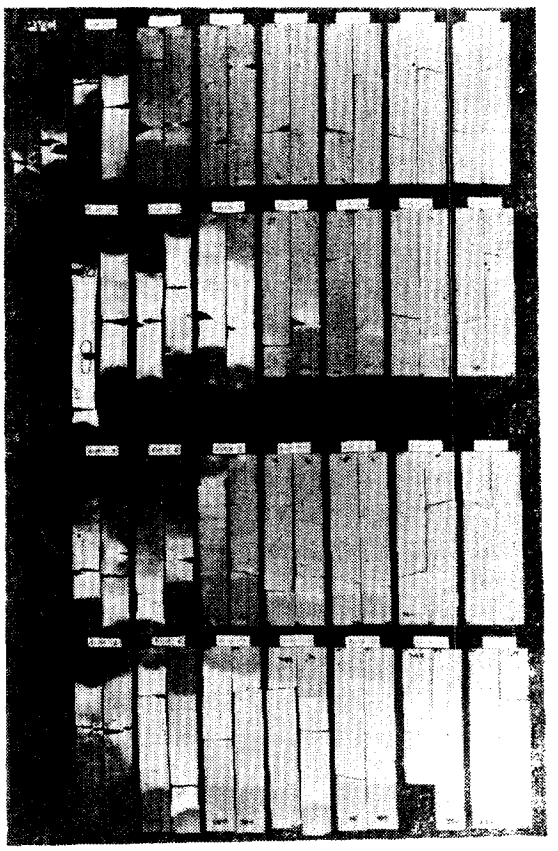

Fig. 11. The Whiteness of the Tensile Specimen of the PVC/EVA Blends.

다. EVA 粒子는 試片에 引張에너지가 주어질 때 stress concentrator로 작용하고 EVA가 PVC와 약간의 상용성을 갖음으로써[18] 粒子주위에 조그만 craze를 많이 만들어 引張에너지를 分散(dissipation)시킨다. 또한 EVA 粒子는 생성된 craze가 crack으로 성장하는 것을 막아주는 역활을 한다.[19] 뿐만 아니라 分散된 EVA 粒子 때문에 shear yield는 증가하며 따라서 많은 引張에너지를 분산시키고 이 때 생성된 shear band는 역시 craze가 crack으로 성장하는 것을 막아주는 역활을 한다.[17] 이와같이 질김度에 영향을 주는 craze 및 shear yield 현상은 *Fig. 11*에서 보는 바와같이 EVA 4-3, EVA 3-3, EVA 2-3, ELVA-3 試片의 하얀 부분(whiteness)이 PVC 試片에서보다 많음을 미루어 알 수 있다. 또한 블랜드의 引張强度는 試片이 引張될 때 craze 및 shear yield 현상이 일어남으로써 결과적으로 弱한 構造가 되므로 PVC만의 경우보다 强度가 떨어진다.

그리고 블랜드內에 EVA가 3%보다 더 많이 혼합된 試片일수록 초기탄성계수 및 인장강도뿐만 아니라 질김度도 상당히 감소함을 보인다. 이것은 분산된 EVA 粒子사이의 거리가 짧아짐에 따라 EVA 粒子사이에 craze가 甚하게 생기어 결과적으로 弱한 構造를 만들며,[18],[20] 또 Cross와 Haward[20]에 의해 보고되어진 바와같이 craze가 過多하게 생길 때 引張에너지가 열에너지로 급속히 바뀜으로써 craze 부근이 斷熱加熱되어 局部的으로 脆弱되어진 때문이라고 생각된다. 따

라서 試片은 거의 引張되지 않고 破斷을 일으킨다 이런 현상을 *Fig. 11*에서 볼 수 있다.

4. 結 論

PVC/EVA 블랜드의 動力學的 粘彈性 擧動 및 力學的 性質의 變化에 대한 以上의 實驗을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. PVC/EVA 블랜드의 動力學的 粘彈性 擧動의 관찰로부터 EVA는 PVC와 약간의 相溶性이 있음을 알 수 있다.

2. 11 Hz의 주파수로 動力學的 실험이 행하여질 때 PVC의 α- 및 β-轉移는 80°C 및 −32°C에서 각각 나타나며 PVC/EVA 블랜드內에서의 EVAFLEX 360의 α-轉移는 −113°C에서 나타난다.

3. EVAFLEX 460, EVAFLEX 360, EVAFLEX 260 및 ELVAX가 PVC/EVA 블랜드에 各各 3%정도 혼합될 때 블랜드試片의 질김度는 PVC만의 질김度보다 각각 2.3, 4.0, 1.4, 및 2.2배 증가한다. PVC/EVA 블랜드의 질김度의 증가는 EVA가 PVC와 약간의 相溶性을 갖고 있기 때문이며 또한 EVA 粒子가 PVC內에 分散됨으로서 試片이 변형을 일으킬 때 craze 및 shear yield 현상이 일어나기 때문이라고 판단된다.

4. 블랜드에 EVA가 3%보다 더 많이 혼합된 試片일수록 질김度가 감소함을 보인다. 이것은 分散된 EVA 粒子사이의 거리가 짧아짐에 따라 craze가 甚하게 생기며 또는 craze 부근이 斷熱加熱되어 局部的으로 脆弱되어진 때문이라고 생각된다.

감 사

本 硏究를 위하여 試片제조에 많은 도움을 주신 한국플라스틱주식회사 진해연구실 진성익실장과 서울工大 섬유공학과의 tensile tester를 사용할 수 있도록 하여 주신 협조에 감사드리며 또한 流變學硏究室 동료의 협조에 사의를 표하는 바이다.

REFERENCES

1. F. Rodriguez, "Principles of Polymer Systems," McGraw-Hill, New York, 1970.
2. J.A. Manson and L.H. Sperling, "Polymer Blends and Composites," Plenum Press, New York, 1976.
3. L. Bohn, "Compatible Polymers," pp. Ⅲ-211-Ⅲ-213, in "Polymer Handbook," ed. J. Brandrup and E.H. Immegut, second ed., John Wiley and Sons, New York, 1960.
4. D.J. William, "Polymer Science and Engineering," Prentice Hall, New Jersey, 1971.
5. E.A. Collins, J. Bares and F.W. Billmeyer, Jr., "Experiments in Polymer science," John Wiley and Sons, New York, 1973.
6. F.W. Billmeyer, Jr., "Textbook of Polymer Science," second ed., John Wiley and Sons, New York, 1962.
7. A.V. Tobolsky, "Properties and Structures of Polymers," John Wiley and Sons, NewYork, 1960.
8. J.A. Brydson, "The Glass Transition, Melting Point and Structure," pp. 193—247, in "Polymer Science. A Material Science Handbook," ed. A.D. Jenkins, North-Holland, Amsterdam and London, 1972.
9. T.O. Purcell, "Methyl Methacrylate-Butadiene-Styrene Terpolymers," pp. 319—325, in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology," suppl. vol. 1, ed. N.M. Bikales, John Wiley and Sons, New York, 1976.
10. R.D. Deanin, "Polyblends," pp. 458—484, in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology," suppl. vol. 2, ed. N. M. Bikales, John Wiley and Sons, New York, 1977.
11. M. Matsuo, "Fine Structures and Fracture Process in Plast/Rubber Two-Phase Polymer Systems. Ⅱ. Observation of Crazing Behaviors under the Electron Microscope," Polym. Eng. Sci., **9**, 206(1969).

12. 日本플라스틱공업연맹, 全日本플라스틱성형공업연합회 편집, "플라스틱 성능편람," 1968.
13. Jea Rack Lee and Ki-Jun Lee "Transition Phenomena of Linear Polymer Materials," HWAHAK KONGHAK, **19**, 19(1981).
14. W.E. Morton and J.W.S. Hearle, "Physical Propeties of Textile Fibers," Heineman, London, 1975.
15. M. Takayanagi, "Viscoelastic Behavior of Polymer Blends and Its Comparison with Model Experiments," Dep. Appl. Chem. Fac. Eng. Kyushu Univ., **25**, 9 (1969).
16. M. Takayanagi, "Viscoelastic Behavior of Polymer Blends and Its Comparision with Model Experiments," Dep. Appl. chem. Fac. Eng. Kyushu Univ., **26**, 57 (1969).
17. C.B. Bucknall, K.V. Gothan and P.I. Vincent, "Fracture Ⅱ-the Empirical Approach," pp. 621—686, in "Polymer Handbook," ed. A.D. Jenkins, North-Holland, Amsterdam, 1972.
18. C.B. Bucknall, "The Relationship between the Structure and Mechanical Properties of Rubber-Modified Themopastics. Part Two," Br. Plastics, **40**(12), 84(1967).
19. J.A. Schmitt, and H. Keskkula, "Short-Time Stress Relaxation and Toughness of Rubber-Modified Polystyrene," J. Appl. Polym. Sci., **3**, 132(1960).
20. A. Cross and R.N. Haward, "Thermal Fracture of Plastics," J. Polym. Sci.: Polym. Phys. ed., **11**, 2423(1973).
21. D.R. Paul and S. Newman, "Polymer Blends, Ⅰ & Ⅱ," Academic Press, New York et al., 1978.
22. C.F. Hammer, Macromolecules, **4**, 69 (1971)
23. B.G. Ranby, J. Polym. Sci.: Polymer Symp., **51**, 89(1975)
24. K. Marcincin, A. Romanov and V. Pollák, J. Appl. Polym. Sci., **16**, 2239(1972)
25. D. Feldman and M. Rusu, Europ. Polym. J., **6**, 627(1970)
26. D. Feldman and M. Rusu, Europ, Polym. J., **10**, 41(1974)
27. C. Elmqvist and S.E. Svanson, Europ. Polym. J., **11**, 789(1975)