

PVC 필름 內에서의 有機化合物의 移動現像에 關한 研究*

盧 益 三

仁荷大學校 高分子工學科

(1980년 5월 10일 접수)

Transport of Organic Molecules through Poly(vinyl chloride) Film

Icksam Noh

Dept. of Polymer Science and Technology, Inha University

(Received May 10, 1980)

요약 : 有機物이 plasticized PVC film을 透過할 때 透過도가 可塑劑 含量에 따라 또 글라스轉移溫度(Tg) 前後에서 어떻게 變하는가를 관찰하여 有機物質의 PVC film에 對한 移動現像을 규명코저 한 것으로서 2-ethyl hexyl phthalate를 12.5~20% 含有한 여러 種類의 PVC film에 對해 phenol의 透過실험을 여러 溫度에서 行하였다.

Phenol의 透過도는 Tg를 境界로 하여 급격한 變化를 나타내며 可塑劑含量이 클수록 透過도는 커지나 그 film의 Tg에서는 可塑劑含量에 관계없이 透過도는 同一하다. 透過의 活性化에너지도 Tg를 境界로 하여 둘로 나타내며 Tg 以上에서는 可塑劑含量에 관계없이 同一하며 (16.8kcal/mole) Tg 以下에서는 더 큰 값을 나타낸다. Phenol의 plasticized PVC film에 對한 Tg 前後에서의 透過는 高分子의 chain mobility와 直接的으로 관련이 되며 diffusion controlled permeation이다.

Abstract: The permeabilities of phenol through plasticized poly(vinyl chloride) film have been measured above and below the glass transition temperature of polymer. The identical permeabilities of phenol molecule through plasticized PVC films containing different amounts of plasticizer, were observed at the Tg of PVC films. The Arrhenius plots of the permeability coefficients showed the changes in slope at the Tg. The energies of activation for permeation above the Tg were found to be identical (16.8 kcal/mole) regardless of plasticizer content of PVC film. Below the Tg, larger activation energies for permeation were observed, therefore, the hole theory of Meares¹ and Michaels¹⁰ in the penetration of gas molecules is ruled out in the penetration of big organic molecule through polymer film. The penetration step appears to be governed by the chain mobility of polymer film near the Tg.

1. 序 論

高分子필름內에서의 物質의 移動은 이론적인 면에서나 실용적인 면에서 매우 중요하다. 이론

*이 論文은 1979年度 文敎部 學術研究助成費에 의하여 研究된 것임.

적인 면에서 물질의 移動現像은 高分子物의 분자구조, 분자의 配列, 結晶性 또는 微細構造, 레올로지의 성질등과 직접적으로 연관되어 이와 같은 구조연구의 일환으로 移動現像이 이용되기도 한다. 한편 실용적인 면에서 보면 각종 물질의 分離, 식품포장 등에 있어서의 향기, 맛, 水

분들의 保存, 塗料 등 다방면에 관련이 있다.

지금까지 高分子 필름 內에서의 物質의 移動 또는 擴散에 關한 연구는 주로 가스(H₂, O₂, N₂, CO₂, Ar 등)와 증기(H₂O, benzene, methyl chloride 등) 등에 많이 集中되어 왔다. 高分子物의 玻璃轉移溫度(Tg)는 물질의 透過, 擴散에 있어서 중요한 의의를 갖는다. 즉 Tg 이상과 이하에서 물질의 擴散速度는 영향을 받을 것이 예상된다.

Meares¹는 poly(vinyl acetate)에 H₂, N₂, Ne, Kr, Ar 과 같은 가스의 擴散연구를 하였고 Kumins²는 poly(vinyl chloride-vinyl acetate) copolymer 에 대한 水蒸氣의 擴散에 대해 연구했다. 이들에 의하면 高分子物의 Tg이상에서는 각종물질의 擴散係數가 Tg 이하에서 보다 크게 나타난다고 하였다. Kumins³ 등에 의한 그 후의 연구에서는 CO₂와 같이 分子가 큰것은 Tg 前後에서 영향이 있으나 He, H₂, Ne, O₂, NH₃, CO 등과 같이 작은 分子에 대해서는 영향이 없다고 하였다. Stannett¹¹ 등도 이와같은 사실을 확인하고 있다. 이들의 설명에 따르면 비록 Tg 이하 일지라도 작은 分子가 透過할 수 있는 hole 이 생길만큼의 segmental motion 은 있다고 하였다. 이 segmental motion 은 分子間의 水素結合이나 Van der Waals 引力의 지배를 받으므로 可塑劑를 가해 Tg 를 나추면 擴散係數의 급격한 상승을 가져 온다고 하였다². Long⁴ 등도 poly(vinyl acetate)에 organic vapor 를 擴散시킬 때 수증기가 존재하면 이것이 可塑化의 역할을 하여 擴散係數가 커진다고 하였다.

이와같이 高分子物內에서의 物質의 移動現象은 Tg의 절대적인 영향을 받으며 그외에도 分子의 segmental motion 과 관계가 있는 水素結合, Van der Waals 引力, 架橋化度, 結晶性 등에 큰 영향을 받는다⁵.

有機化合物을 permeant 로 하여 용액상태에서 高分子 속으로 溶質만을 擴散시킨 연구 중에 plasticized PVC 에 대한 phenol 의 透過연구가 있다⁶. 이 연구에 의하면 phenol 의 透過는 plasticized PVC 에 可塑化效果가 큰 可塑劑를 사용한 PVC 필름일수록 잘 이루어진다고 하였다.

본연구에서는 phenol 이 plasticized PVC 필름을 透過할때 permeability 가 可塑劑의 含量에 따라 즉 Tg의 변화에 따라 어떻게 변하는가를 관찰하고 Tg 이상과 이하에서의 活性化에너지를 구했으며 plasticized PVC 필름을 통한 有機物의 移動現象을 규명하고자 하였다.

2. 實驗方法

2-1. 試 料

본실험에 사용한 시료는 다음과 같으며 정제는 하지 않고 그대로 사용하였다.

Poly(vinyl chloride): 韓國프라스딕社製, 重合度 1000±50

2-Ethyl hexyl phthalate (DOP): 韓國프라스딕社製

Tetrahydrofuran: Wako 社製, 시약 1 급

Phenol: Wako 社製, 시약 1 급

2-2. Plasticized PVC 필름의 제조

透過膜으로 사용한 plasticized PVC 필름은 PVC 에 可塑劑로 2-ethyl hexyl phthalate(이하 DOP 로 약함)를 重量%로 12.5%, 15%, 17.5%, 20%를 가하여 제조하였으며 安定劑나 기타 添加劑는 가하지 않았다. 필름의 두께는 0.1mm를 기준으로 하여 만들었다.

計算量의 PVC와 DOP 를 마개달린 삼각플라스크에 넣고 tetrahydrofuran 을 가하여 3~5일간 흔들면서 용해시키고 유리로 만든 링의 한쪽면에 cellophane 을 씌운 다음 고무줄로 목고 cellophane 을 잡아당기어 구김살이 없게 한다. 여기에 두께가 0.1mm 되도록 계산된 PVC casting solution 을 부은 다음 상온에서 水平이 잘 잡히도록 유리판 위에 얹어놓고 1일간 溶媒를 증발시킨 다음 眞空오븐에서 48시간이상 減壓 건조시켰다.

2-3. 透過實驗裝置 및 透過量測定

유리로 만든 透過실험용 cell 은 PVC 필름을 사이에 두고 Fig. 1과 같이 두 부분으로 나누어져있으며 양편의 溶液 cell 과 溶媒 cell 의 용량

은 각각 230ml와 70ml로 되어 있다. Cell의 안 지름은 76mm이다. 兩 cell 사이에 PVC 필름을 넣고 크램프를 한후 溶液 cell에는 phenol 溶液

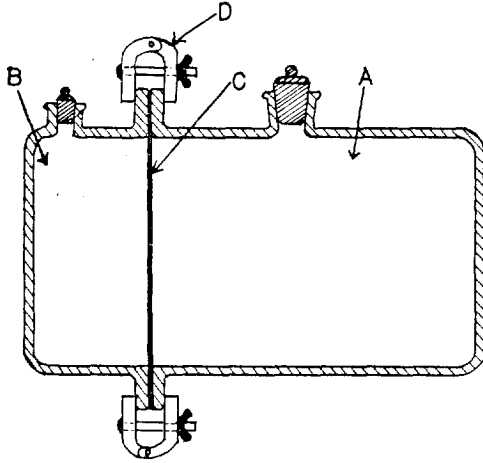


Figure 1. Permeation cell.
A: Solution cell B: Solvent cell
C: Film D: Clamp

(40g/l)을 溶液 cell에는 증류수를 넣고 溫度를 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 조절할 수 있는 恒溫槽에 넣어 12.5°C ~ 55°C 사이에서 透過실험을 하였다. 室溫이하의 恒溫槽溫度조절은 銅管으로 만든 코일에 冷媒를 펌프로 순환시키면서 조절하였다.

透過量의 측정은 일정시간후 溶液 cell에서 一定量을 채취하여 회색시킨 다음 UV spectrophotometer (Perkin-Elmer, model 202)로 波長 272nm에 나타난 吸收 peak로써 定量하였다.

2-4. 透過係數의 計算

필름을 透過한 透過物의 量 Q 는 透過面積과 시간에 비례하고 필름 두께에 반비례하므로 다음 식에 따라 permeability coefficient, P 를 구할 수 있다.

$$Q = P(C_1 - C_2)At/l$$

여기서 Q : Quantity of material which has moved through the film (g)

A : Area of the film (cm^2)

l : Film thickness (cm)

C_1, C_2 : Concentrations of the solute on either

폴리머 제 4 권 제 4 호 1980년 7 월

side of the film (g/cm^3)

t : Time (hr)

위 식을 정리하면

$Q = P\Delta CAt/l$ 또는 $Q/\Delta C = \left(\frac{PA}{l}\right)t$ 가 되므로 $Q/\Delta C$ 對 t 를 Plot하여 그 기울기 PA/l 에서 permeability coefficient를 계산하였다.

3. 實驗結果 및 考察

12.5, 15, 17.5, 20%의 DOP를 넣어 만든 plasticized PVC 필름에 대해 여러 溫度에서 phenol의 透過실험을 하였고 permeability coefficient를 얻기 위하여 $Q/\Delta C$ 를 時間 t 에 대해 plot하여 Fig. 2~5에 나타냈다. 이들 Fig.에 나타난 것과 같이 $Q/\Delta C$ vs t plot가 직선을 잘 이루고 있어 透過係數의 계산식이 잘 적용됨을 알 수 있다. DOP의 含量이 적은 필름 또는 낮은 온도에서 측정할 경우 透過速度가 느리며 이 때는 Fig.의 零點을 지나지 않고 조건에 따라

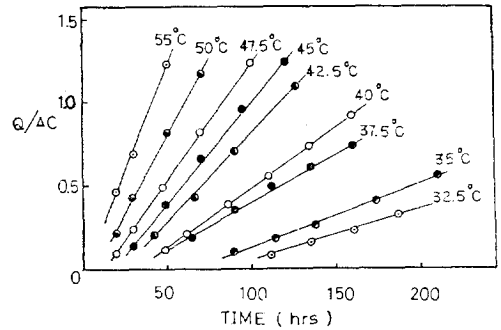


Figure 2. $Q/\Delta C$ vs time for PVC film containing 12.5% of DOP.

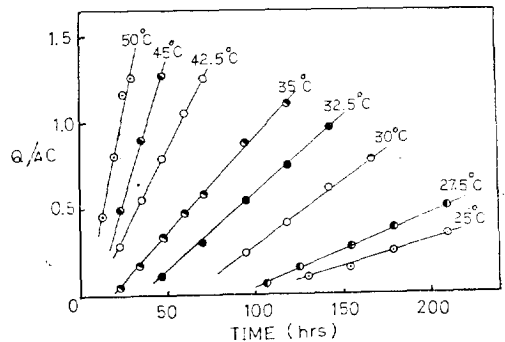


Figure 3. $Q/\Delta C$ vs time for the PVC film containing 15% of DOP.

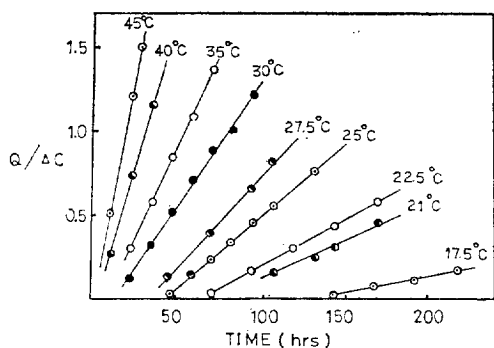


Figure 4. $Q/\Delta C$ vs time for the PVC film containing 17.5% of DOP.

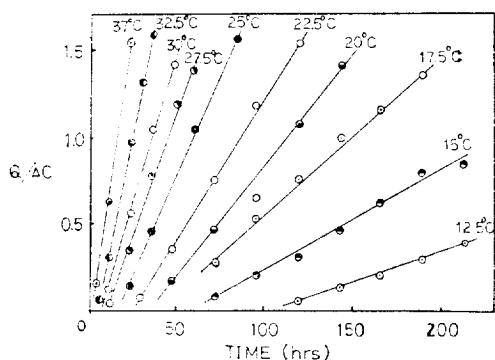


Figure 5. $Q/\Delta C$ vs time for the PVC film containing 17.5% of DOP.

Table I. Permeability Coefficients for Plasticized PVC Film

Temp. (°C)	Permeability coefficient, $P \times 10^6$ (cm ² /hr)			
	12.5% DOP	15% DOP	17.5% DOP	20% DOP
12.5	—	—	—	1.03
15	—	—	—	1.74
17.5	—	—	0.57	2.52
20	—	—	—	3.46
21	—	—	1.38	—
22.5	—	—	1.64	4.54
25	—	0.74	2.79	6.39
27.5	—	0.92	3.35	7.43
30	—	2.23	4.34	9.87
32.5	0.97	2.77	—	12.70
35	1.19	3.18	6.57	—
37.5	1.77	—	—	19.22
40	2.28	4.02	9.52	—
42.5	3.40	6.31	—	—
45	3.72	7.27	14.85	—
47.5	4.46	—	—	—
50	5.84	10.57	—	—
55	8.34	—	—	—

오랜 시간이 경과한 후부터 透過現象이 일어난다. 이와같은 誘導期間의 존재는 필름내에서 phenol이 擴散되어 溶媒 cell 쪽의 필름면에 도달하는 시간이 길기 때문에 나타나는 現象으로서 이때 透過係數의 계산은 phenol이 필름을 완전히 透過하여 溶媒 cell 쪽으로 溶質이 녹아들어가기 시작한 때부터 계산한 것이다. 이 직선의 기울기에서 계산한 透過係數의 값을 Table I에 나타냈고 이 값을 각 측정온도에 대해 plot한 것이 Fig. 6이다.

同一溫度에서 DOP의 含量이 많은 필름일수록 permeability는 기하급수적으로 커지고 DOP 含量 2.5%의 증가에 대해 透過係數의 증가는 약 2 배에 달한다. 이때 透過現象은 다음과 같이 이루어진다. 즉 溶液內의 phenol이 溶液쪽에 있는 필름표면에 溶解해 들어가고 溶解된 phenol이 필름속을 擴散過程을 통해 透過하며 溶媒쪽 필름표면에 도달하면 溶媒속으로 溶解해 들어간다. 따라서 DOP 含量이 클수록 필름속으로 溶解해 들어가는 phenol의 量이 많아진다. 또 DOP 含量이 많아질 수록 PVC 필름내에서의 polymer chain mobility가 증가하여 物質의 擴散速度가 빨라지고 필름을 透過하는 透過量이 많아진다.

Fig. 6에서 보면 DOP 含量이 다른 모든 필름에 있어서 溫度가 상승함에 따라 透過係數는 連

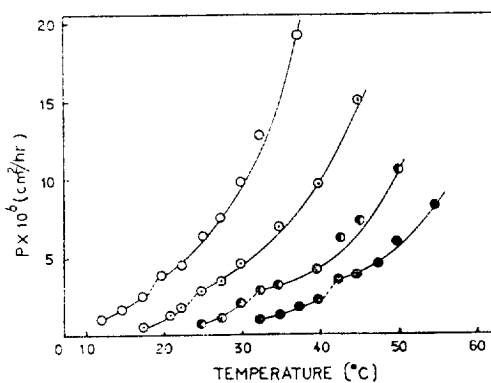


Figure 6. Permeability coefficients vs temperature for the plasticized PVC films.

DOP contents; ○:20%, ⊙:17.5%, ●:15% ●:12.5%

續的으로 증가하고 있으나 어느경우에 있어서나 不連續的인 點이 존재한다. 이 點에서의 透過係數는 DOP 含量에 關係없이 거의 一定한 값을 보여주고 있다.

透過의 活性化에너지를 구하기 위하여 Arrhenius plot를 하여 Fig. 7에 나타내었다. 이 Arrhenius plot에서 보면 어느 경우에 있어서나 直線이 어떤 一定한 透過係數에 해당하는 點에서 꺾이고 있다. 이 直線이 꺾이는 點에서의 溫度는 각각 DOP 含量이 12.5%일 때 41°C, 15%일 때 31.9°C, 17.5%일 때 24.4°C, 20%일 때 17.5°C이었고, 이 溫度에서의 透過係數는 각각 2.57×10^{-6} , 2.47×10^{-6} , 2.59×10^{-6} , 2.52×10^{-6} cm²/hr 로서 거의 비슷한 透過係數를 나타내고 있다.

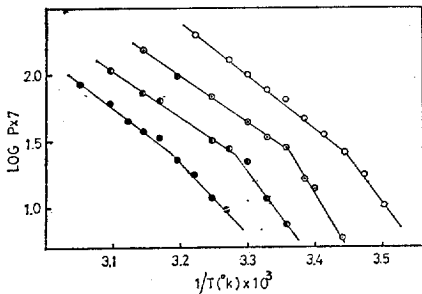


Figure 7. Arrhenius plot of permeability coefficients.

DOP contents; ○: 20% ○●: 17.5%
◐: 15% ●: 12.5%

Arrhenius plot의 直線이 꺾이는 溫度가 바로 plasticized PVC 필름의 Tg에 해당됨을 알았다. DOP 含量에 따르는 PVC의 Tg는 본 연구에서 직접 측정하지 않았으나 既報의 값⁷⁻⁹과 비교하면 0.9~2.4°C 정도의 차이로 일치함을 보여주고 있다. 본래 Tg는 측정방법에 따라 차이가 있는 것이고 또는 PVC의 분자량 및 제조방법에 따라 서로 약간의 차이가 있는 것이므로 이 정도의 근사값이면 Arrhenius plot의 直線이 꺾이는 溫度 또는 透過係數 對 溫度의 plot(Fig. 6)에서 不連續點에 해당하는 온도가 Tg라고 할 수가 있다. 다시 말하면 DOP의 含量이 다른 PVC 필름에 대한 透過係數는 그 필름의 Tg에

서 모두 同一함을 말해주고 있다.

Arrhenius plot에서 계산한 透過의 活性化에너지는 Table II와 같으며 Tg를 경계로 Tg이상과 이하에서 각각 값이 다르다. Tg 이상에서는 DOP 含量에 關係없이 거의 동일하고(平均 16.8kcal/mole) Tg 이하에서는 DOP 含量에 따라 약간의 차이를 나타내고 있다. 또 어느경우에 있어서나 Tg 이상에서 보다 Tg 이하에서 活性化에너지가 크다.

Table II. Activation Energies for Permeation in Plasticized PVC Film

DOP content (wt. %)	Activation energy (kcal/mole)	
	Rubbery state	Glassy state
12.5	17.6	25.3
15	16.5	33.0
17.5	15.9	36.8
20	17.0	27.0

Poly (vinyl acetate)¹ 또는 poly (ethylene terephthalate)¹⁰에 가스를 透過시킬 때의 活性化에너지는 Tg 이하에서 보다 Tg 이상에서 더 큰 값이 되는 것으로 보고되어 있다. 이것은 Rubbery state에서는 가스分子가 透過하는 高分子의 分子鎖사이를 分離하여 가스分子가 통과할 수 있는 크기의 void를 만들기 위해 chain segment 사이의 2次結合을 깨트리는 에너지가 필요하기 때문이며 Glassy state에서는 이미 존재하고 있는 hole에 가스分子가 吸着, 溶解되어 擴散하는데 이때의 吸着熱은 發熱反應으로서 Rubbery state에서 보다 훨씬 쉽게 透過할 수 있어 活性化에너지는 적게 나타난다고 하였다. 그러나 Stannett¹¹ 등은 poly(ethyl methacrylate)에 He, O₂, N₂, Ar, CO₂, H₂S 등을 透過시킬 때 Tg 전후에서 活性化에너지의 변화를 관찰하지 못했으며 이들의 說明에 의하면 polymer 내에 존재하는 hole 또는 cavity의 크기가 透過分子에 비해 훨씬 클 때는 Tg 전후에서 活性化에너지의 변화가 없고 hole이 투과분자에 비해 비슷하거나 적을 때에는 Tg 전후에서 活性化에너지의 변화가 나타난다고 하였다.

본 실험에서는 Tg를 경계로 하여 活性化에너지

지의 변화가 나타날 뿐만 아니라 Tg 이하에서 더 큰 값을 나타내고 있다. 이와같은 현상은 가스의透過에 있어서는 찾아볼 수 없는 일이다. 그러나 본실험에의 透過物質인 phenol은 分子크기가 커서 가스의 透過理論을 그대로 적용시키기는 곤란할 것이다. DOP 함량에 관계없이 plasticized PVC 필름의 Tg에서는 透過係數가 동일하다는 사실은 高分子의 chain mobility와 透過度가 직접 연관되는 것으로 볼 수 있고 Tg 이하에서 活性化에너지가 크다는 사실은 Tg 이하일지라도 필름 속에 溶解된 phenol 分子가 透過는 되나 이때는 chain을 움직이는데 더 큰 에너지가 소모된다고 볼 수 있다.

본실험에서는 DOP의 含量을 Tg 전후에서 透過실험을 하기 위해 12.5~20%의 범위에서 첨가했지만 DOP 含量을 40~50%로 많이 첨가하고 상온 전후(즉 Tg보다 훨씬 높은 溫度)에서 分子가 큰 有機物分子를 투과시키는 경우 低 DOP 含量일 때와 같이 필름의 chain mobility와 관계되는 diffusion controlled permeation이 되지않고 permeant의 polymer에 對한 溶解度와 관계되는 solubility controlled permeation의 現象이 나타난다¹².

4. 結 論

12.5~20%의 DOP를 含有한 plasticized PVC 필름에 대한 phenol의 透過실험에서 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. Plasticized PVC 필름에 대한 phenol의 permeability는 글라스轉移溫度를 경계로 하여 급격한 변화를 나타낸다.
2. PVC 필름의 可塑劑含量이 클수록 또 溫度가 높을수록 permeability는 커지나 그 필름의 Tg에서는 DOP 含量에 관계없이 permeability가 同一하다.
3. 透過의 活性化에너지는 필름의 Tg를 경계로

하여 두개의 活性化에너지를 나타내며 Tg 이하에서 더 크다.

4. 透過의 活性化에너지는 plasticized PVC 필름의 含量에 관계없이 Tg 이상에서는 同一하며 16.8kcal/mole이다.
5. Plasticized PVC 필름에 대한 phenol의 Tg 전후에 있어서는 透過는 polymer의 chain mobility와 直接的으로 관련이 되며 diffusion controlled permeation이다.

引 用 文 獻

1. P. Meares, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3415 (1954).
2. C. A. Kumins, C. J. Rolle and J. Roteman, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1290 (1957).
3. C. A. Kumins and J. Roteman, *J. Polymer Sci.*, **55**, 583(1961).
4. F. A. Long and L. J. Thompson, *J. Polymer Sci.*, **14**, 321 (1954).
5. C. A. Kumins, *J. Polymer Sci.*, Part C **10**, 1(1965).
6. 盧益三, 韓國化學工學會 1974年度 秋季總會 發表 (1974).
7. W. P. Brennan, Thermal Analysis Application Study No. 11, *Perkin-Elmer Corp.*, (1973).
8. L. H. Dunlap, *J. Polymer Sci.*, PartC, **30** 561(1970).
9. L. H. Dunlap, C. R. Foltz and. A. G Mitchell, *J. Polymer Sci., Polm. Phys. Ed.*, **10** 2233(1972).
10. A. S. Michaels, W. R. Vieth and J. A. Barrie, *J. Applied Phys.*, **34** 1, 13(1963).
11. V. Stannett and J. L. Williams, *J. Polymer Sci.*, PartC, **10**, 45(1965).
12. 盧益三, 尹榮均, 邊璋鉉, 폴리머投稿準備中.