

PVP/LDPE 블렌드 및 실리카 복합화를 통한 수용성 폴리머의 기계적 물성 강화

김기호 · 정동호* · 한중근*[†] · 김주현[†]

중앙대학교 공과대학 화학신소재공학부, *중앙대학교 공과대학 사회기반시스템학부
(2017년 2월 27일 접수, 2017년 4월 19일 수정, 2017년 8월 2일 채택)

Mechanical Property Enhancement of Water Soluble Polymer via PVP/LDPE Blend and SiO₂ Composite

Kiho Kim, Dongho Jung*, Junggeun Han*[†], and Jooheon Kim[†]

School of Chemical Engineering & Materials Science, Chung-Ang University, Seoul 06974, Korea

*School of Civil & Environmental Engineering, Urban Design and Studies, Chung-Ang University, Seoul 06974, Korea

(Received February 27, 2017; Revised April 19, 2017; Accepted August 2, 2017)

초록: 지반 공극 복구용 수용성 고분자 파우치 소재 개발을 위하여 수용성 고분자인 polyvinylidene pyrrolidone (PVP)와 low density polyethylene(LDPE)를 블렌드하였다. 또한 두 고분자의 다양한 혼합비에 따른 기계적 물성 및 수용성 변화를 관찰하였다. LDPE의 함량이 증가함에 따라 인장강도와 신장률, 저장탄성률이 증가하였으며 수용해도가 감소하였다. 폴리머 블렌드의 기계적 물성을 강화하기 위하여 실리카 나노입자를 실란커플링제로 표면처리 후 필러로 복합화하여 고분자 블렌드의 인장강도 증가를 확인하였고, 용해도에는 실리카 필러가 커다란 영향을 미치지 않는 것을 확인하였다.

Abstract: Water-soluble polyvinylidene pyrrolidone/low density polyethylene (PVP/LDPE) blend polymer was fabricated for sinkhole restoration polymer pouch application. The mechanical property and water solubility were measured as a function of blended PVP and LDPE ratios. Increase of blended LDPE ratio caused the enhancement of tensile strength, elongation at break and storage modulus while water solubility decreased due to its non-soluble property. In order to enhance the mechanical properties, moreover, surface modified silica nanoparticle via silane coupling agent was adopted as a filler. As a result, the tensile strength was enhanced while water solubility was almost not influenced by additional silica filler.

Keywords: water soluble polymer, polymer blend, solubility, mechanical property.

서 론

최근 전세계적으로 지반 함몰이나 싱크홀같은 지반 침하 문제가 대두되고 있다. 지반 침하는 자연적, 또는 인공적인 다양한 원인에 의한 지질학적 현상이다.^{1,2} 지반 침하의 자연적 원인으로는 석회암의 용해 및 기타 용해성 물질의 용해 및 증발, 그리고 지진 활동 등이 있다. 인공적인 원인으로는 석유, 가스 시추, 지하 광물의 채굴, 지하수 개발 및 습지의 배수, 그리고 지하 바위의 제거 등의 결과로 나타난다.³ 특히, 최근에는 도심의 난개발로 인한 지하수위의 변동에 의하여 지반의 토양이 유실되어 도심 내에 많은 양의 지하 공극 및 지반 침하 문제가 발생하고 있다. 이러한 지반 침하는 지상

의 시설뿐만 아니라 수로, 하수 시스템, 매장 파이프 라인 등의 지하 시설 등의 광범위한 손상을 가져올 수 있다.⁴

안타깝게도, 토양 유실을 방지하는 기술은 존재하지 않기 때문에 지속적인 관찰을 통한 지하 공극의 보수가 유일한 해결책이다. 현재 사용되는 지하 공극의 보수 방법으로 지상에서 지반을 개착 후 공극을 메운 후 상부 구조물을 재 시공하는 방법이 사용되고 있다. 하지만, 이러한 방법은 지반 강도 저하 및 시공 과정의 복잡성, 높은 비용 등의 문제점이 발생하게 된다. 또한 공사를 위해 장시간 도로 등을 폐쇄해야 하기 때문에 높은 사회적 비용이 발생한다는 단점이 있다.⁵ 따라서 비개착식 방법으로 지반의 천공 후 시멘트계 충전재를 주입하는 방법이 사용되고 있다. 하지만, 이러한 방법은 지하수 오염의 문제와 지하수 흐름에 의한 충전재의 재료분리, 유실 문제가 있어 강도 저하에 따른 안정성 문제를 야기할 수 있다.⁶ 이와 같이 일반적으로 적용되고 있는 지반 침하 보수 방법의 단점을 보완하기 위한 새로운 기술이 필요하다.

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jooheonkim@cau.ac.kr, jghan@cau.ac.kr
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

비개착식 방법의 장점을 활용하고 시멘트계 충전재의 유실을 방지하기 위해 고분자 파우치에 충전재를 충전하여 지하 공극에 주입하는 방법이 제안되고 있다. 고분자 파우치를 사용할 시 파우치 내에서 시멘트계 충전재의 유출을 방지할 수 있을 뿐만 아니라 사전에 제작된 파우치형 충전재의 사용으로 충전재 혼합 등의 공정시간을 단축시켜 긴급 복구가 가능하다는 장점이 있다.

이러한 지반 공극 복구용 폴리머 파우치는 지하수에 의해 쉽게 용해될 수 있을 뿐만 아니라 지반 공극에 주입 시 충격에 파손되지 않고 충전재의 팽창에 버틸 수 있는 강한 기계적 강도를 요구한다. 현재 지반 공극 복구용 수용성 파우치 관련 연구는 전무한 상황이다. 또한 기존의 수용성 폴리머에 대한 연구는 약물전달에 적용하기 위한 인체 내부에서 용해되는 물질에 관한 연구가 주를 이루고 있다. 하지만, 이러한 연구 및 적용은 기계적 강도를 요구하지 않기 때문에 고분자 파우치에 적용할 수 없다.^{7,8} 따라서 본 연구에서는 높은 기계적 강도를 갖는 수용성 폴리머 소재 개발을 주제로 하고 있다. 본 연구에서는 polyvinylidene pyrrolidone(PVP)를 수용성 고분자로 선정하였다. PVP는 상온의 물속에서 쉽게 용해되는 고분자로 대량생산에 용이한 열가소성 수지이다. 하지만, PVP는 외부 충격에 대한 매우 낮은 기계적 강도를 갖는다. 따라서 PVP의 기계적 강도를 높이기 위하여 PVP와 low density polyethylene(LDPE)를 블렌딩하였다. LDPE는 녹는점(130 °C)이 PVP의 녹는점(120 °C)과 유사하여 블렌딩에 적합한 고분자 중 하나일 뿐만 아니라 높은 충격강도를 갖는 고분자이다.^{9,10} PVP와 LDPE를 다양한 비율로 블렌딩하여 수용성 고분자 파우치용 소재로서의 수용성 및 기계적 물성을 관찰하였다. 또한 PVP/LDPE 복합소재의 기계적 물성을 강화시키기 위하여 표면처리된 실리카 입자를 복합화하였다.

실 험

시약 및 재료. 본 연구에서는 폴리머 물질로 low density polyethylene(LDPE, Sigma Aldrich, Korea, Mw=35000)과 polyvinylidene pyrrolidone(PVP, Daejung Chemical, Korea, Mw=20000, 40000, 120000)을 사용하였다. 물성 강화를 위한 필러로 silicon oxide(SiO₂, Daejung Chemical, Korea)를 사용하였고, 실리카의 표면처리를 위하여 실라커플링제로 (3-amino-propyl) triethoxysilane(APTES, Sigma Aldrich, Korea)를 사용하였다. 반응을 위한 유기용매로 에탄올(C₂H₅OH, Daejung Chemical, Korea)을 별도의 정제처리를 거치지 않고 바로 사용하였다.

고분자 블렌딩. 다양한 비율의 PVP/LDPE 혼합물을 용융 혼합법을 통해 제작하였다. PVP/LDPE 혼합물은 분말혼합법을 통해 선행적으로 혼합하였고, 준비된 혼합물은 이축압출기(model BA-11, L/D ratio=40, Bau Technology, Seoul,

Korea)를 이용하여 블렌드하였다. 주입대, 용융대, 혼합대, 사출부의 온도는 각각 120, 130, 140, and 150 °C로 조절하였다. PVP/LDPE 9.5:0.5 시편의 경우 높은 점도로 인하여 위의 조건보다 10 °C 높은 조건에서 블렌드하였다. PVP와 LDPE 입자는 수분을 제거하기 위하여 용융혼합 전에 80 °C 환기 오븐에서 하루동안 건조하였다. 인장강도와 저장탄성률, 수용해성 실험을 위한 시편은 사출성형기(DSM Xplore Micro Injection Moulding Machine 5.5 mL)를 이용하여 제작하였다.

SiO₂(실리카) 표면처리. 10 g의 실리카 입자를 증류수와 에탄올 5:5 용액 300 mL에 분산시킨 후 실라커플링제 3 mL를 첨가하였다. 준비된 혼합물은 80 °C에서 12시간 동안 교반시킨 후 증류수를 이용하여 세척하는 과정을 3회 진행하였다. 최종적으로 생성물을 50 °C 오븐에서 24시간 건조시켰다.

SiO₂/PVP/LDPE 복합체 제조. 2 중량부의 표면처리된 실리카 입자를 함유한 PVP/LDPE 복합체를 melt mixing 방법을 통해 제작하였다. SiO₂/PVP/LDPE 입자를 분말혼합법을 통해 선행적으로 혼합하였고, 준비된 혼합물을 이축압출기를 이용하여 블렌드하였다.

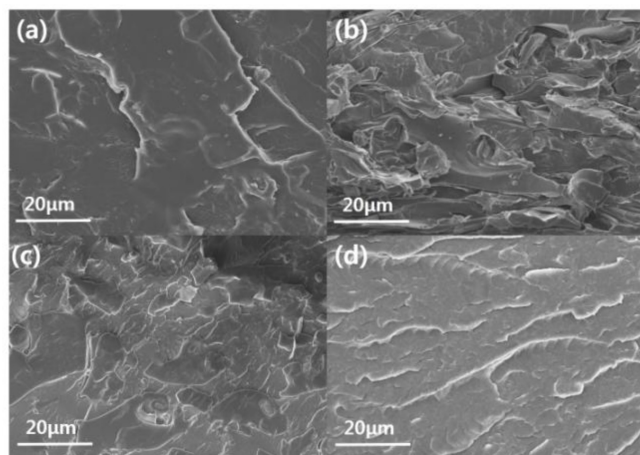
특성 평가. 고분자 블렌드 및 복합체의 기계적 물성을 만능시험기(UTM, model UTM-301, R&B Corp, Daejeon)와 동적기계적 분석기(Triton Instrument, DMTA)를 통하여 확인하였다. 인장강도 및 신장률은 각각 5개 시료의 측정값의 평균값으로 나타내었고 크로스헤드의 속도는 5 mm/min로 측정하였다. 저장탄성률 및 tan δ 값은 1 Hz의 주파수에서 측정하였다. 측정 온도범위는 -150 °C에서 100 °C 범위에서 승온 속도 3 °C·min⁻¹의 조건으로 측정하였다. PVP/LDPE 블렌드 상태를 확인하기 위하여 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM, SIGMA, Carl Zeiss)을 이용하여 고분자 혼합물의 혼화성을 확인하였다. 다양한 비율의 PVP/LDPE 혼합물의 수용해도를 확인하기 위하여 25 mL의 증류수에서 같은 모양의 시편을 각각 1, 2, 4시간 정수상태에서 함침 후 80 °C에서 24시간 건조하여 무게 차이를 관찰하였다. 실리카의 표면처리 확인을 위해서 적외선 분광기(FTIR; Parkin-Elmer Spectrum One)를 사용하였다.

결과 및 토론

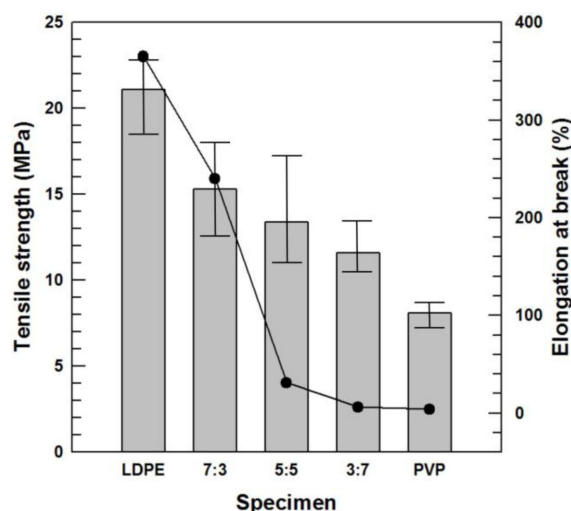
고분자 블렌드에 앞서 다양한 분자량의 PVP의 인장강도 및 수용성 실험이 선행되었다. 각각 분자량이 20000, 40000, 120000 인 PVP가 사용되었고 그 측정 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에 보인 것과 같이 모든 PVP 시료는 1시간 이후에 완전히 용해되었다. 하지만, 분자량이 증가함에 따라 인장강도가 미세하게 증가하는 경향을 확인하였다.¹¹ 분자량 20000의 PVP의 경우 시편의 형태를 유지하지 못하게 갈라지는 형태를 보여 인장강도를 측정할 수 없었다. 이러한 실험 결과를 바탕으로 향후 실험에 사용될 PVP로 분자량 120000인 입자가 사용되었다.

Table 1. The Water Solubility and Tensile Strength of PVP with Various Molecular Weight

Molecular weight	Weight before dissolution (g)	Weight after dissolution (g)	Tensile strength (MPa)
20000	1.00	0	-
40000	1.00	0	7.4±0.5
120000	1.00	0	8.1±0.7

**Figure 1.** Cross-sectional SEM image of PVP/LDPE blend with various ratios: (a) raw PVP; (b) PVP/LDPE=7:3; (c) PVP/LDPE=3:7; (d) raw LDPE.

다양한 비율의 PVP/LDPE 블렌드의 단면을 FE-SEM을 통하여 확인하였다. Figure 1에 보인 것과 같이 PVP와 LDPE는 각각 단일상을 보이는 반면 블렌드 후 상이 분리되는 것을 확인하였다. PVP/LDPE 70:30 시료의 경우 PVP가 연속상을 나타내었고 LDPE가 분산되어 있는 경향을 확인하였다. LDPE 영역의 크기가 함량이 증가함에 따라 함께 증가하는 경향을 보이는데 30:70 시료의 경우 LDPE가 연속상을 나타내고 PVP가 분산되어 있는 형태를 확인할 수 있었다. PVP/LDPE 블렌드 후의 기계적 강도를 UTM과 DMA를 통해 확인하였다. Figure 2는 다양한 PVP/LDPE 블렌드의 인장강도와 신장률을 나타내었다. Figure 2에 보인 것과 같이 블렌드의 인장강도는 LDPE의 함량이 증가함에 따라 함께 증가하는 경향을 보이는 것을 확인하였다. PVP는 충격에 매우 잘 부서지는 특성을 갖는데 반해 LDPE는 연성을 띠는 고분자이기 때문에 LDPE의 함량이 증가함에 따라 블렌드의 인장

**Figure 2.** Tensile strength and elongation at break of PVP/LDPE blends.

강도가 증가함으로 설명할 수 있다. 또한 LDPE가 PVP에 비해 높은 신장률을 갖기 때문에 LDPE의 함량 증가에 따라 신장률이 증가하는 경향을 확인할 수 있다. PVP의 경우 9 MPa의 인장강도와 4.0%의 신장률을 갖는다. 인장강도의 경우 LDPE의 함량이 증가함에 따라 거의 선형의 경향을 갖는 반면 신장률의 경우 저함량 LDPE에서 거의 변하지 않다가 함량이 증가함에 따라 급격하게 변화하게 되는데, 이는 PVP가 극도로 잘 부서지는 특성을 갖기 때문에 LDPE의 함량 증가에도 PVP가 연속상을 이루고 있어 연성을 띠지 않고 쉽게 부서지기 때문이다.¹²

복합체의 저장탄성률 및 유리전이 온도를 DMA를 통해 측정하였다. Figure 3(a)에서 보는 것과 같이 저장탄성률은 LDPE의 함량 증가에 따라 증가하는 경향을 보인다. 하지만, 고분자 블렌드에 따른 저장탄성률의 차이가 크지 않은 것을 통해 두 고분자의 블렌드에 따른 강도의 변화가 거의 없다는 것을 알 수 있다. 또한 PVP의 경우 40-50 °C 구간에서 저장탄성률이 급격하게 감소하는 경향을 보이는데 이는 $\tan \delta$ 그래프에서 보는 것과 같이 유리전이에 의한 것임을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 통하여 LDPE 블렌드에 따른 고분자 복합소재의 기계적 강도의 증가를 확인할 수 있다.

수용성 고분자 파우치용 소재로서는 물에 대한 용해도가 가장 중요한 요소이다. 그렇기 때문에 다양한 혼합비의 PVP/LDPE 블렌드를 상온, 정수상태의 증류수에 침지시켜 시간별

Table 2. Water Solubility of Various Ratio of PVP/LDPE Blends (%)

Time (h)	PVP	9.5:0.5	9:1	8:2	7:3	5:5	3:7	LDPE
1	100	0	44	35	34	12	4	0
2	100	0.1	61	55	49	21	6	0
4	100	0.5	84	71	64	42	11	0

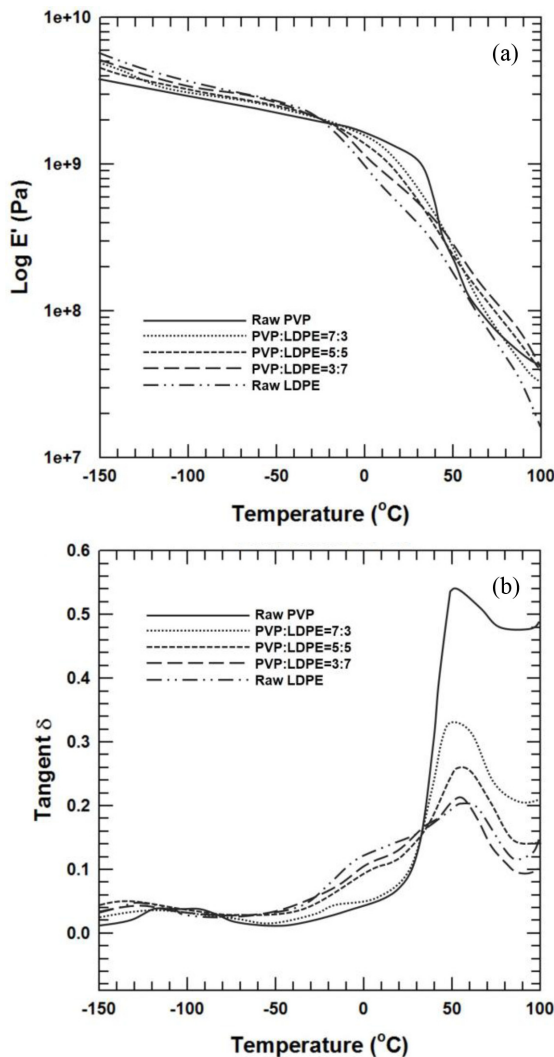


Figure 3. (a) Storage modulus; (b) $\tan \delta$ of PVP/LDPE with various blend ratios.

용해도를 측정하였고 그 결과를 Table 2에 정리하였다. 앞서 언급한 바와 같이 순수 PVP의 경우 1시간 이내에 완전히 용해되는 것을 확인할 수 있다. 반면, LDPE의 경우 물에 전혀 용해되지 않음을 확인할 수 있다. 혼합비에 따른 결과를 보면, PVP/LDPE 7:3 시편의 경우 64 중량부의 PVP가 용해된 반면 3:7 시편의 경우 11 중량부의 PVP가 용해되었다. LDPE의 비율 증가에 따라 용해되는 PVP가 줄어드는 이유로는 LDPE가 연속상으로 존재하기 때문에 LDPE 내부에 분산되어 있는 PVP가 용해되지 않기 때문이다. 고분자 파우치 소재의 수용성을 최대화하기 위하여 PVP/LDPE 9:1과 9.5:0.5 시편을 제작하였다. 9:1 시편의 경우 용해도가 크게 증가한 것을 확인할 수 있는데 반해 9.5:0.5 시편의 경우 PVP가 거의 용해되지 않는다. 이는 PVP의 용융상 점도와 관련이 있는데, PVP의 높은 용융상의 점도로 인하여 PVP의 함량이 증

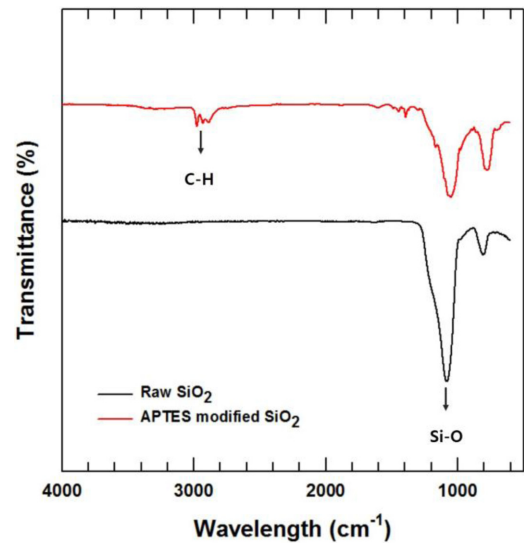


Figure 4. FTIR results of SiO_2 and APTES modified SiO_2 particle via ATR mode.

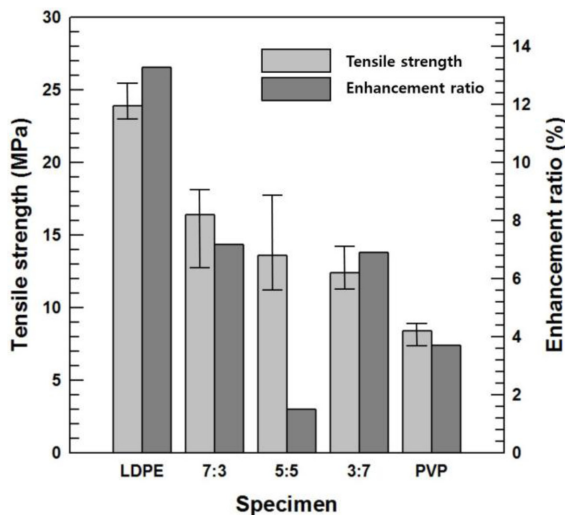
가함에 따라 고분자 블렌드에 높은 온도를 필요로 한다. 하지만, PVP는 150°C 이상의 온도에서 수용성을 잃어버리게 된다. 그렇기 때문에 9.5:0.5 시편의 경우 수용성을 잃어버려 수용성 고분자 파우치 소재로 적용 불가능하게 된다.¹³⁻¹⁵

고분자 블렌드의 기계적 물성을 향상시키기 위하여 나노 크기의 실리카 표면에 실란커플링제를 도입 후 필러로 사용하였다. 기존의 여러 연구를 통해 잘 알려진 것과 같이 실리카는 고분자와 높은 친화력을 가지고 있는 무기입자로 고분자 복합체의 기계적 물성을 높이는데 커다란 효과를 보이기 때문에 고분자 복합체에 많이 사용되는 무기 필러이다.¹⁶ 실란커플링제 또한 입자와 매트릭스의 친화력을 증가시켜 복합체의 열적, 기계적 특성을 증가시키기 위해 많이 사용되고 있다.¹⁷ 이러한 입자의 표면처리를 확인하기 위하여 적외선분광기를 통해 정성분석을 진행하였다. Figure 4에서 보는 바와 같이 실리카는 1100 cm^{-1} 근방에서 Si-O 결합을 의미하는 피크가 크게 나타난다. 하지만, 표면처리 후 2950 cm^{-1} 근방에서 실란커플링제를 구성하고 있는 C-H 피크가 나타나는 것을 보아 실리카 입자가 실란커플링제로 표면개질된 것을 확인할 수 있다.

Figure 5에서는 다양한 비율의 PVP/LDPE 블렌드에 실리카를 복합화한 후의 인장강도 측정 결과를 나타내었다. 모든 시편에서 실리카의 복합화 후 인장강도가 증가하는 경향을 확인하였다. 이는 필러가 고분자와의 높은 친화력으로 고분자의 외부 힘에 대한 변형을 억제하는 것으로 설명할 수 있다. 고분자와 친화력인 높은 나노 크기의 필러의 복합화를 통한 인장강도 증가는 이미 여러 선행 연구에서 발표된 결과이다.¹⁸ 특히, 실리카는 표면의 실란올기가 많아서 PVP 등의 친수성 고분자 대한 상용성이 매우 우수한 물질이나 LDPE 등

Table 3. Water Solubility of Various Ratio of PVP/LDPE Blends with SiO₂ Filler (%)

Time (h)	PVP	9.5:0.5	9:1	8:2	7:3	5:5	3:7	LDPE
1	100	0	40	37	31	13	3	0
2	100	0.2	60	51	42	22	4	0
4	100	0.5	85	73	64	41	10	0

**Figure 5.** Tensile strength of SiO₂ containing PVP/LDPE and enhancement ratios.

의 소수성 고분자와는 상대적으로 낮은 수용성을 띠게 된다. 하지만, 실란커플링제로 표면처리를 하여 고분자와 결합력을 증가시켰기 때문에 모든 고분자 블렌드에서 인장강도가 증가하는 결과를 얻을 수 있었다.

실리카 복합화에 따른 PVP/LDPE 블렌드의 수용성을 측정하였다. Table 3에 보는 것과 같이 실리카가 복합화됨에 따라 수용해도가 거의 변하지 않는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과를 통하여 실리카 필러의 복합화는 PVP/LDPE의 수용해도에 영향을 미치지 않으면서 기계적 물성을 강화시켜 수용성 폴리머 파우치 소재로 적합한 특성을 갖게 되는 것을 확인하였다.

결론

본 연구는 지반 침하 복구용 시멘트계 충전재의 파우치로 사용될 수용성 고분자 복합소재의 기계적 물성 및 수용성에 대한 연구를 진행하였다. 수용성 폴리머 소재로 높은 수용해도를 띠는 PVP와 우수한 기계적 물성을 띠는 LDPE가 선정되었다. 각각의 고분자는 다양한 비율로 블렌드 후 기계적 물성 및 수용성을 평가하였다. LDPE의 함량이 증가함에 따라 인장강도와 저장탄성률이 증가하는 경향을 보였다. 또한 수용해도는 수용성 고분자인 PVP의 비율이 감소함에 따라 함

게 감소하는 경향을 보였다.

수용성 폴리머 파우치 소재의 기계적 강도를 증가시키기 위하여 나노 크기의 실리카 입자를 실란커플링제로 표면처리 후 필러로 사용하였다. 실리카 입자를 필러로 사용함에 따라 복합체의 기계적 물성이 증가함을 확인하였다. 반면, 수용성에는 필러가 영향을 미치는 않는 것을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 국토교통부 국토교통과학기술진흥원 건설기술연구사업(지반함몰 발생 및 피해 저감을 위한 지반 안정성 평가 및 굴착·보강 기술개발, 16SCIP-B108153-02)의 지원 및 2010년도 중앙대학교 연구년 결과물로 제출됨.

참고문헌

1. K. B. Singh and B. B. Dhar, *Geotech. Geol. Eng.*, **15**, 327 (1997).
2. F. G. Bell, T. R. Stacey, and D. D. Genske, *Environ. Geol.*, **40**, 135 (2000).
3. T. L. Péwé, *Geol. Soc. Am. Special Papers*, **252**, 219 (1990).
4. S. Lee, I. Park, and J. K. Choi, *Environ. Manage.*, **49**, 347 (2012).
5. R. L. Hu, Z. Q. Yue, L. U. Wang, and S. J. Wang, *Eng. Geol.*, **76**, 65 (2004).
6. D. Xuan and K. Xu, *Nat. Hazard*, **73**, 883 (2014).
7. A. N. Lukyanov and V. P. Torchilin, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, **56**, 1273 (2004).
8. R. Kumria, A. B. Nair, and B. E. Al-Dhubiad, *Drug Dev. Ind. Pharm.*, **40**, 625 (2014).
9. B. Zhao, H. Hu, A. Yu, D. Perea, and R. C. Haddon, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8197 (2005).
10. S. Grag and A. K. Jana, *Eur. Polym. J.*, **43**, 3976 (2007).
11. T. D. Fornes, P. J. Yoon, H. Keskkula, and D. R. Paul, *Polymer*, **42**, 9929 (2001).
12. Y. T. Shieh and H. C. Chuang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 1808 (2001).
13. M. Zheng, M. Gu, Y. Jin, and G. Jin, *Mater. Sci. Eng. B*, **77**, 55 (2000).
14. M. Yoshida and P. N. Prasad, *Appl. Optics*, **35**, 15001505 (1996).
15. M. A. Tallon, E. G. Malawer, N. I. Machnicki, P. J. Brush, C. S. Wu, and J. P. Cullen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **107**, 2776 (2008).
16. F. Yatsuyanagi, N. Suzuki, M. Ito, and H. Kaidou, *Polymer*, **42**, 9523 (2001).
17. M. Watanabe and T. Tamai, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **44**, 4736 (2006).
18. S. Sun, C. Li, L. Zhang, H. L. Du, and J. S. Burnell-Gray, *Eur. Polym. J.*, **42**, 1643 (2006).