

에틸렌-비닐알코올 공중합체와 나이론-6 와의 상용성에 관한 연구

안 태 완 · 정 한 모*

서울대학교 공과대학 공업화학과
* 울산대학교 자연과학대학 화학과
(1985년 9월 4일 접수)

Study on the Miscibility of Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer with Nylon-6

Tae-Oan Ahn and Han-Mo Jeong*

Dept. of Chemical Technology, Seoul National University

**Dept. of Chemistry, University of Ulsan*

(Received September 4, 1985)

Abstract: The miscibility of Nylon-6 with ethylene-vinyl alcohol copolymers of various vinyl alcohol content was studied from thermal properties, Molau test, and scanning electron microscopy. Nylon-6 has a good miscibility with ethylene-vinyl alcohol copolymers composed of 43, 62, 71 mol% vinyl alcohol, and the blends have a single sharp glass transition temperature. But the miscibility is reduced as the vinyl alcohol content is increased or decreased from above mol%, and the blends have two separate glass transition temperatures which moved a little toward each other. As the amount of Nylon-6 in the blend is reduced, the intermolecular hydrogen bond strength of Nylon-6 is reduced, and the decrease of the glass transition temperature of the miscible blends is caused by this decreased hydrogen bond strength. The depression of melting point is observed for each polymer in the blend, and the degree of depression is increased with the improvement of miscibility. The difference in miscibility was confirmed again from Molau test and scanning electron microscopy.

1. 서 론

1970년대 이후 플라스틱 재료의 특수용도에
의 사용, 가격절감, 가공성 향상, 재료의 재사

용 등을 위하여 고분자 혼합물에 관한 연구가
활발히 진행되고 있으며 수 많은 종류의 상용성
이 좋은 고분자 쌍들이 보고되고 있다¹.
또한, 두 고분자 모두가 결정할 수 있는 고

* 본 論文을 沈貞燮教授 華甲記念 論文으로 증정합니다.

분자 쌍에 관한 연구가 polypropylene/polybutene1-², poly(ethylene terephthalate)/poly(butylene terephthalate)³, poly(ethylene terephthalate)/Nylon-6⁴ 등에 관해 보고 되고 있다.

최근 포장재료가 고급 다양화 됨에 따라 기계 차단성이 좋은 포장 재료가 많이 사용되고 있는데 에틸렌-비닐알코올 공중합체, 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 등을 폴리에틸렌, 폴리에스테르, 나이론 등과 공압출 시킨 다층 필름이 그 주종을 이루고 있다⁵. 한편, 최근에는 나이론-6 와 에틸렌-비닐알코올 공중합체를 혼합시켜 필름형태로 가공하는 방법⁶ 과 공압출 시킨 필름의 재사용 문제⁷가 공업적으로 고려 되고 있다.

본 연구에서는 비닐알코올 함량이 다른 여러 종류의 에틸렌-비닐알코올 공중합체를 나이론-6 와 혼합시켜 두 고분자 간의 상용성의 변화를 Molau test와 파쇄단면을 주사전자현미경으로 관찰함으로써 정성적으로, 그리고 열적성질을 관찰함으로써 정량적으로 조사하였다.

2. 실험

2-1. 고분자 물질

나이론-6는 동양나이론에서 제조한 Topamid 1021BR제품을, 폴리에틸렌은 한양화학 제품인 Grade 724를, 그리고 폴리비닐알코올은 Fluke사에서 제조한 Polyvinylalcohol 7200(검화도: 97.5~99.5%)을 사용하였다.

에틸렌-비닐알코올 공중합체(EVOH) 중 비

닐알코올 함량이 71몰%(EVOH-71), 62몰%(EVOH-62)인 것은 日本合成化学제품인 Soanol-Z, Soanol-E를 사용하였다.

한편, 비닐알코올 함량이 43몰%(EVOH-43), 33몰%(EVOH-33), 18몰%(EVOH-18), 11몰%(EVOH-11), 5몰%(EVOH-5) EVOH는 Table1에서 표시한 해당 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체를 검화하여 사용하였다.

2-2. 검화 반응(Saponification)

Table1에 표시한 EVOH는 해당 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체를 검화하여 사용하였는데 검화반응은 해당 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체 10g을 벤젠50ml, 톨루엔50ml, 이소프로필알코올 50ml의 혼합용매에 녹인 후 당량의 네베에 해당하는 KOH를 사용하여 84°C에서 8시간 동안 검화한 뒤 아세톤으로 침전시켜 아세톤과 물로 세척한 뒤 건조하여 사용하였다. 해당 EVOH중 비닐아세테이트 함량이 0.3몰% 이하인 것을 적외선 분광분석에서 610cm⁻¹에서의 COOR wagging band와 2680cm⁻¹에서의 CH₂ band의 흡광도를 비교하여 확인하였다⁸.

2-3. 혼합(Blending)

2-3-1. Compounding Machine에 의한 용융 혼합

건조된 pellet를 충분히 혼합한 뒤 Baker Perkins社의 twin screw compounding machine을 사용하여 melting zone:230°C, extruder:235°C, die:225°C 조건에서 용융혼합한 뒤 물로써 급냉한 후 Berlyn社의 pelletizer(PEL-2)를 사용하여

Table 1. Ethylene-Vinylacetate Copolymer Used

Sample Name	Maker	Trade Name	*Content of Vinyl Acetate (mol %)	**Content of Vinyl Acetate (mol %)
EVOH-43	Bayer	KA 8338	43.2	less than 0.3%
EVOH-33	Nippon Kosei	Soabren-CH	32.8	less than 0.3%
EVOH-18	Du Pont	ELVAX-40	17.8	less than 0.3%
EVOH-11	Du Pont	ELVAX-250	11.2	less than 0.3%
EVOH-5	Mitsui	EVAFLEX-550	5.0	less than 0.3%

*before saponification, **after saponification

pellet상태로 만든 후 진공건조하여 사용하였다.

2-3-2. Plasti-Corder에 의한 용융혼합

건조된 pellet를 충분히 혼합한 뒤 Brabender社의 single screw extruder (Plasti-Corder)를 사용하여 230~235°C 온도 범위에서 용융혼합한 뒤 공기중에서 방치 냉각한 후 진공건조하여 사용하였다.

2-3-3. 용액혼합(Solution Blending)

poly(vinyl alcohol)과 나이론-6의 혼합時에는 hexamethylphosphortriamide를 용매로, 나머지 경우는 1,1,2,2-tetrachloroethane과 케놀(부피비 1:1)을 용매로 사용하고, 아세톤과 메탄올(부피비 2:1)을 비용매로 사용하여 혼합한 뒤, 얻어진 침전은 아세톤 속에서 8시간씩 3회 reflux시켜 용매를 충분히 제거시킨 후 진공건조하여 사용하였다. 이때 용매는 고분자 무게의 10배, 비용매는 용매의 10배를 사용하였다.

2-4. Molau Test⁹

나이론-6 80wt%와 EVOH 20wt%가 혼합된 1g의 시편을 100ml의 formic acid에 자석교반기로 교반하면서 용해시켜 그 용액의 탁도를 비교하였다.

2-5. 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy)

용융혼합한 시료를 액체질소에 담겨 냉각시킨 후 파쇄시켜 그 단면을 관찰하였다.

파쇄단면은 Jeol社의 Ion Sputter(JFC-1100)를 사용하여 800Å 두께로 금으로 씌운 뒤 Jeol社의 SEM(JSM-35CF)으로 관찰하였다.

2-6. Differential Scanning Calorimetry (DSC)

시료 12±0.1mg을 알루미늄 팬에 넣고 235°C에서 2분간 용융시킨 후 액체질소 속에서 급냉시켜 비결정성 시료를 만들어 20°C/min 속도로 승온시키면서 유리전이온도(Tg), 녹는점(Tm)을 Perkin Elmer의 DSC-4를 사용하여 측정하였다.

2-7. Dynamic Mechanical Analysis(DMA)

Du Pont社의 Dynamic Mechanical Analyzer (Model:982)를 사용하여 승온속도 3°C/min, 진

동폭 0.2mm로 측정하였다. 시편은 폭 12mm, 길이 19mm, 두께 3mm크기의 것을 용융온도 230~235°C, 금형온도 80°C, 냉각시간 20초의 조건에서 사출하여 사용하였다.

2-8. 적외선 분광분석(IR)

Shimadzu社의 적외선 분광분석기(IR-440)에 multiple internal reflection 장치를 부착하여, DMA시편과 동일 조건에서 사출하여 얻은 시편의 표면을 분석하였다.

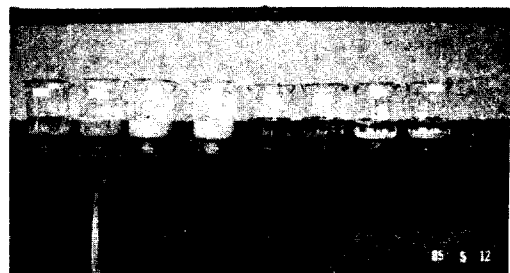
3. 결과 및 고찰

3-1. Molau Test

나이론-6와 EVOH간의 상용성의 정도를 용매에 대한 용해도로부터 정성적으로 확인하였다.

formic acid는 나이론-6의 용매이지만 폴리에틸렌의 비용매이다. 그러므로 나이론-6와 폴리에틸렌의 혼합물을 formic acid에 용해하면 나이론-6가 formic acid에 용해된 층과 폴리에틸렌의 침전이 떠 있는 층으로 구분이 된다. 하지만 나이론-6와 폴리에틸렌의 상용성을 증대시키기 위하여 compatibilizer를 사용한 경우는 그 상용성이 증가하여 콜로이드 용액을 형성하고 이때 탁도가 상용성의 척도로 사용될 수 있다.⁹

Fig. 1에서 보는 바와 같이 EVOH와 나이론-



(A) (B) (C) (D) (E) (F) (G) (H)

Fig. 1. Molau test in formic acid for Nylon-6/EVOH blends : (A)PE, (B)EVOH-5, (C)EVOH-11, (D)EVOH-18, (E)EVOH-33, (F)EVOH-43, (G)EVOH-62, (H)EVOH-71.

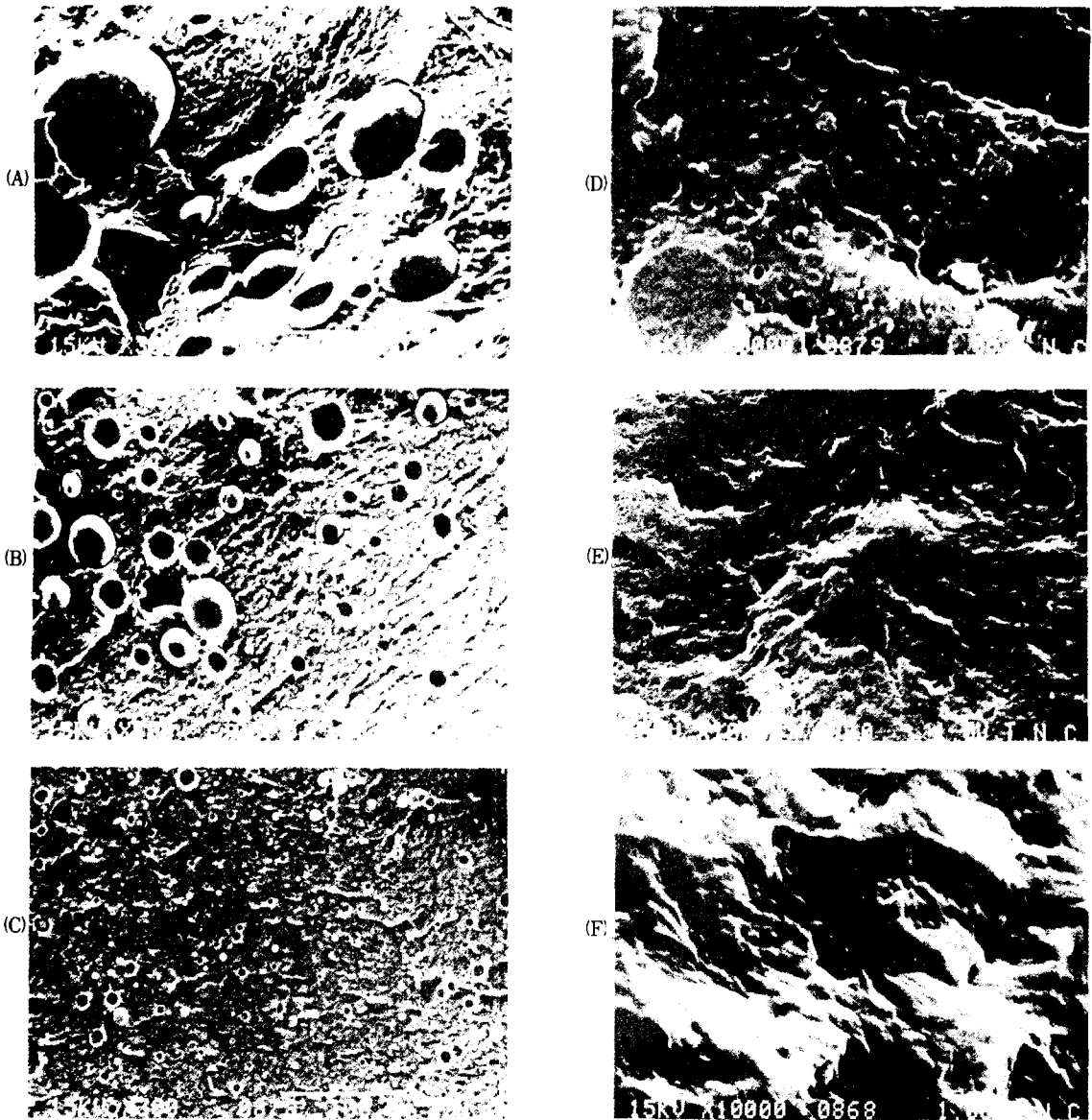


Fig. 2. Scanning electron micrographs of fractured surfaces at liquid nitrogen temperature for Nylon-6/EVOH blends containing 20wt% (A)PE($\times 300$), (B)EVOH-5($\times 300$), (C)EVOH-11($\times 300$), (D) EVOH-18($\times 10,000$), (E)EVOH-33($\times 10,000$), (F)EVOH-71($\times 10,000$).

6의 혼합물을 formic acid에 용해시킨 경우 폴리에틸렌과 EVOH-5에서는 나이론-6가 용해된 층과 침전이 떠있는 층으로 상분리가 일어나고 있으나 EVOH-11, EVOH-18로 갈수록 상분리가 없는 대신 그 탁도가 증가하는 것을 볼 수 있다.

한편, EVOH-33, EVOH-43으로 갈수록 균일 계를 형성하면서 탁도가 감소하고 EVOH-62에 이르러서는 완전히 투명한 용액을 형성하고 있다.

이상의 결과로부터 나이론-6와 EVOH간의 상용성이 EVOH중 비닐알코올의 함량이 많을수

록 증가하여 EVOH-62, EVOH-71에 이르러 그 상용성이 상당히 좋을 것임을 정성적으로 확인할 수 있었다.

3-2. 주사전자현미경 (SEM)

나이론-6와 EVOH간의 상용성의 정도를 파쇄단면을 주사전자현미경으로 관찰하여 한번 더 정성적으로 확인하였다.

나이론-6와 고무의 혼합물의 경우 그 상용성이 증가함에 따라 나이론-6중에 퍼져 있는 고무상의 입자 크기가 감소하고 나이론-6와 고무계면 간의 접착력이 증가함이 확인되었다¹⁰

Fig. 2에서 보면 나이론-6와 폴리에틸렌의 혼합물의 경우 분산되어 있는 폴리에틸렌 입자의 크기가 50~100 μ m에 달하나 EVOH-5, EVOH-11로 갈수록 분산입자의 크기가 감소하여 EVOH-33, EVOH-71의 혼합물에서는 분산된 EVOH의 독립된 입자를 관측할 수가 없다.

이로부터 EVOH중 비닐알코올 함량이 증가할수록 나이론-6와의 상용성이 증대하여 EVOH-62, EVOH-71에서는 거의 균일상을 형성함을 알 수 있다.

3-3. 유리전이온도 (Tg)

molau test, 전자현미경 측정결과로부터 정성적으로 확인된 상용성의 정도를 DSC와 DMA를 사용하여 혼합물에서의 유리전이 온도의 변화를 관찰함으로써 정량적으로 확인하였다.

우선 혼합방법에 따른 혼합정도의 차이를 확인하기 위하여 twin screw compounding machine에 의한 용융혼합, single screw extruder에 의한 용융혼합, 용액혼합 등의 세가지 방법으로 EVOH-18과 나이론-6, EVOH-62과 나이론-6의 혼합물을 만들어 DSC를 측정한 결과 혼합방법의 차이에 의한 열적성질의 변화를 관찰할 수 없었다.

따라서 DSC측정을 위한 시료는 용액혼합한 것을 채용용한 후 급냉한 시료를 사용하였고, DMA측정시료는 compounding machine으로 용융혼합한 것을 사출하여 사용하였다.

일반적으로 상용성이 좋아 비결정영역이 한 개의 상을 이루는 고분자 혼합물은 한개의 예리

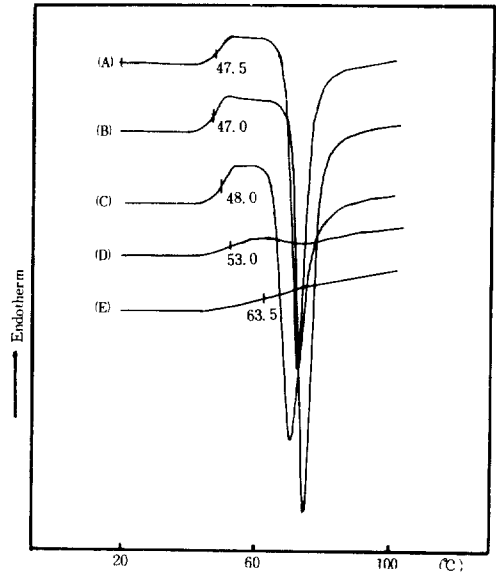


Fig. 3. DSC thermograms of the quenched Nylon-6/EVOH-71 blends containing (A)100, (B)90, (C)70, (D)30, (E)0wt % Nylon-6.

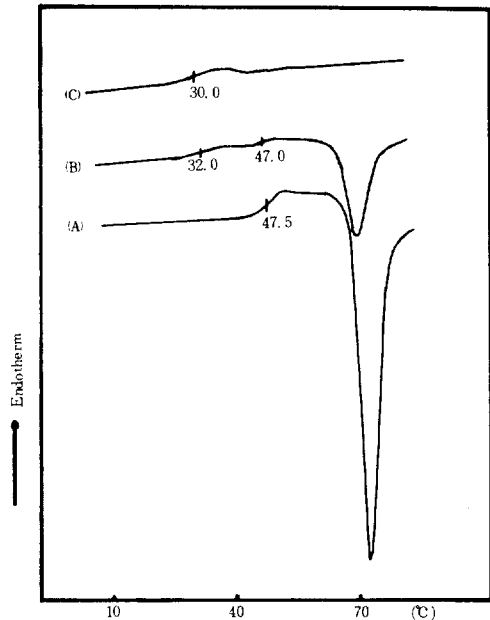


Fig. 4. DSC thermograms of the quenched Nylon-6/EVOH-18 blends containing (A) 100, (B) 40, (C) 0wt % Nylon-6.

한 Tg를 갖는데 반해 부분적 상용성을 갖는 고분자 혼합물은 상대편 Tg 쪽으로 조금 이동된 두개의 독립된 Tg를 갖는다.

Fig. 3과 Fig. 4로부터 나이론-6와 EVOH-71 혼합물의 경우는 그 상용성이 좋아 한개의 예리한 Tg를 갖는데 반해, 나이론-6와 EVOH-18 혼합물의 경우는 그 상용성이 완전하지 못해 나이론-6와 EVOH-18의 Tg사이에 두개의 독립된 Tg를 가짐을 알 수 있다.

또 Fig. 5에서 폴리비닐알코올도 나이론-6와의 상용성이 완전하지 않음을 Nylon-rich phase의 Tg에서의 열용량 변화가 폴리비닐알코올의 양이 증가함에 따라 넓은 온도에 걸쳐 넓게 퍼지고 변화 높이가 감소하는 현상으로부터 확인할 수 있다.

두 고분자 간의 상용성이 좋기 위해서는 두 고분자 사이에 상당량의 수소결합이 존재하고 각 고분자의 극성이 비슷하여야 한다¹³.

나이론-6와 EVOH-18의 상용성이 완전하지 못한 것은 EVOH-18이 나이론-6의 카르보닐기와 수소결합을 할 수 있는 충분한 히드록시기와 갖고 있지 못함에 기인하고, 나이론-6와 폴리비닐알코올의 경우는 두 고분자 사이의 극성의 차이가 크에 기인하는 것으로 생각된다.

나이론-6와 EVOH-18의 혼합물의 혼합비에 따른 Tg변화는 Fig. 6에 도시하였으며 각 구성 고분자의 Tg는 그 함량이 감소할수록 상대편 고분자의 Tg쪽으로 조금 이동하고 있음을 볼 수 있다.

EVOH-62, EVOH-43의 나이론-6와의 혼합물에서도 그 상용성이 좋아 EVOH-71과 같이 한개의 예리한 Tg를 관찰할 수 있었으며 그 결과를 Fig. 7에 도시하였다. 이에 의하면 혼합물의 Tg는 EVOH의 함량이 증가함에 따라 나이론-6의 Tg에 비해 감소했다가 증가하는 경향을 보이고 있으며, Tg가 감소하는 정도는 EVOH중 에틸렌의 함량이 증가할수록 크게 나타났다.

이러한 현상을 재확인하기 위하여 나이론-6와 EVOH-71, EVOH-62를 혼합한 경우의 Tg

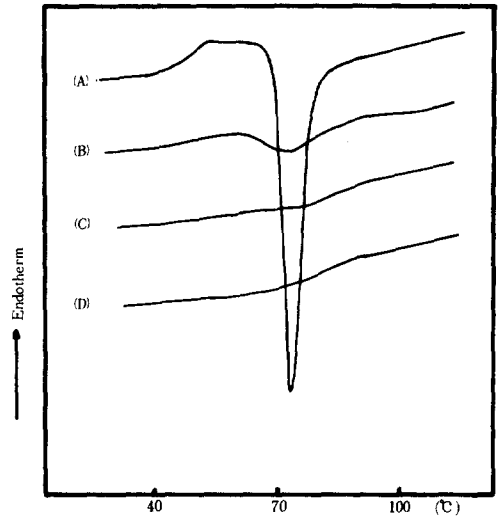


Fig. 5. DSC thermograms of the quenched Nylon-6/poly(vinyl alcohol) blends containing (A) 100, (B) 60, (C) 20, (D) 0 wt % Nylon-6.

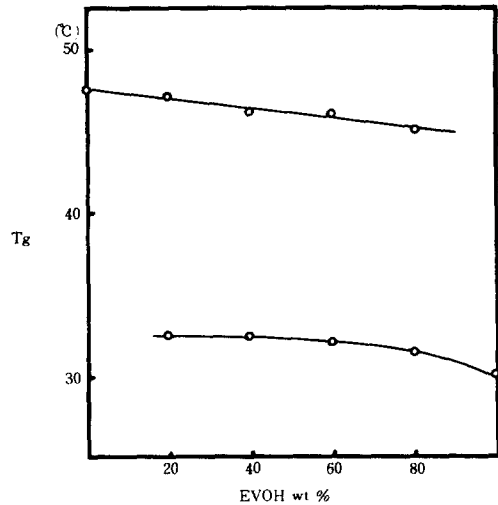


Fig. 6. Tg vs. wt % EVOH-18 for the quenched Nylon-6/EVOH-18 blends.

변화를 DMA를 사용하여 온도에 따른 damping의 변화를 측정하여 그 결과를 Fig. 8, Table 2에 나타내었다.

Fig. 8에서 보는 바와 같이 나이론-6와 EVOH-71의 혼합물은 한개의 damping피크를 가지며, Tg의 변화양상이 DSC의 측정결과와 같

Table 2. DMA Transition Temperatures in Nylon-6/EVOH Blends

Blend Composition		Transition Temperature (°C)	Blend Composition		Transition Temperature (°C)
Nylon-6 (wt %)	EVOH-71 (wt %)		Nylon-6 (wt %)	EVOH-62 (wt %)	
100	0	88.1	100	0	88.1
90	10	82.2	90	10	81.3
70	30	81.0	70	30	78.9
50	50	82.0	50	50	80.3
30	70	87.5	30	70	84.2
10	90	96.4	10	90	92.1
0	100	103.5	0	100	96.8

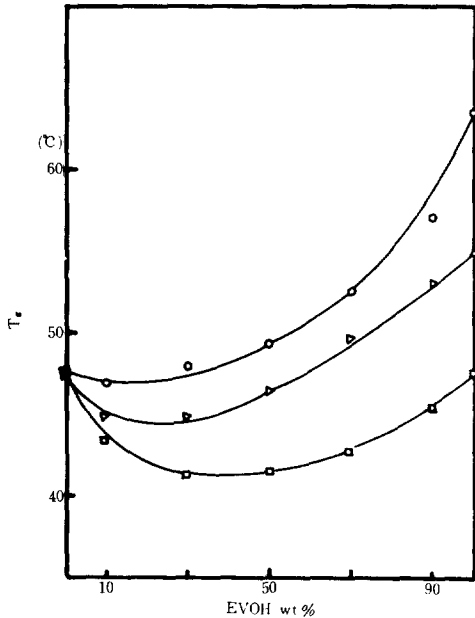


Fig. 7. T_g vs. wt% EVOH for the quenched Nylon-6/EVOH blends : (○)EVOH-71, (△)EVOH-62, (□)EVOH-43.

이 EVOH의 함량 증가함에 따라 감소하다가 다시 증가하는 것을 Table 2에서 볼 수 있다.

상용성이 좋아 한개의 T_g를 가지는 고분자 혼합물에서의 함량의 변화에 따른 T_g의 변화는 여러가지 형태의 식으로 묘사되고 있는데, Akiyama¹¹ 등에 의해 poly(vinyl nitrate)/poly(vinyl acetate)계 등과 같이 두 고분자를 혼합할 경우 부피 팽창이 수반되는 경우 혼합물의 T_g는 Modified Gordon-Taylor 식[식(1)]에 의해 잘

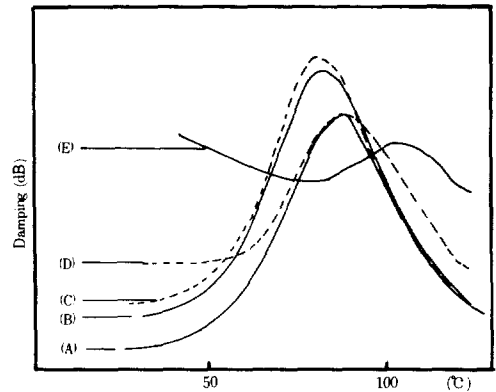


Fig. 8. DMA curves of the Nylon-6/EVOH-71 blends containing (A) 100, (B) 90, (C) 70, (D) 30, (E) 0 wt % Nylon-6.

묘사됨이 확인되었다.

$$T_{g12} = \frac{W_1 \Delta \alpha_1 T_{g1} + W_2 \Delta \alpha_2 T_{g2}}{W_2 \Delta \alpha_1 + W_2 \Delta \alpha_2} + \frac{W_1 W_2 \Delta k}{W_1 \Delta \alpha_1 + W_2 \Delta \alpha_2} \quad (1)$$

상기 식에서 T_{g1}, T_{g2}는 각 성분 고분자의 T_g이고 T_{g12}는 혼합물의 T_g이며, W₁과 W₂는 각 성분 고분자의 중량분율이다.

한편, $\Delta \alpha_1 = \alpha_{l1} - \alpha_{g1}$, $\Delta \alpha_2 = \alpha_{l2} - \alpha_{g2}$, $\Delta k = k - k$ 이며 여기에서 α_g 와 α_l 은 각각 유리(glassy), 액체(liquid) 상태의 부피 팽창계수(volume expansion coefficient)이고, \bar{k} 와 k 는 다음 식에서 보는 바와 같은 혼합에 따른 부피 변화를 보정하는 변수이다.

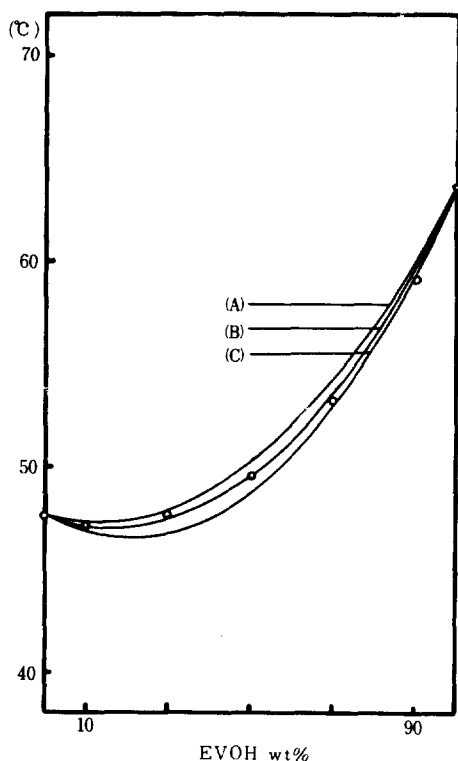


Fig. 9. Tg vs. wt% EVOH for the quenched Nylon-6/EVOH-71 blends : (○) experimental, (A) $\Delta k = -0.0069$, (B) $\Delta k = -0.0079$, (C) $\Delta k = -0.0089$.

$$\bar{V} = W_1\bar{V}_1 + W_2\bar{V}_2 + kW_1W_2$$

$$V = W_1V_1 + W_2V_2 + kW_1W_2$$

여기서 \bar{V} , V 는 혼합물의 유리, 액체상태에서의 비체적 (specific volume)이다.

나이론-6와 EVOH-71을 혼합한 경우 DSC에 의해 측정된 Tg변화률 Δk 를 임의의 값 $-0.0069, -0.0079, -0.0089 \text{ cm}^3/\text{g}$ 을 사용하여 Modified Gordon-Taylor 식에서 계산된 Tg 곡선과 함께 Fig. 9에 표시하였다.

이때 $T_{g1} = 320.5 \text{ K}$, $T_{g2} = 336.5 \text{ K}$ 는 측정값을, $\Delta\alpha_1 = 3.44 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}\cdot\text{K}$, $\Delta\alpha_2 = 3.32 \times 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}\cdot\text{K}$ 는 계산값¹²을 사용하였고 Δk 는 실험값과 근사한 결과를 주는 임의의 세값을 사용하였다.

이에 의하면 Δk 가 -0.0079 인 경우 실험 결과

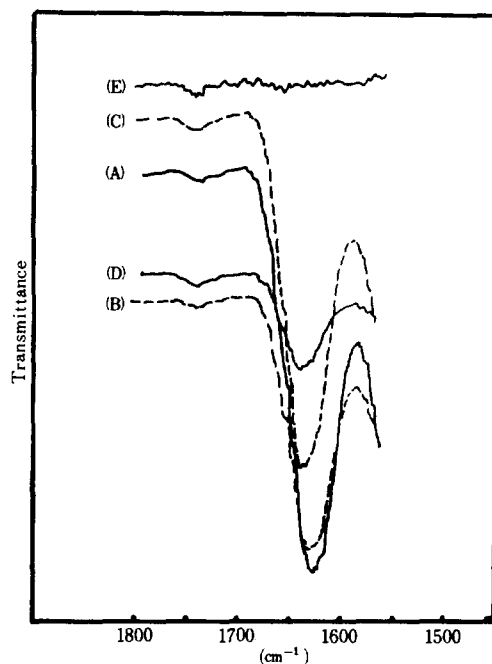


Fig. 10. Infrared carbonyl stretching region for Nylon-6/EVOH-71 blends containing (A) 100, (B) 70, (C) 50, (D) 10, (E) 0 wt% Nylon-6.

와 Modified Gordon-Taylor 식의 결과가 상당히 일치함을 볼 수 있다.

3-4. 적외선 분광분석

상용성이 좋아 한개의 예리한 Tg를 갖는 나이론-6와 EVOH와의 혼합물에서 EVOH의 함량이 증가함에 따라 Tg가 감소하는 현상을 분자간 결합세기의 변화로부터 확인하기 위하여 적외선 분광분석을 행하였다.

일반적으로 카르보닐기의 신축운동에 의한 적외선 흡광위치는 1630 cm^{-1} 위치에서 나타나는데 분자간 수소결합의 정도가 감소하면 카르보닐기의 전자밀도가 증가하여 흡광위치가 파수가 큰 쪽으로 이동한다¹³.

Fig. 10에 나이론-6와 EVOH-71 혼합물에서의 1550 과 1700 cm^{-1} 영역에서의 카르보닐기의 신축운동에 의한 적외선 흡광위치를 표시하였다. 이 영역에서 EVOH는 흡광띠를 가지지 않으므로 Fig. 10에 나타난 변화는 나이론-6의

카르보닐기에 의한 기여만으로 볼 수 있다.

이에 의하면 EVOH-71의 양이 증가함에 따라 카르보닐기의 흡수 파수가 약 10cm^{-1} 정도 증가하고 있는데 이는 나이론-6와 EVOH-71 사이의 카르보닐기의 수소결합의 세기가 나이론-6 분자 사이의 카르보닐기의 수소결합의 세기에 비해 상대적으로 작음을 나타낸다.

상용성이 좋은 두 수지를 섞을 경우 그 수소결합의 정도가 감소하는 현상은 PVC/poly (caprolactone)과 phenoxy/poly (caprolactone) 쌍에서도 관찰되었다¹⁴.

이와 같이 상용성이 좋으면서 수소결합의 세기가 감소하는 고분자 쌍의 경우 혼합에 따른 자유에너지의 감소는 엔트로피의 증가에 의해 상당량 기여되어 지는 것으로 생각되고 있다.

이상의 결과로부터 나이론-6/EVOH혼합물에서 나이론 쇠는 상당히 이완되어 있으며 이것이 혼합물에서의 T_g 감소로 나타나는 것으로 생각된다.

3-5. 녹는점

나이론-6와 EVOH-62 혼합물을 비결정 상태로 만든 뒤 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온하면서 얻어진 DSC thermogram을 Fig. 11에 도시하였는데 각 고분자는 독립된 녹는점을 가지고 있으며 해당 고분자의 함량이 감소할수록 녹는점이 감소하는 경향을 보이고 있다.

일반적으로 고분자 혼합물에서의 녹는점 내림은 공결정 형성(cocrystallization), 결정 크기의 감소, 비결정영역에서의 상용성에 의한 희석 효과 등에 기인할 수 있는데, 나이론-6/EVOH-62계의 경우 한개의 예리한 T_g 를 갖는 좋은 상용성을 가지므로 Fig. 11에서 볼 수 있는 녹는점 내림은 상용성에 의한 희석효과에 기인하는 것으로 생각된다.

이 경우 녹는점 내림의 크기는 Nishi¹⁵ 등에 의하면 다음 식(식(2))으로 표현할 수 있다.

$$\Delta T_m = -T_m^0 \left[\frac{V_2 \mu}{\Delta H_2 \mu} \right] B v_1^2 \quad (2)$$

여기서 $B = \frac{RT \chi_{12}}{V_1 \mu}$ 이고, T_m^0 는 순수한 결정의 평형 녹는점, $\Delta H_2 \mu / V_2 \mu$ 는 순수한 결정의 단 폴리머 제 9 권 제 6 호 1985년 12월

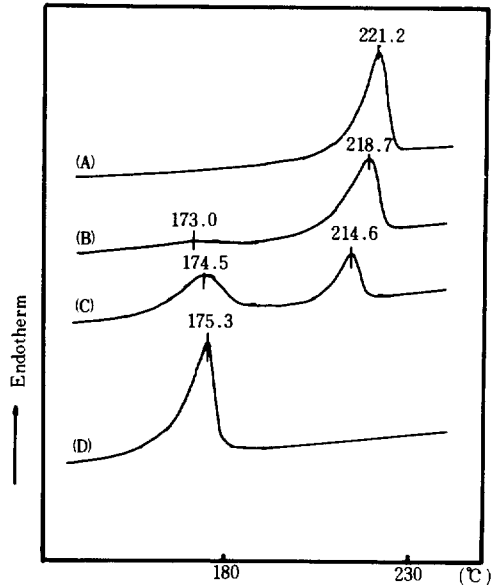


Fig. 11. DSC thermograms of the quenched Nylon-6/EVOH-62 blends containing (A) 100, (B) 70, (C) 30, (D) 0 wt % Nylon-6.

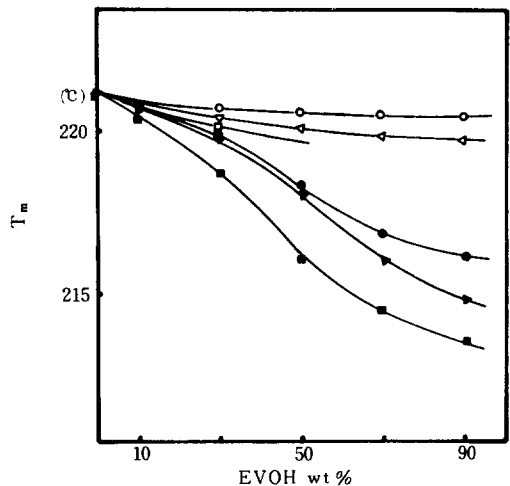


Fig. 12. Variation of the melting point of the Nylon-6 for Nylon-6/EVOH blends : (□) poly (vinyl alcohol), (▲) EVOH-71, (■) EVOH-62, (●) EVOH-33, (△) EVOH-18, (○) PE.

위부피당 녹음열, $V_1 \mu$ 는 타성분의 몰부피, χ_{12} 는 Flory-Huggins interaction parameter, v_1 는 타

성분의 부피분율이다. 따라서 식(2)로부터 유효한 타성분의 부피분율 v_1 과 interaction parameter, 즉 상용성이 증가 할수록 녹는점 내림이 클 것임을 알 수 있다.

나이론-6와 EVOH 혼합물에서 나이론-6의 녹는점의 변화를 Fig. 12에 표시하였는데 그 내림의 정도가 EVOH-18, EVOH-33, EVOH-71, EVOH-62의 순서로 커져 EVOH-62에서 가장 크게 나타나고, 비닐알코올의 함량이 이보다 많거나 적은 경우는 그 내림의 정도가 감소함을 볼 수 있다.

이 결과는 앞 Tg변화에서 비닐알코올 함량이 너무 많거나 적은 경우 그 상용성이 떨어진 결과와 일치한다.

4. 결 론

나이론-6와 EVOH를 혼합시켜 그 혼합물의 성질을 확인한 결과,

- (1) 나이론-6와 EVOH-43, EVOH-62, EVOH-71의 혼합물은 그 상용성이 좋아 예리한 한개의 Tg를 가졌다.
- (2) EVOH 중 비닐알코올의 함량이 (1)보다 많거나 적은 경우는 그 상용성이 떨어져 두 개의 독립된 Tg를 가졌다.
- (3) 나이론-6와 EVOH와의 혼합물에서 나이론-6의 분자간 수소결합의 정도가 EVOH의 함량이 많을수록 감소하였다.
- (4) 나이론-6와 EVOH의 혼합물에서 각 구성 고분자의 녹는점은 해당고분자의 양이 적어짐에 따라 감소하였고, 그 감소 정도는 상용성이 좋을수록 컸다.
- (5) 상용성의 변화 정도는 Molau test, SEM 측정 결과에서도 정성적으로 확인할 수 있었다.

* 본 연구는 학교법인 울산공업학원 이사장 연구비에 의해 수행되었으며, 동 재단에 깊은 감사사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. L.A. Utracki, *Polymer Engineering and Science*, **22** (17), 1166 (1982).
2. A. Siegmann, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1053 (1982).
3. A. Escala, E. Balizer, and R.S. Stein, *Polymer Preprint*, **19** (1), 152 (1978).
4. L.A. Utracki, M.R. Kamal, V. Tan, A. Catani, and G.L. Bata, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 1913 (1982).
5. T. Iwanami and Y. Hirai, *Tappi Journal*, **66** (10), 85 (1983).
6. U.S. Patent 4,427,825 (1984).
7. C.R. Lindsey, J.W. Barlow, and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 9 (1981).
8. R.J. Koopmans, R. Van Der Linden, and E.F. Vansant, *J. Adhesion*, **11**, 191 (1980).
9. G. Illing, *Tecnoplimeri E Resine*, Aprile N2, 25 (1980).
10. E. Martuscelli, F. Riva, C. Sellitti and C. Silvestre, *Polymer*, **26**, 270 (1985).
11. Saburo Akiyama, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **45**, 1381 (1972).
12. D.W. Van Krevelen, *Properties of Polymers*, Elsevier, 1976.
13. S.R. Fahrenholtz and T.K. Kwei, *Macromolecules* **14**, 1076 (1981).
14. M.M. Coleman and E.J. Moskala, *Polymer*, **24**, 251 (1983).
15. T. Nishi and T.T. Wang, *Macromolecules*, **8**, 909 (1975).