

에틸렌-비닐알코올 공중합체와 나일론과의 상용성에 분자의 극성이 미치는 영향

안 태 완 · 정 한 모*

서울대학교 공과대학 공업화학과, *울산대학교 자연과학대학 화학과
(1986년 9월 26일 접수)

The Effect of the Polarity of Molecules on Miscibility in Ethylene-Vinylalcohol Copolymer/Nylon Blends

Tae-Oan Ahn and Han-Mo Jeong*

Dept. of Chemical Technology, College of Eng., Seoul National Univ., Seoul 151, Korea
**Dept. of Chemistry, College of Natural Science, Univ. of Ulsan, Mugeo-Dong, Nam-Gu, Ulsan-Si 690, Korea*

(Received September 26, 1986)

Abstract : The miscibility of Nylon-6/12 or Nylon-12 with ethylene-vinylalcohol copolymers of various vinylalcohol content was studied from scanning electron microscopy, thermal properties, and crystallization kinetics. Nylon-6/12 or Nylon-12 has good miscibility with ethylene-vinylalcohol copolymer which is composed of 33mol% vinylalcohol, and has partial miscibility with ethylene-vinylalcohol copolymers which are composed of 71, 62, or 18 mol% vinylalcohol. These results are interpreted qualitatively as the miscibility is increased as the difference of solubility parameters of Nylon and ethylene-vinylalcohol copolymer is decreased.

서 론

두 고분자가 좋은 상용성을 갖기 위해서는 구성 고분자 사이에 수소결합과 같은 상당한 크기의 분자간의 인력이 존재하고 두 구성 고분자의 극성이 비슷하여야 한다.^{1,2}

이러한 상용성에 대한 분자극성의 영향은 단독 중합체와 공중합체의 혼합물에서 뚜렷하게 관찰할 수 있는데, poly(styrene-co-allyl alcohol) 과 poly(ϵ -caprolactone) 혼합물의 경우 공중합체 중 히드록시기의 함량이 1.3-7.7 wt % 범위인 경우 두 고분자의 상용성이 좋음이 보고 되었고,¹⁵

전번 보고서³에서는 에틸렌-비닐알코올 공중합체와 나일론-6의 혼합물은 공중합체중에 함유된 비닐알코올의 함량에 따라 그 상용성이 달라져 62몰 %의 비닐알코올을 함유하는 공중합체와 나일론-6는 그 상용성이 좋으나 비닐알코올 함량이 이보다 많거나 적은 공중합체는 나일론-6와의 상용성이 이보다 감소됨을 주사전자 현미경, 유리전이온도와 녹는점 등의 열적성질로 부터 관찰하였다.

또 이러한 상용성의 차이는 혼합물의 결정화 거동으로 부터도 확인할 수 있는데, 나일론-6와 에틸렌-비닐알코올 공중합체의 상용성이 좋은 경

우는 가해진 에틸렌-비닐알코올의 희석효과에 의해 나일론-6의 결정화 속도가 크게 지연되는 반면, 상용성이 좋지 못한 경우는 나일론-6의 결정화 속도가 오히려 증가됨을 관찰할 수 있었다.⁴

이러한 균일계를 형성하는 고분자 혼합물에서와 불균일계를 형성하는 고분자 혼합물에서의 구성 고분자의 결정화 거동의 차이는 나일론-6, 폴리에스테르, poly(ethylene oxide)의 여러가지 혼합물에서도 비교 보고 되고 있다.^{13,14,16}

본 연구에서는 나일론-6보다 분자의 극성이 작은 나일론-6/12, 나일론-12를 사용하여 나일론과 에틸렌-비닐알코올 공중합체와의 상용성에 미치는 분자의 극성의 영향을 주사전자 현미경, 유리전이온도와 녹는점 등의 열적 성질, 그리고 결정화거동을 관찰함으로써 확인 하였다.

실 험

고분자 물질

나일론-6는 동양나일론에서 제조한 Toplamid 1021BR 제품을, 나일론-6/12와 나일론-12는 Aldrich사에서 제조한 제품을, 그리고 폴리에틸렌은 한양화학 제품인 Grade724 를 사용하였다.

에틸렌-비닐알코올 공중합체(EVOH) 중 비닐알코올 함량이 71 몰%(EVOH-71), 62 몰%(EVOH-62)인 것은 日本合成化學 제품인 Soanol-Z, Soanol-E를 사용하였고, 비닐알코올 함량이 33 몰%(EVOH-33), 18 몰%(EVOH-18), 5몰%(EVOH-5) 인 EVOH는 전번 보고서에서 밝힌 해당 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체를 검화하여 사용하였다.³

나일론-6, EVOH-71, EVOH-62, EVOH-33, EVOH-18 의 환원 점성도 값은 전번 보고서⁴에서 기술하였으며 동일 측정조건에서 나일론-6/12, 나일론-12의 환원 점성도는 1.133, 1.282 dl/g이었다.

한편, EVOH-5를 톨루엔에 0.4g/dl를 녹인 용액의 환원 점성도 값은 70.0℃ 에서 0.606 dl/g 이었다.

혼 합(Blending)

나일론-6/12 및 나일론-12의 EVOH와의 혼합

물은 용액혼합(solution blending)을 하여 얻었다.

즉, 1,1,2,2-tetrachloroethane 과 페놀(부피비 1:1)을 용매로 사용하고, 아세톤과 메탄올(부피비 2:1)을 비용매로 사용하여 혼합한 뒤, 얻어진 침전은 아세톤 속에서 8시간씩 3회 reflux 시켜 용매를 충분히 제거 시킨 후 진공 건조하여 사용하였다.

주사전자 현미경(Scanning Electron Microscopy)

용액혼합한시료를 나일론-6/12의 혼합물은 235℃에서, 나일론-12의 혼합물은 210℃에서 각각 5분간 용융시킨 후 상온으로 서서히 식힌 뒤 액체 질소에 담귀 냉각 시킨 후 파쇄시켜 그 단면을 관찰 하였다.

파쇄 단면은 Jeol사의 Ion sputter(JFC-1100)을 사용하여 금 피막을 입힌 뒤 Jeol사의 SEM(JSM-35CF)으로 관찰 하였다.

Differential Scanning Calorimetry(DSC)

시료 12±0.1 mg을 알루미늄 팬에 넣고 나일론-6/12 의 혼합물은 235℃에서, 나일론-12의 혼합물은 210℃에서 각각 2분간 용융시킨 후 액체 질소 속에서 급냉시킨 뒤 20℃/min 속도로 승온시키면서 유리전이온도(T_g), 녹는점(T_m)을 Perkin-Elmer사의 DSC-4 를 사용하여 측정 하였다.

한편 등은 결정화는 나일론-6/12의 혼합물은 235℃에서, 나일론-12의 혼합물은 210℃에서 각각 2분간 용융시킨 후 해당 결정화 온도까지 급냉시킨 후 일정 온도를 유지하면서 발생하는 결정화열을 측정하여 시간에 따른 결정화 정도의 변화를 관찰하였다.⁴

그리고 결정 가능한 부분의 시간에 따른 결정화 분율 X_t 는 t시간까지의 결정화열 ΔH_t 를 무한대 시간까지의 결정화열 ΔH^* 로 나누어 구하였고, $t_{1/2}$ 은 X_t 가 1/2 이 되는 시간을 측정하여 구하였다.

결과 및 고찰

주사전자 현미경(SEM)

나일론과 EVOH 사이의 상용성의 정도의 변화를 파쇄 단면을 주사전자 현미경으로 관찰 함으로써 정성적으로 확인 하였다.

전번 보고서³에서 나일론-6와 EVOH와의 혼합물의 파쇄 단면을 주사전자 현미경으로 관찰한 결과 EVOH-71, EVOH-62 의 나일론-6와의 혼합물은 거의 균일상을 형성하여 독립된 EVOH의 분산 입자를 관찰할 수 없으나 EVOH-33, EVOH-11, EVOH-5 등과 같이 공중합체 중 비닐알코올 함량이 감소함에 따라 상용성이 감소하여 분산된 EVOH의 입자 크기가 증가함을 알았다.

나일론-6보다 분자의 극성이 작은 나일론-6/12의 EVOH와의 혼합물의 파쇄단면을 Fig.1에 도시하였는데, EVOH-33의 나일론-6/12와의 혼합물 중 EVOH-33의 분산 입자는 그 크기가 100Å 수준으로 작는데 비해, EVOH-33보다 비닐알코올 함량이 많거나 적은 EVOH-18, EVOH-62등의 나일론-6/12와의 혼합물에서는 분산된 EVOH 입자의 크기가 이보다 큼을 볼 수 있다.

이러한 결과는 구성 고분자의 극성의 변화로부터 설명할 수 있다. 즉, 두 고분자 물질의 혼합에 따른 자유에너지의 변화 ΔG_{mix} 는 다음 식(1)로 표현할 수 있다.⁵

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad (1)$$

이 때 혼합에 따른 엔탈피 변화 ΔH_{mix} 는 두 고분자 사이에 분산힘(dispersive force)이나 판데르바알스 힘(Van der Waals force)과 같은 약한 힘만이 작용하는 경우 다음식 (2)로 표현할 수 있다.⁶

$$\Delta H_{mix} = V(\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1 \varphi_2 \quad (2)$$

위 식에서 V는 혼합물의 부피, δ_1 , δ_2 는 각 구성 고분자의 용해도 상수(solubility parameter), φ_1 , φ_2 는 각 구성 고분자의 부피 분율이다.

두 고분자의 혼합에 따른 엔트로피의 변화 ΔS_{mix} 는 항상 양의 값을 가지므로, 식(1), (2)로부터 $|\delta_1 - \delta_2|$ 값이 작을수록 즉, 두 구성 고분자의 극성이 비슷할수록 두 고분자 간의 상용성이 클 것임을 알 수 있다.

Table 1. Calculated Values of Solubility Parameter⁷

Polymer	Solubility Parameter(cal/cm ³) ^{1/2}
Nylon-6	13.7
Nylon-6/12	12.2
Nylon-12	11.4
EVOH-71	14.2
EVOH-62	13.7
EVOH-33	11.5
EVOH-18	10.0
EVOH-5	8.5
Polyethylene	7.8

Table 1에 본 연구에서 사용한 고분자 물질의 용해도 상수값을 Hoftyzer와 Van Krevelen의 자료로부터 계산하여 나타내었다.⁷ 본 실험의 고분자 혼합물에서는 두 구성 고분자간 상당한 크기의 수소결합이 존재하므로 식(2)의 정량적인 적용이 정확하지는 않으나 Fig.1 에서 관찰한 상용성의 변화와 두 구성 고분자간의 용해도상수의 차이, 즉 극성의 차이 사이에는 정성적 상관관계가 있음을 볼 수 있다. 즉 나일론-6의 경우는 나일론-6와 EVOH-62 의 용해도상수 값의 차이 $|\delta_1 - \delta_2|$ 가 0.0(cal/cm³)^{1/2}으로 가장 작고 이보다 비닐알코올 함량이 많거나 적은 경우는 $|\delta_1 - \delta_2|$ 가 증가하여 그 상용성이 감소할 것임을 예측할 수 있고, 나일론-6/12의 경우는 EVOH-33 과의 $|\delta_1 - \delta_2|$ 값이 0.7 (cal/cm³)^{1/2}로 가장 작아 그 상용성이 가장 좋고 비닐알코올 함량이 이보다 많거나 적은 경우는 그 상용성이 감소할 것임을 예측할 수 있는데, 이러한 경향은 전번 보고서³ 및 Fig.1 에 표시된 결과와 일치 한다.

또 Fig.2에 EVOH-18의 나일론과의 혼합물의 파쇄단면을 나타내었는데 $|\delta_1 - \delta_2|$ 값이 가장 큰 나일론-6의 혼합물의 경우 분산된 EVOH-18의 입자 크기가 1000Å 수준이나, 나일론-6/12, 나일론-12로 갈수록, 즉 $|\delta_1 - \delta_2|$ 가 감소할수록 그 분산 입자의 크기가 감소함을 볼 수 있다.

또 Fig.3 에는 EVOH-62의 나일론과의 혼합물의 파쇄단면을 표시하였는데 $|\delta_1 - \delta_2|$ 값이 가장 큰 나일론-12의 혼합물의 경우 분산된 EVOH-

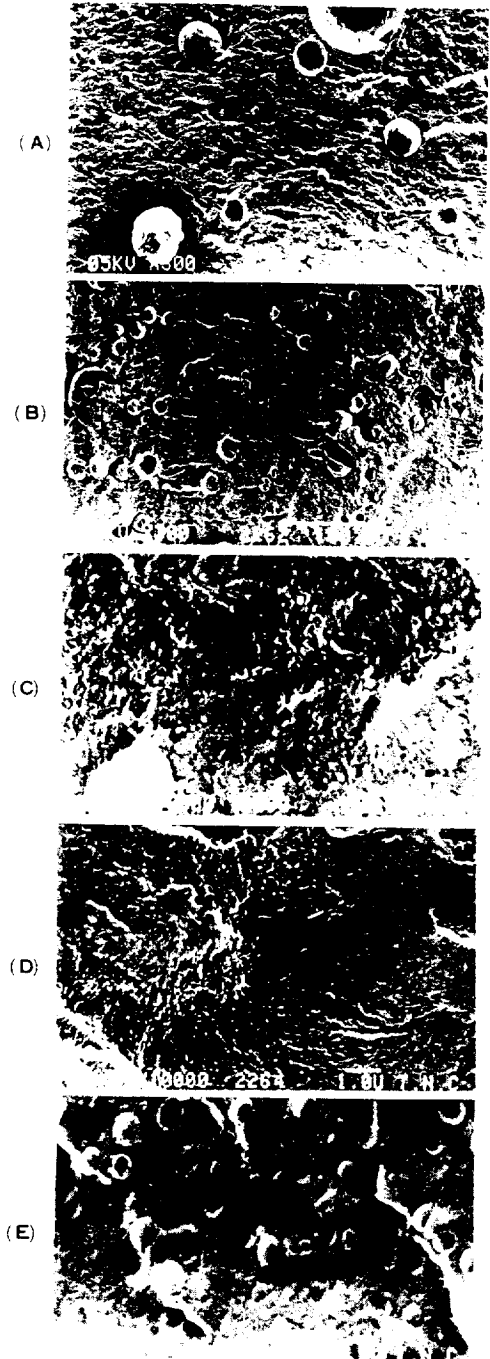


Fig. 1. Scanning electron micrographs of fractured surfaces at liquid nitrogen temperature for Nylon-6/12/EVOH blends containing 20 wt% (A)PE(x150), (B)EVOH-5(x150), (C)EVOH-18(x5000), (D)EVOH-33(x5000), (E)EVOH-62(x5000).

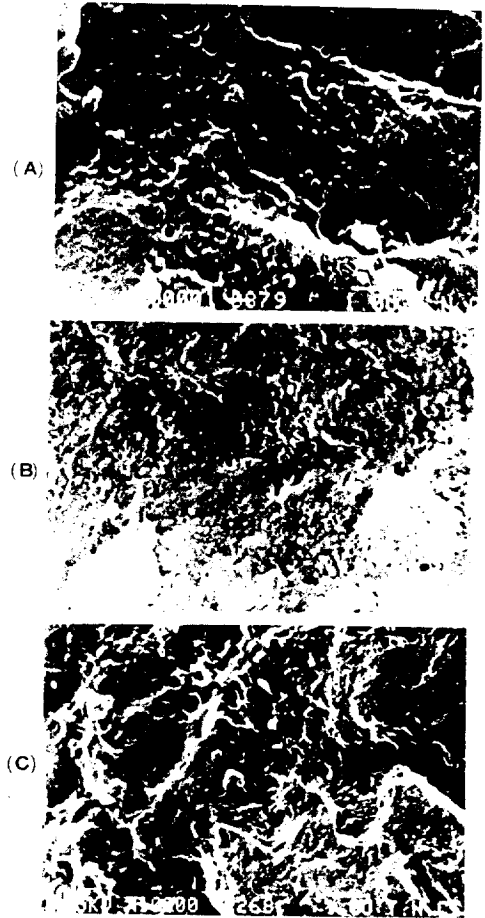


Fig. 2. Scanning electron micrographs of fractured surfaces at liquid nitrogen temperature for Nylon/EVOH-18 blends containing 80 wt% (A)Nylon-6(x5000), (B)Nylon-6/12(x5000), (C)Nylon-12(x5000).

62의 입자 크기가 10000Å 수준이나, 나일론-6/12, 나일론-6로 갈수록, 즉 $|\sigma_1 - \sigma_2|$ 가 감소할수록 그 분산 입자의 크기가 감소함을 볼 수 있다.

유리 전이 온도 (T_g)

앞의 주사전자 현미경의 관찰에서 정성적으로 확인한 상용성의 변화를 DSC로 혼합물의 T_g 변화를 관찰함으로써 정량적으로 확인 하였다. 나일론-6의 EVOH-71, EVOH-62와의 혼합물은 그 상용성이 좋아 한개의 예리한 T_g 를 가지나 나일론-6의 EVOH-18, 폴리에틸렌과의 혼합물은 그 상용성이 떨어져 두개의 독립된 T_g 를 가짐을 전 번 보고서³에서 확인 하였다.

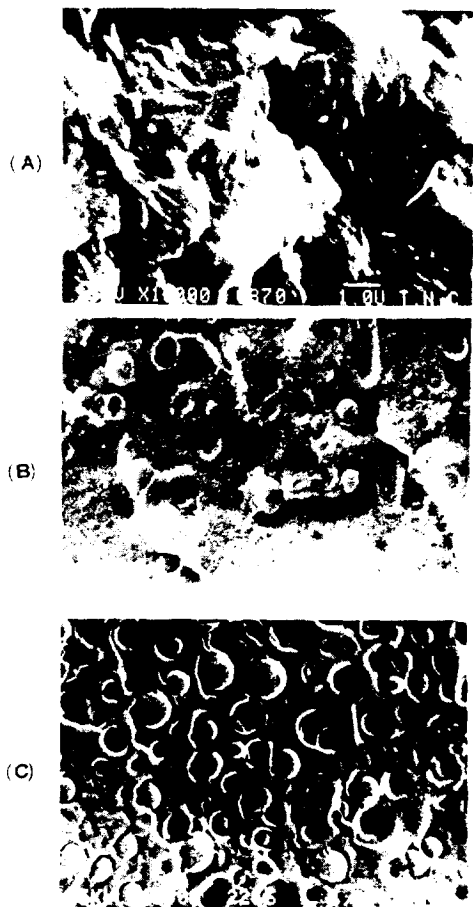


Fig. 3. Scanning electron micrographs of fractured surfaces at liquid nitrogen temperature for Nylon/EVOH 62 blends containing 80wt% (A)Nylon-6(x5000), (B)Nylon-6/12(x5000), (C)Nylon-12(x5000).

Fig.4에 나일론-6/12의 EVOH-62 와의 혼합물의 DSC thermogram 을 도시하였는데 혼합물은 두개의 독립된 T_g 를 나타내며 각 구성 고분자의 혼합물에서의 T_g 는 순수한 고분자의 T_g 에 비해 상대편 T_g 쪽으로 이동되어 나타남을 볼 수 있는데 이는 나일론-6/12의 경우 나일론-6보다 EVOH-62와의 상용성이 떨어져 균일상을 형성하지 못함을 보여 준다. 한편 나일론-6/12와 EVOH-71의 혼합물의 경우는 DSC thermogram 으로 부터 두 구성 고분자의 T_g 의 변화는 없음을 확인할 수 있었다. Fig.5에 나일론-6/12의 EVOH-33과의 혼

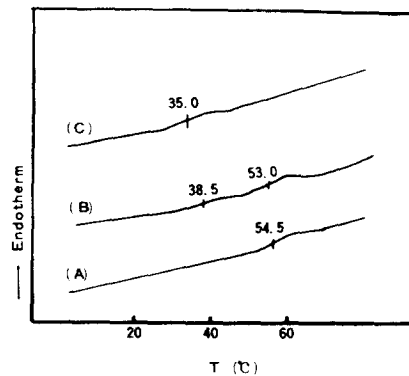


Fig. 4. DSC thermograms of the Nylon-6/12/EVOH-62 blends containing (A)0, (B)40, (C)100 wt% Nylon-6/12.

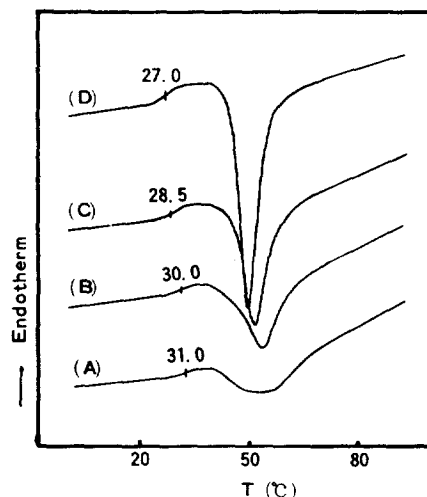


Fig. 5. DSC thermograms of the quenched Nylon-6/12/EVOH-33 blends containing (A)0, (B)20, (C)40, (D)80 wt% Nylon-6/12.

합물의 DSC thermogram을 도시하였는데 이 경우 두 구성 고분자의 T_g 가 비슷해 혼합물에서의 T_g 가 한개의 T_g 인지 두 구성 고분자의 T_g 가 겹쳐서 나타나는 것인지를 구분하기가 어려우나,⁸ Fig.4에서 보듯이 순수한 나일론-6/12의 경우는 액체질소 속에서 급냉하더라도 그 결정화 속도가 빨라 뚜렷한 T_g 와 저온 결정화 피크(T_{cc})를 관찰할 수 없는데 반해 20 wt%의 EVOH-33이 첨가된 경우 Fig.5에서 보듯이 뚜렷한 T_{cc} 를 가지며, Fig.1

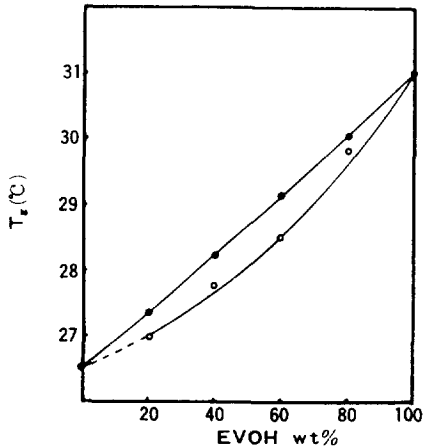


Fig. 6. T_g vs. wt% EVOH-33 for the quenched Nylon-6/12/EVOH-33 blends: (○)experimental, (●)Fox equation.

에서 분산 EVOH-33 입자의 크기가 100\AA 수준인 것으로 부터^{8,9} 한개의 T_g 임을 판단할 수 있다.

Fig.6에 나일론-6/12와 EVOH-33과의 혼합물의 T_g 변화를 나타내었는데, 이때 순수한 비결정성 나일론-6/12의 T_g 값은 외삽에 의하여 예상된 값을 표시하였다.

이에 의하면 혼합물의 T_g 는 Fox 식[식(3)]에 의해 예측되는 값에 비해 음의 벗어남을 보여주고 있는데, 이러한 혼합물의 T_g 가 음으로 벗어나는 정도는 두 구성 고분자 간 작용하는 인력의 크기에 반비례 함이 관찰 보고 되었다.¹⁰

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (3)$$

이때 T_{g1} , T_{g2} 는 각 구성 고분자의 T_g 이고 W_1 , W_2 는 각 구성 고분자의 중량분율이다.

한편, Fig.4와 Fig.6에서의 순수한 나일론-6/12의 T_g 가 다른 것은 결정화 진후의 T_g 변화로 생각되며 이러한 현상은 순수한 시료에서 비결정성 시료를 얻을 수 있는 나일론-6의 경우에서도 관찰 확인 할 수 있었다.

녹는 점(T_m)

나일론-6/12의 EVOH-18과의 혼합물과 나일론-12의 EVOH와의 혼합물의 경우 구성 고분자

의 T_g 가 낮고 결정화 속도가 빨라 비결정성 시료를 만들기 어려워 DSC로 명확한 T_g 의 변화를 확인할 수 없으므로 이들의 상용성의 차이를 녹는점의 변화로 부터 확인하였다.

고분자 혼합물에서 상용성에 의한 희석 효과에 기인하는 녹는점 내림의 크기 ΔT_m 은 다음 식(4)로 표현할 수¹¹ 있으며 상용성이 클수록 녹는점 내림이 커진다.

$$\Delta T_m = -T_m^0 [V_{2u}/\Delta H_{2u}]B v_1^2 \quad (4)$$

여기서 $B = RT \chi_{12}/V_{1u}$ 이고, T_m^0 는 순수한 결정의 평형 녹는점, $\Delta H_{2u}/V_{2u}$ 는 순수한 결정의 단위 부피당 녹음열, V_{1u} 는 타성분의 몰 부피, χ_{12} 는 Flory-Huggins interaction parameter, v_1 는 타성분의 부피분율이다.

전번 보고서³에서 나일론-6와 EVOH와의 혼합물에서 나일론-6의 녹는점 내림의 정도가 EVOH-18, EVOH-33, EVOH-71, EVOH-62의 순으로 커져 EVOH-62에서 가장 크게 나타나고, 비닐알코올 함량이 이보다 많거나 적은 경우는 그 내림의 정도가 감소함을 볼 수 있었다.

Table 2에 나일론-6/12와 EVOH와의 혼합물에서 나일론-6/12의 녹는점 변화를 나타내었는데 녹는점 내림의 정도가 나일론-6와 EVOH 혼합물에서와 같이 뚜렷하지는 않으나³, EVOH-33과의 혼합물에서 그 내림의 정도가 가장 크고 EVOH-71과의 혼합물에서 가장 적음을 볼 수 있다.

Table 3의 나일론-12와 EVOH와의 혼합물에서도 EVOH-33과의 혼합물에서 녹는점 내림이 가장 크고, EVOH-71과의 혼합물에서 가장 적음을 볼 수 있다. 이상의 결과도 앞 전자현미경 관찰에서와 같이 두 구성 고분자의 용해도 상수 값의 차이와 두 구성 고분자의 상용성 사이에 정성적 상관 관계가 있음을 보여 준다.

등온 결정화 (Isothermal Crystallization)

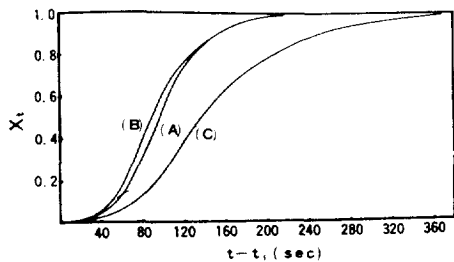
나일론-6/12 혹은 나일론-12와 EVOH의 혼합물에서 EVOH가 나일론의 결정화에 미치는 영향을 EVOH가 결정화하지 않는 EVOH의 T_m 이상

Table 2. Variation of the Melting Point of the Nylon-6/12 for Nylon-6/12/EVOH Blends

EVOH wt%	Melting Point (°C)			
	Nylon-6/12/EVOH-71	Nylon-6/12/EVOH-62	Nylon-6/12/EVOH-33	Nylon-6/12/EVOH-18
0	214.5	214.5	214.5	214.5
20	214.5	214.4	214.4	214.5
40	214.5	214.2	213.6	214.4
60	214.2	214.0	213.3	213.7
80	214.0	213.7	212.9	213.7

Table 3. Variation of the Melting Point of the Nylon-12 for Nylon-12/EVOH Blends

EVOH wt%	Melting Point (°C)			
	Nylon-12/EVOH-71	Nylon-12/EVOH-62	Nylon-12/EVOH-33	Nylon-12/EVOH-18
0	178.0	178.0	178.0	178.0
20	177.8	177.5	177.0	176.8
40	177.8	177.5	176.2	176.8
60	177.8	177.3	175.9	176.5
80	177.8	177.3	175.8	176.5

**Fig. 7.** Isotherms of crystallization at 195°C for (A)Nylon-6/12, (B)Nylon-6/12/EVOH-71(60/40), (C) Nylon-6/12/EVOH-33 (60/40).

에서 나일론을 등은 결정화 시켜 그 거동의 변화로부터 관찰하였다.

고분자 혼합물에서 구성 고분자의 결정화 거동은 상용성의 정도에 따라 크게 달라지는데¹², 전번 보고서⁴에서 나일론-6의 경우 상용성이 좋은 EVOH-71, EVOH-62와의 혼합물에서 그 결정화 속도가 크게 지연되는 반면 상용성이 좋지 못한 EVOH-18, 폴리에틸렌과의 혼합물에서는 고온에서 오히려 결정화 속도가 증가되는 현상을 관찰하였다.

Fig.7에 나일론-6/12와 EVOH-71 혹은 EVOH-33과의 혼합물에서 나일론-6/12의 결정화 분율 X_t

가 결정화가 일어나기 시작하는 시간(t_i)으로부터 시간에 따라 변화하는 양상을 도시하였다.

이에 의하면 앞 전자현미경 관찰에서 상용성이 좋은 것으로 관찰되었던 EVOH-33이 40 wt%가해진 경우는 나일론-6/12의 결정화 속도가 크게 지연되는데 반해, 상용성이 좋지 못한 것으로 관찰되었던 EVOH-71이 40 wt%가해진 경우는 나일론-6/12의 결정화 속도가 오히려 조금 증가되고 있음을 볼 수 있고 이러한 상용성과 결정화 속도 사이의 관계는 나일론-6에서 관찰한 결과와 동일하다.⁴

우선 나일론-6와 EVOH-71의 혼합물과 같이 상용성이 좋지 못한 혼합물에서 나일론의 결정화 속도가 고온에서 증가되는 현상을 나일론-6/12의 혼합물에서도 확인하기 위하여 Fig.8에 나일론-6/12와 EVOH-71과의 혼합물에서 나일론-6/12의 결정 가능한 부분 중 1/2이 결정화 하는데 걸리는 시간 $t_{1/2}$ 의 결정화 온도(T_c)에 따른 변화를 도시하였다. 이에 의하면 T_c 가 증가함에 따라 $t_{1/2}$ 이 크게 증가하고, EVOH-71의 함량이 증가함에 따라 $t_{1/2}$ 이 감소되며 이 감소되는 정도가 높은 온도에서 크게 나타남을 볼 수 있다.

T_c 가 T_m 에 가까운 경우 결정화 속도는 결정핵

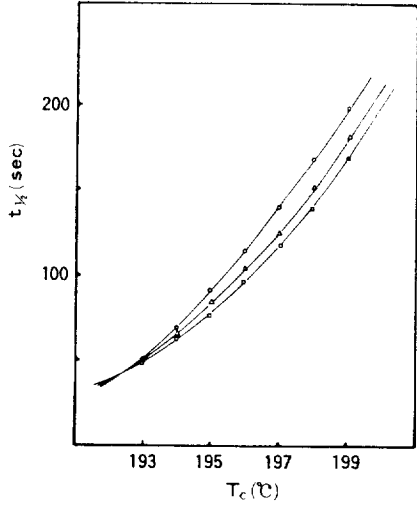


Fig. 8. The effect of crystallization temperature on crystallization half time for Nylon-6/12/EVOH-71 blends containing (□)60, (△)80, (○)100 wt% Nylon-6/12.

형성 정도에 크게 좌우되는데^{4,12}, 고분자 혼합물에 heterogeneous surface가 존재하는 경우 결정핵의 형성이 촉진되는 현상은 나일론-6, 폴리에스테르 등 여러가지 고분자 혼합물에서 관찰되고 되었다.^{13,14} 따라서 나일론-6/12에 EVOH-71을 첨가하면 나일론-6/12의 결정화 속도가 빨라지는 것은 나일론-6/12와 EVOH-71은 상용성이 좋지 못하므로 상분리가 일어나고 이때 형성되는 surface가 나일론-6/12의 결정핵 형성을 촉진시키며 이 촉진작용은 $T_m - T_c$, 즉 과냉각 정도가 작아 결정핵의 형성이 어려운 고온에서 크게 나타나는 것으로 생각된다.

한편, Fig.9에 나일론-6/12와 EVOH-33의 혼합물에서 나일론-6/12의 온도에 따른 $t_{1/2}$ 의 변화를 도시하였는데 이 경우 EVOH-33의 함량이 증가함에 따라 $t_{1/2}$ 이 증가되고 있음을 분수 있

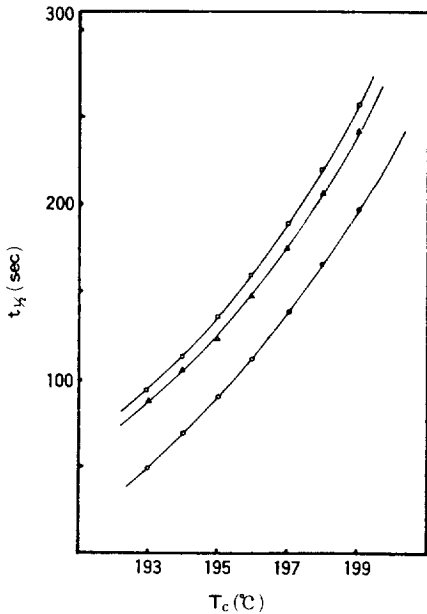


Fig. 9. The effect of crystallization temperature on crystallization half time for Nylon-6/12/EVOH-33 blends containing (□)60, (△)80, (○)100 wt% Nylon-6/12.

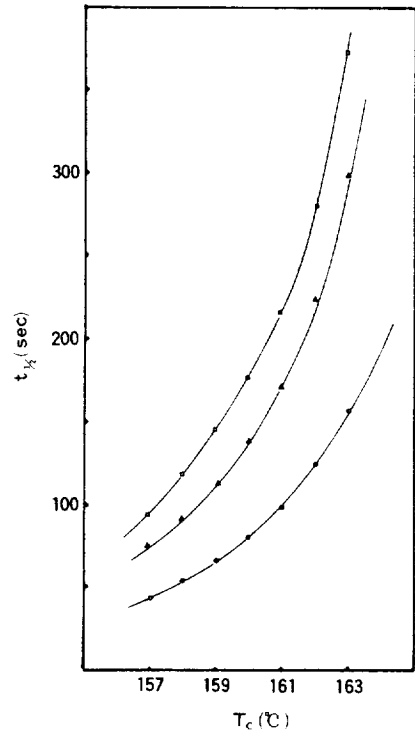


Fig. 10. The effect of crystallization temperature on crystallization half time for Nylon-12/EVOH-33 blends containing (□)60, (△)80, (○)100 wt% Nylon-12.

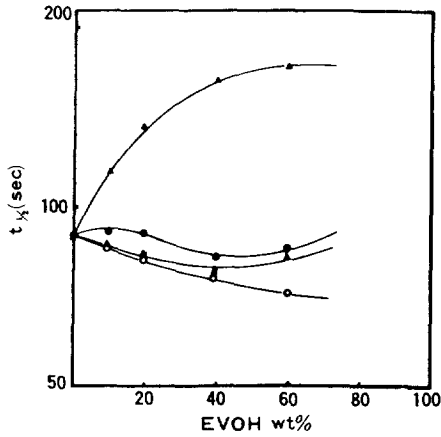


Fig. 11. Crystallization half time of Nylon-6/12/EVOH blends at 195°C : (○)EVOH-71, (●)EVOH-62, (△)EVOH-33, (▲)EVOH-18.

다. 이 결과는 상용성이 좋은 나일론-6와 EVOH-71 및 EVOH-62 와의 혼합물에서의 결과와 동일하며, 이는 상용성이 좋아 나일론-6/12의 T_m 이 감소하여 결정핵 생성이 어렵고, EVOH-33의 희석효과에 의해 나일론-6/12 고분자 쇄의 이동결정이 어려워 지기 때문으로 생각된다.

Fig.10에 도시한 나일론-12와 EVOH-33의 혼합물에서도 나일론-6/12와 동일한 결과가 관찰되었으며 이는 나일론-12와 EVOH-33이 좋은 상용성을 가짐을 보여준다. Fig.11에 나일론-6/12와 EVOH와의 혼합물을 195°C에서 등온 결정화시킨 경우 EVOH의 함량 변화에 따른 나일론-6/12의 $t_{1/2}$ 의 변화를 도시하였다. 이 결과는 앞에서 얻은 결과와 같이 EVOH-33은 나일론-6/12와 상용성이 좋아 나일론-6/12의 결정화속도를 크게 지연시키는 반면 EVOH-71은 상용성이 좋지 못해 나일론-6/12의 결정화 속도를 오히려 증가시키며, EVOH-62, EVOH-18은 부분적 상용성을 가짐을 보여준다. 또 Fig.12에 나일론-12와 EVOH-33의 혼합물을 159°C에서 등온 결정화시킨 경우 EVOH의 함량 변화에 따른 나일론-12의 $t_{1/2}$ 의 변화를 도시하였는데 마찬가지로 EVOH-33은 좋은 상용성을 가짐을, EVOH-18은 부분적 상용

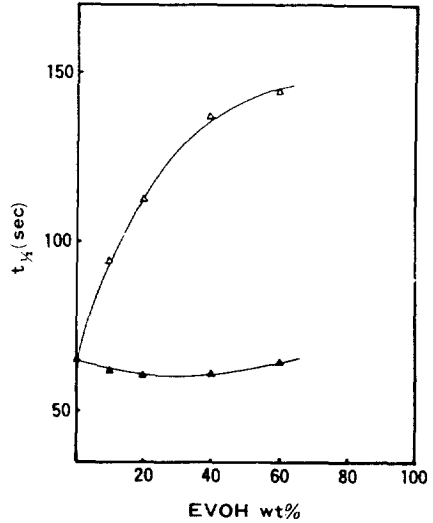


Fig. 12. Crystallization half time of Nylon-12/EVOH blends at 159°C : (△)EVOH-33, (▲)EVOH-18.

성을 가짐을 보여준다.

결론

나일론-6/12와 나일론-12의 EVOH와의 상용성을 주사전자 현미경, 유리전이온도, 녹는점 내림의 정도, 결정화 속도로 부터 확인 한 결과 나일론-6/12와 나일론-12는 분자의 극성이 비슷한 EVOH-33과는 좋은 상용성을 가졌으나 분자의 극성에 차이가 큰 EVOH-71, EVOH-62, EVOH-18과는 부분적 상용성을 가짐을 알았다.

참고 문헌

1. S. R. Fahrenholtz and T. K. Kwei, *Macromol.*, **14**, 1076(1981).
2. L. M. Robeson, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 587(1984).
3. T. O. Ahn and H. M. Jeong, *Polymer(Korea)*, **9**, 493(1985).
4. T. O. Ahn and H. M. Jeong, *Polymer(Korea)*, **10**, 245(1986).

5. D. R. Paul and J. W. Barlow, *J. Macromol. Sci.*, **C18**, 109(1980).
6. J. H. Hildebrand and R. L. Scott, "The Solubility of Nonelectrolytes", 3rd ed., Reinhold, 1950.
7. D. W. Van Krevelen, "Properties of Polymers", Elsevier, 1976.
8. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", Academic Press, 1979, p120.
9. E. A. Turi, "Thermal Characterization of Polymeric Material", Academic Press, 1983, p881.
10. A. K. Nandi, B. M. Mandal, S. N. Bhattacharyya, and S. K. Roy, *Polymer Commun.*, **27**, 151(1986).
11. T. Nishi and T. T. Wang, *Macromol.*, **8**, 909 (1975).
12. E. Martuscelli, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 563(1984).
13. E. Martuscelli, F. Riva, C. Sellitti, and C. Silvestre, *Polymer*, **26**, 270(1985).
14. Y. Lee and R. S. Porter, *Polym. Eng. Sci.*, **26**, 633(1986).
15. R. S. Barnum, S. H. Goh, D. R. Paul, and J. W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, **26**, 3917(1981).
16. E. Martuscelli, C. Silvestre, and C. Gismondi, *Makromol. Chem.*, **186**, 2161(1985).