

에틸렌-비닐알코올 공중합체와 나이론-6와의 혼합물의 결정화에 관한 연구

안 태 완 · 정 한 모*

서울대학교 공과대학 공업화학과

*울산대학교 자연과학대학 화학과

(1986년 2월 11일 접수)

Crystallization Behaviour of Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer/Nylon-6 Blends.

Tae-Oan Ahn and Han-Mo Jeong*

Dept. of Chemical Technology, Seoul National University

*Dept. of Chemistry, University of Ulsan**

(Received February 11, 1986)

Abstract: The crystallization behaviour of ethylene-vinyl alcohol copolymer/nylon-6 blends was studied by isothermal and nonisothermal crystallization. In case of miscible blends of nylon-6 with ethylene-vinyl alcohol copolymers composed of 71, 62 mol% vinyl alcohol, the crystallization rate of nylon-6 is decreased by added copolymer, and this decrease is caused by the decrease of T_m and dilution effect of the added copolymer. But, in case of immiscible or partially miscible blends of nylon-6 with polyethylene or ethylene-vinyl alcohol copolymer composed of 18 mol% vinyl alcohol, the crystallization rate of nylon-6 is not so much decreased or rather increased, and these results are caused by the nucleating effect of copolymer or polyethylene. The crystallization rate of ethylene-vinyl alcohol copolymers composed of 71, 62 mol% vinyl alcohol is increased by added nylon-6 and this is caused by the decrease of T_g and the nucleating effect of nylon-6.

서 론

고분자 혼합물에서 구성 고분자의 결정화 거동은 상용성의 정도, 성분비 등에 의해 크게 달라지는데, 특히 상용성이 좋아 균일상을 형성하는 혼합물에서와 상용성이 나빠 독립된 상을 형성하는 계에서의 결정화 거동은 현저한 차이를 보인다^{1~4}.

전번 보고서⁵에서 나이론-6와 에틸렌-비닐알코올 공중합체의 혼합물은 공중합체 중에 함유된 비닐알코올의 함량에 따라 그 상용성이 달라져 71, 62몰%의 비닐알코올을 함유하는 공중합체와 나이론-6는 그 상용성이 좋아 한 개의 유리전이온도를 갖는 반면 비닐알코올 함량이

18, 11몰%인 공중합체 혹은 폴리에틸렌은 나이론-6와 상용성이 나빠 두 개의 독립된 유리전이온도를 가짐을 알았다.

이러한 상용성의 차이는 나이론-6의 결정화 거동에 현저한 영향을 미칠 것으로 예상되어 본 실험에서는 혼합물을 등온결정화(isothermal crystallization), 비등온결정화(nonisothermal crystallization)시켜 그 차이를 확인 하였다⁶.

실 험

고분자 물질 나이론-6는 동양나이론에서 제조한 Toplamid 1021 BR 제품을, 폴리에틸렌은 한양화학 제품인 Grade 724(melt flow in-

dex : 45, ASTM D-1238)를 사용하였다.

에틸렌-비닐알코올 공중합체(EVOH) 중 비닐알코올 함량이 71몰%(EVOH-71), 62몰%(EVOH-62)인 것은 日本 合成化學 제품인 Soanol-Z, Soanol-E를 사용하였고, 비닐알코올 함량이 33몰%(EVOH-33), 18몰%(EVOH-18)인 EVOH는 전번 보고서에서 밝힌 해당 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체를 검화하여 사용하였다⁵.

한편 나이론-6, EVOH-71, EVOH-62, EVOH-33, EVOH-18의 페놀과 1,1,2,2-tetrachloroethane과의 혼합용매(부피비 1:1)에서의 0.4g/dl 용액의 환원점성도(reduced viscosity) 값은 각각 1.612, 1.153, 1.109, 0.788, 0.984 dl/g이며, 점성도 측정은 오스트발트 점성도계를 사용하여 30.0℃에서 하였다.

혼합(Blending) 나이론-6와 EVOH의 혼합물은 용액혼합(solution blending)을 하여 얻었다.

즉, 1,1,2,2-tetrachloroethane과 페놀(부피비 1:1)을 용매로 사용하고, 아세톤과 메탄올(부피비 2:1)을 비용매로 사용하여 혼합한 뒤, 얻어진 침전은 아세톤 속에서 8 시간씩 3회 reflux시켜 용매를 충분히 제거시킨 후 진공건조하여 사용하였다.

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

시료 5 ± 0.1 mg을 알루미늄 팬에 넣고 235℃에서 2분간 용융시킨 후 액체질소 속에서 급냉시켜 비결정성 시료를 만들어 Perkin-Elmer사의 DSC-4를 사용하여 20℃/min 속도로 승온시키면서 저온 결정화온도(T_{cc})를 측정하고 235℃에서 2분간 머문 뒤 20℃/min 속도로 강온시키면서 강온 결정화온도(T_{mc})를 측정하였다.

한편, 등온 결정화는 시료를 235℃에서 2분간 용융시킨 후 해당 결정화 온도까지 급냉시킨 후 일정 온도를 유지하면서 발생하는 결정화열을 측정하여 시간에 따른 결정화 정도의 변화를 관찰하였다¹⁰.

그리고 결정 가능한 부분 중 1/2이 결정화하

는데 필요한 시간 $t_{1/2}$ 은 t시간까지의 결정화열 ΔH_t 가 무한대 시간까지의 결정화열 ΔH^* 의 1/2이 되는 시간을 측정하여 구하였다.

또, 결정화 온도에 따른 용융점의 변화는 해당 온도에서 20분간 결정시킨 후 5℃/min로 승온시키면서 측정하였다.

밀도 측정 밀도는 compounding machine으로 혼합한 뒤 사출한⁵ 시편을 사용하여 Toyoseiki사의 Densimeter로 20℃에서 측정하였다.

결과 및 고찰

Crystallization half time($t_{1/2}$) 나이론-6와 EVOH의 혼합물에서 EVOH가 나이론-6의 결정화에 미치는 영향을 EVOH가 결정화하지 않는 EVOH의 용융점 이상에서 나이론-6를 등온 결정화시켜 그 거동의 변화로 부터 관찰하였다.

Fig. 1에 나이론-6와 EVOH와의 혼합물을 197℃에서 등온 결정화시킨 경우 EVOH의 함량 변화에 따른 나이론-6의 결정 가능한 부분 중 1/2이 결정화 하는데 걸리는 시간 $t_{1/2}$ 의 변화를 도식하였다.

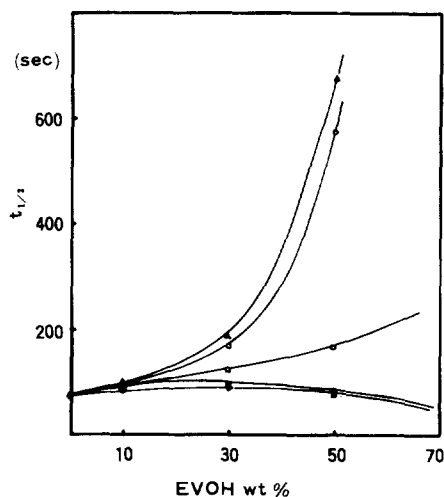


Fig. 1. Crystallization half time of Nylon-6/EVOH blends at 197℃ : (○) EVOH-71, (△) EVOH-62, (□) EVOH-33, (●) EVOH-18, (▲) PE.

Fig. 1에 의하면 EVOH-71, EVOH-62, EVOH-33과 나이론-6의 혼합물에서 나이론-6의 $t_{1/2}$ 은 EVOH의 함량이 증가함에 따라 증가하고 그 증가하는 정도가 EVOH-33, EVOH-71, EVOH-62의 순서로 크게 나타났는데, 이는 전번 보고서⁵에서 나이론-6의 용융점의 감소 정도로부터 확인한 상용성의 순서와 일치한다.

한편, EVOH-18, 폴리에틸렌의 나이론-6와의 혼합물에서는 나이론-6의 $t_{1/2}$ 이 EVOH의 함량이 증가함에 따라 조금 증가했다가 감소하는 경향을 보이고 있다.

고분자의 결정화에 관한 동역학 이론으로 부터 결정의 성장속도 상수(overall kinetic rate constant) k_n 는 다음식[식(1)]에 의하여 나타낼 수 있다^{7,12,16}.

$$\frac{1}{n} \log k_n = \log A_0 + \log v_2 - \frac{\Delta F^*}{2.3RT_c} - \frac{\Delta \phi^*}{2.3kT_c} \quad (1)$$

여기서 ΔF^* 는 혼합물 중의 고분자 쇄가 성장하고 있는 결정표면으로 확산 이동하는데 필요한 활성화 에너지이고 $\Delta \phi^*$ 는 임계크기(critical size)의 결정이 형성되는데 소요되는 활성화 에너지이며, v_2 는 결정화하는 고분자의 부피 분율이고 T_c 는 결정화 온도이다.

또, k , R 과 n 는 각각 Boltzmann상수, 기체상수, Avrami index이며, A_0 는 용융점 가까운 온도에서 결정화 할 경우 온도와 무관한 상수로 생각할 수 있다. 이 중 ΔF^* 는 보통 WLF time-temperature superposition principle로 부터 식(2)로 표현될 수 있다⁸.

여기서 T_g 는 유리전이온도(glass transition temperature)이다.

$$\Delta F^* = \frac{4120T_c}{51.6 + T_c - T_g} \quad (2)$$

한편, $\Delta \phi^*$ 는 상용성이 좋은 고분자 혼합물에서는 식(3)으로 표현할 수 있다³.

$$\Delta \phi^* = \frac{4b_0\sigma_n\sigma_eT_m}{\Delta H_2(T_m - T_c)} - \frac{2\sigma_nkT_mT_c}{b_0\Delta H_2(T_m - T_c)} \ln v_2 \quad (3)$$

여기서 σ_n 과 σ_e 는 각각 쇄와 평행, 수직방향의 결정 표면의 단위 면적당 자유에너지 이고, b_0 는 두 fold plane사이의 거리, 즉 결정의 두께이다. 또, ΔH_2 와 T_m 은 각각 결정 성분의 단위 부피당 용융열, 평형용융점이다. 식(1), (2), (3)으로 부터 T_m 이 감소하거나 T_c 가 증가할수록 $T_m - T_c$ 가 감소하여 $\Delta \phi^*$ 가 증가하여 결정핵이 형성되기 어렵고, $T_c - T_g$ 가 감소할수록 ΔF^* 가 증가하여 고분자쇄의 확산 이동이 어려워 결정화 속도가 늦어질 것임을 알 수 있다.

그런데 T_m 부근에서 결정화 할 경우는 고분자쇄가 확산 이동할 수 있는 충분한 에너지를 갖고 있는데 반해 과냉각 정도가 작아 결정핵의 형성이 어려우나, T_g 부근에서는 과냉각 정도가 크기 때문에 결정핵의 형성은 용이한데 비해 확산 이동이 어렵다.

따라서 T_m 부근에서 결정화 할 경우는 $\Delta \phi^*$ 의 변화가 전체 결정화 속도에 큰 영향을 주는데 반해 T_g 부근에서 결정화 할 경우는 ΔF^* 의 변화가 전체 결정화 속도에 큰 영향을 미치며, 식(2)와 식(3)으로 부터 T_g 부근에서의 결정화에는 T_g 의 변화가 결정화 속도에 큰 인자가 되는 반면 T_m 부근에서 결정화 할 경우는 T_m 의 변화가 큰 인자가 됨을 알 수 있다¹⁵.

Fig. 1에서 나이론-6의 T_m 부근인 197°C에서 등은 결정화할 경우 $t_{1/2}$ 이 증가하는 순서가 T_m 이 감소하는 순서와 일치하는 것은 T_m 이 크게 감소할수록 $T_m - T_c$ 가 감소하여 전체 결정화 속도를 좌우하는 $\Delta \phi^*$ 가 증가하여 결정핵이 형성되기 어려운 것이 한 원인으로 생각된다.

또 식(1)에서 v_2 값은 EVOH-62, EVOH-71과 나이론-6의 혼합물과 같이 좋은 상용성을 갖는 경우는⁵ 혼합물의 구성 조성과 거의 동일하게 변화하지만, EVOH-18, 폴리에틸렌과 나이론-6의 혼합물과 같이 상용성이 좋지 못한 경우는⁵ 혼합물의 조성과 무관하게 거의 1의 값을 갖는다.

따라서 Fig. 1에서 동일 EVOH함량의 경우 $t_{1/2}$ 이 증가하는 순서가 폴리에틸렌, EVOH-18,

EVOH-33, EVOH-71, EVOH-62의 순서로 나타나는 것은 T_m 의 감소가 큰, 즉 상용성이 좋은 EVOH일수록 희석효과가 커 나이론-6의 결정화 속도를 크게 감소시키기 때문으로 생각된다.

Fig. 2에 나이론-6와 EVOH-71 혼합물의 온도에 따른 $t_{1/2}$ 의 변화를 도시하였는데 결정화 온도가 증가할수록 $t_{1/2}$ 이 증가하는 경향을 보이고 있는데 결정화 온도가 증가함에 따라 T_m-T_c 가 감소하여 $\Delta\phi^*$ 가 증가하는 영향이 나타나기 때문이다.

또 Fig. 3에는 나이론-6와 EVOH-18 혼합물의 온도에 따른 $t_{1/2}$ 의 변화를 도시하였는데 결정화 온도가 증가할수록 $t_{1/2}$ 이 증가하는 경향이 나타나나 고온에서 그 증가 정도가 EVOH-18이 첨가된 경우 순수한 나이론-6보다 작게 나타나 고온에서는 오히려 순수한 나이론-6보다 $t_{1/2}$ 이 작게 나타남을 볼 수 있다.

나이론-6와 EVOH-62의 혼합물도 Fig. 2의 나이론-6와 EVOH-71의 혼합물과 같은 경향을 가졌으며, 나이론-6와 폴리에틸렌의 혼합

물은 Fig. 3의 나이론-6와 EVOH-18의 혼합물과 동일한 경향을 가졌다.

이러한 결과는 EVOH-62, EVOH-71과 같이 나이론-6와 상용성이 좋아 한개의 T_g 를 갖는 혼합물과⁵ EVOH-18, 폴리에틸렌과 같이 그 상용성이 좋지 않아 두 개의 T_g 를 갖는 혼합물에서⁵ 나이론-6의 결정화 거동이 다름을 나타내며 이를 다음의 결정화 동역학으로 부터 확인하였다.

결정화 동역학(Crystallization kinetics)

앞에서 관찰한 EVOH의 함량 및 결정화 온도 변화에 따른 $t_{1/2}$ 의 변화를 Avrami equation[식 (4)]를 이용하여 해석하였다⁹.

$$\log[-\ln(1-X_t)] = \log k_n + n \log t \quad (4)$$

여기서 n 는 Avrami index, k_n 는 성장속도 상수(overall kinetic rate constant), X_t 는 t 시간에서의 결정화 분율로 t 시간까지의 결정화열 ΔH_t 를 무한대 시간까지의 결정화열 ΔH^* 로 나누어 구하였다.

나이론-6와 EVOH 혼합물을 EVOH의 T_m 이 상에서 등온결정화하여 $\log[-\ln(1-X_t)]$ 를 $\log t$ 에 대해 도시한 결과 좋은 직선성을 얻을 수 있었으며 그 기울기와 교점으로 부터 n 과 k_n 를 구

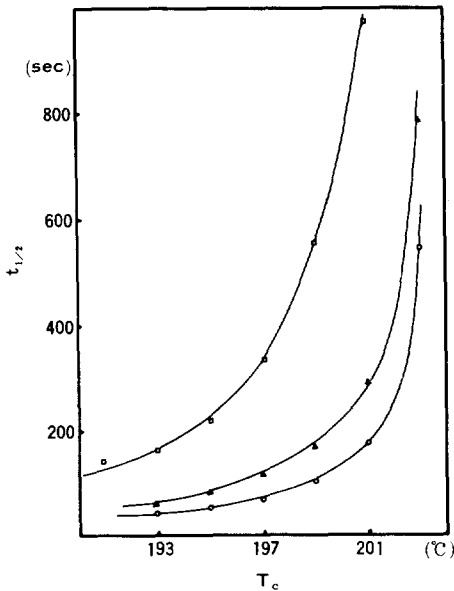


Fig. 2. The effect of crystallization temperature on crystallization half time for Nylon-6/EVOH-71 blends containing (□) 60, (△) 80, (○) 100 wt% Nylon-6.

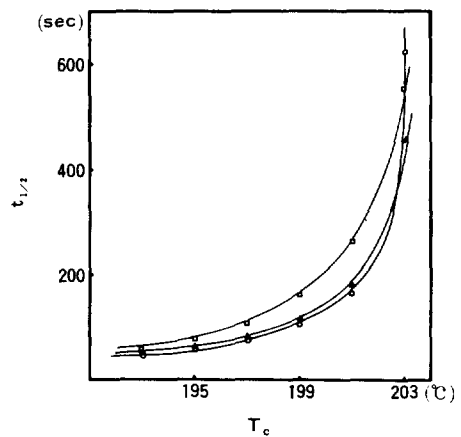


Fig. 3. The effect of crystallization temperature on crystallization half time for Nylon-6/EVOH-18 blends containing (△) 60, (□) 80, (○) 100 wt% Nylon-6.

Table 1. n and k_n Values of Nylon-6/EVOH Blends at 197°C

Sample	Composition (wt%)	n	k_n (sec $^{-n}$)
Nylon-6	100	3.39	2.98×10^{-7}
Nylon-6/EVOH-71	90 / 10	3.34	1.94×10^{-7}
Nylon-6/EVOH-71	70 / 30	3.19	5.27×10^{-8}
Nylon-6/EVOH-71	50 / 50	2.96	4.55×10^{-8}
Nylon-6/EVOH-62	90 / 10	3.33	1.51×10^{-7}
Nylon-6/EVOH-62	70 / 30	3.17	7.39×10^{-8}
Nylon-6/EVOH-62	50 / 50	2.71	1.50×10^{-8}
Nylon-6/EVOH-33	90 / 10	3.38	1.72×10^{-7}
Nylon-6/EVOH-33	70 / 30	3.27	8.92×10^{-8}
Nylon-6/EVOH-33	50 / 50	3.04	1.05×10^{-7}
Nylon-6/EVOH-18	90 / 10	3.42	1.44×10^{-7}
Nylon-6/EVOH-18	70 / 30	3.41	6.32×10^{-8}
Nylon-6/EVOH-18	50 / 50	3.21	2.00×10^{-7}
Nylon-6/PE	90 / 10	3.53	1.03×10^{-7}
Nylon-6/PE	70 / 30	3.52	7.04×10^{-8}
Nylon-6/PE	50 / 50	3.25	3.09×10^{-7}

하여 Table 1에 표시하였는데 EVOH-71, EVOH-62와 나이론-6의 혼합물의 경우 EVOH의 양이 증가함에 따라 n 가 크게 감소하고 있는데 비해 EVOH-18, 폴리에틸렌의 경우는 그 감소 정도가 작음을 볼 수 있다.

나이론-6와 EVOH-18, 폴리에틸렌과의 혼합물에서 n 값이 3.00~4.00 범위에 있고, Fig. 3에서 EVOH-18과 나이론-6의 혼합물에서 고온에서 $t_{1/2}$ 이 순수 나이론-6보다 작게 나타나는 현상으로 부터 폴리에틸렌, EVOH-18과 같이 나이론-6와 상용성이 좋지 못한 계의 경우 폴리에틸렌 혹은 EVOH-18이 나이론-6의 결정화에 기핵으로 작용하여 나이론-6의 결정화가 heterogeneous nucleation에 의하여 three dimension으로 진행됨을 보여 주며⁹, 이와 같은 기핵효과는 $\Delta\phi^*$ 가 큰 고온 영역에서 뚜렷하게 나타나는 것으로 생각된다.

이런 상용성이 좋지 못한 계에서의 기핵효과는 나이론-6와 EPM의 혼합물에서도 뚜렷하게 관찰 보고 되었다¹⁰.

한편, 나이론-6와 EVOH-71, EVOH-62의

혼합물에서는 n 값이 2.50~4.00 범위에 있고, Fig. 2에서 고온에서의 기핵효과를 관찰할 수 없으므로 EVOH-71, EVOH-62와 같이 상용성이 좋아 한개의 T_g 를 갖는 계의 경우는 homogeneous nucleation에 의해 결정화가 진행되며, EVOH의 양이 증가함에 따라 상용성이 좋은 EVOH가 나이론-6쇄의 이동을 방해하여 diffusion controlled growth로 전이되고 있음을 보여 준다⁹.

또, Table 1의 k_n 값의 변화로 부터 EVOH-71, EVOH-62와 같이 나이론-6와 상용성이 좋은 EVOH의 경우는 그 함량의 증가에 따라 나이론-6의 성장 속도상수를 크게 감소시키는데 반해, EVOH-18, 폴리에틸렌과 같이 나이론-6와 상용성이 떨어져 기핵효과를 가지는 EVOH의 첨가에 의해서는 나이론-6의 성장속도 상수의 감소가 작거나 오히려 증가함을 볼 수 있다.

표면 자유에너지(Surface free energy) 나이론-6와 EVOH혼합물에서 나이론-6 결정의 표면자유에너지 σ_e 와 결정 형성에 필요한 에너지 $\Delta\phi^*$ 를 구하여 결정화 속도에 미치는 $\Delta\phi^*$ 의 영향을 정량적으로 확인하였다.

상용성이 좋아 한개의 상을 형성하는 고분자 혼합물의 경우 $\Delta\phi^*$ 는 식(3)으로 표시할 수 있고, 상용성이 없는 경우는 엔트로피의 기여는 무시할 수 있으므로 $\Delta\phi^*$ 는 식(5)로 표시할 수 있다¹⁰.

$$\Delta\phi^* = \frac{4b_0\sigma_n\sigma_eT_m}{\Delta H_f(T_m - T_c)} \quad (5)$$

그러므로 상용성이 좋아 한개의 상을 형성하는 고분자 혼합물은 식(1), (2), (3)과 $\sigma_n = 0.1b_0\Delta H_f$ 관계식⁹으로 부터 식(6)을 만족하므로 식(6)의 좌변(f_1)을 $T_m/T_c(T_m - T_c)$ 에 대해 도식하면 직선을 얻을 수 있고 그 기울기로 부터 σ_e 를 구할 수 있다¹³.

한편, 상용성이 나빠 두개의 상을 형성하는 고분자 혼합물은 식(1), (2), (5)와 $\sigma_n = 0.1b_0\Delta H_f$ 관계식으로 부터 식(7)을 만족하므로 식(7)의 좌변(f_2)을 $T_m/T_c(T_m - T_c)$ 에 대해 도식하여 마

찬가지로 σ_e 를 구할 수 있다¹⁰.

$$\frac{1}{n} \log k_n - \log v_2 + \frac{4120}{2.3R(51.6 + T_c - T_g)} - \frac{0.2T_m \log v_2}{T_m - T_c} = \log A_0 - \left(\frac{0.4b_0^2 \sigma_e}{2.3k} \right) \times \frac{T_m}{T_c(T_m - T_c)} \quad (6)$$

$$\frac{1}{n} \log k_n + \frac{4120}{2.3R(51.6 + T_c - T_g)} = \log A_0 - \left(\frac{0.4b_0^2 \sigma_e}{2.3k} \right) \frac{T_m}{T_c(T_m - T_c)} \quad (7)$$

Fig. 4에 나이론-6와 EVOH-71 혼합물의 $T_m/T_c(T_m - T_c)$ 변화에 따른 f_1 의 변화를 도시하였는데 좋은 직선성을 가짐을 볼 수 있다.

이때, b_0 는 4.25×10^{-8} cm를 사용하였고¹¹, T_m 은 평형용융점으로 결정화 온도 T_c , 각 결정화 온도에서 결정된 시료의 용융점 T'_m 와 평형용융점 T_m 사이에는 식(8)이 만족되므로¹² Hoffman-Weeks plots¹⁰을 이용하여 이 평형용융점 T_m 을 구하였으며, Table 2에 그 값을 표기하였다.

$$T'_m = T_m \left(1 - \frac{1}{\gamma} \right) + \frac{T_c}{\gamma} \quad (8)$$

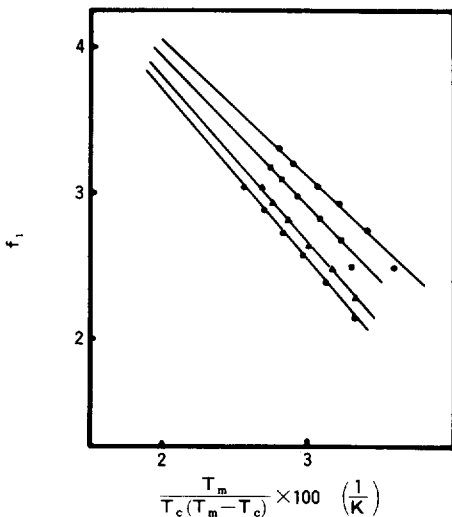


Fig. 4. Plots of f_1 against $\frac{T_m}{T_c(T_m - T_c)}$ for Nylon-6/EVOH-71 blends containing (●) 50, (□) 70, (△) 90, (○) 100 wt% Nylon-6.

여기서 γ 는 결정형태의 변화에 따른 상수 (morphological constant) 이다.

마찬가지로 EVOH-62의 혼합물에 대해 식(6)을 사용하고, 폴리에틸렌, EVOH-18의 나이론-6와의 혼합물에 대해서는 식(7)을 사용하여 σ_e 를 구하여 그 결과를 Fig. 5에 도시하였다.

이에 의하면 EVOH-71, EVOH-62의 나이론-6와의 혼합물에서는 EVOH의 함량이 증가함에 따라 σ_e 가 감소하는 경향을 보이고 있다.

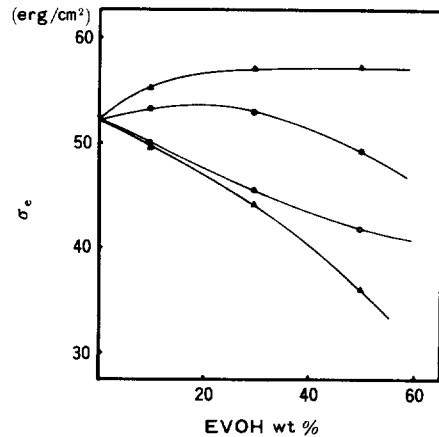


Fig. 5. Plots of σ_e against the weight% of EVOH: (○) EVOH-71, (△) EVOH-62, (●) EVOH-18, (▲) PE.

Table 2. Equilibrium Melting Temperature for Nylon-6/EVOH Blends

Sample	Composition(wt%)	$T_m(^{\circ}\text{C})$
Nylon-6	100	233
Nylon-6/EVOH-71	90 / 10	231
Nylon-6/EVOH-71	70 / 30	228
Nylon-6/EVOH-71	50 / 50	226
Nylon-6/EVOH-62	90 / 10	230
Nylon-6/EVOH-62	70 / 30	226
Nylon-6/EVOH-62	50 / 50	225
Nylon-6/EVOH-18	90 / 10	233
Nylon-6/EVOH-18	70 / 30	232
Nylon-6/EVOH-18	50 / 50	232
Nylon-6/PE	90 / 10	233
Nylon-6/PE	70 / 30	233
Nylon-6/PE	50 / 50	233

이와같이 상용성이 좋아 균일계를 형성하는 혼합물에서 σ_e 가 감소하는 것은 poly(ethylene oxide)/poly(methylmethacrylate) 계에서도 관찰 보고 되었는데 poly(ethyleneoxide)의 분자량이 감소하여 그 상용성이 클수록 크게 감소하였으며, 이러한 σ_e 의 감소는 결정 표면의 엔트로피의 증가로 설명되었다¹³.

또, EVOH-62와의 혼합물이 EVOH-71과의 혼합물보다 σ_e 가 크게 감소하는 것은 전번 보고서⁵에서 EVOH-62와 나이론-6와의 혼합물이 EVOH-71과의 혼합물보다 T_m 이 크게 감소하는 결과와 함께 EVOH-62가 EVOH-71보다 나이론-6와의 상용성이 큼에 기인하는 것으로 생각된다.

또한 EVOH-18, 폴리에틸렌의 나이론-6와의 혼합물에서는 σ_e 가 증가함을 볼 수 있는데 이와 같이 상용성이 좋지 않아 두개의 상을 형성하는 혼합물에서 σ_e 가 증가하는 것은 나이론-6와 EPM의 혼합물에서도 관찰 보고 되었다¹⁰.

EVOH-18의 경우 나이론-6와 약간의 상용성을 가지므로 다량 첨가시에 σ_e 가 감소하는 경향은 상용성에 의한 σ_e 의 감소가 다량 첨가시에 나타나는 것으로 생각된다.

EVOH-71, EVOH-62, EVOH-18, 폴리에틸렌의 나이론-6와의 혼합물에서 나이론-6의 결정형성에 필요한 $\Delta\phi^*$ 값을 상용성이 좋은 EVOH-71, EVOH-62의 나이론-6와의 혼합물은 식(3)을 사용하고, 상용성이 좋지 못한 EVOH-18, 폴리에틸렌의 나이론-6와의 혼합물은 식(5)를 사용하여 계산하여 Table 3에 표시하였다.

전체적으로 순수한 나이론-6에 비해 증가하는 경향을 보이고 있는데 EVOH-71, EVOH-62와 같은 상용성이 좋은계는 결정화에 따른 엔트로피의 감소가 그 중요 원인으로 생각되고 EVOH-18, 폴리에틸렌과 같은 상용성이 좋지 못한 계는 σ_e 의 증가가 그 중요 원인으로 생각된다.

강온 결정화(T_{mc}) 235°C에서 2분간 용융

Table 3. Free Energy of Formation of a Nucleus of Critical Size

Sample	Composition (wt %)	Crystallization Temperature(°C)	$\Delta\phi^*(\text{erg}\times 10^{13})$
Nylon-6	100	195	4.99
Nylon-6	100	197	5.26
Nylon-6/EVOH-71	90/10	195	5.00
Nylon-6/EVOH-71	90/10	197	5.28
Nylon-6/EVOH-71	70/30	195	5.14
Nylon-6/EVOH-71	70/30	197	5.44
Nylon-6/EVOH-71	50/50	195	5.57
Nylon-6/EVOH-71	50/50	197	5.91
Nylon-6/EVOH-62	70/30	195	5.22
Nylon-6/EVOH-62	70/30	197	5.53
Nylon-6/EVOH-62	50/50	195	5.30
Nylon-6/EVOH-62	50/50	197	5.65
Nylon-6/EVOH-18	90/10	195	5.13
Nylon-6/EVOH-18	90/10	197	5.41
Nylon-6/EVOH-18	70/30	195	5.15
Nylon-6/EVOH-18	70/30	197	5.45
Nylon-6/PE	90/10	195	5.04
Nylon-6/PE	90/10	197	5.40
Nylon-6/PE	70/30	195	5.19
Nylon-6/PE	70/30	197	5.57

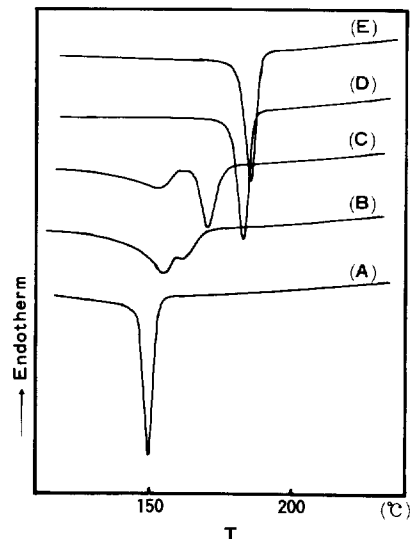


Fig. 6. DSC thermograms of Nylon-6/EVOH-62 blends containing (A) 0, (B) 30, (C) 50, (D) 90, (E) 100 wt % Nylon-6.

시킨 나이론-6와 EVOH-62의 혼합물을 20°C/min 속도로 강온시키면서 얻은 DSC thermo-

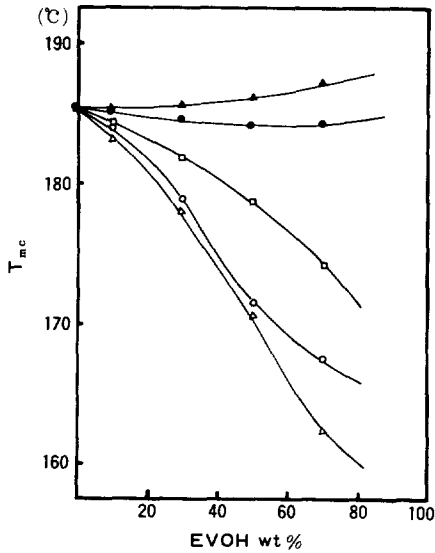


Fig. 7. Variation of T_{mc} of Nylon-6 in Nylon-6/EVOH blends : (○) EVOH-71, (△) EVOH-62, (□) EVOH-33, (●) EVOH-18, (▲) PE.

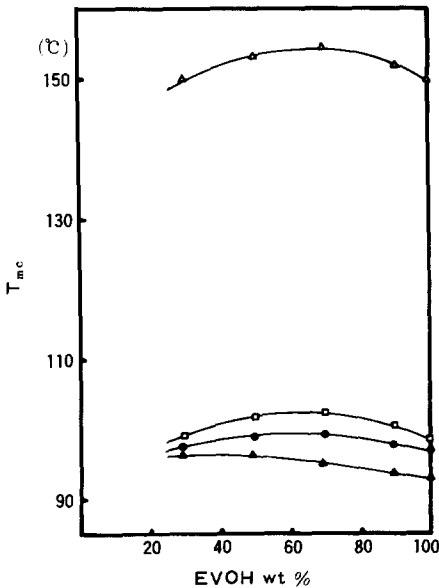


Fig. 8. Variation of T_{mc} of EVOH in Nylon-6/EVOH blends : (△) EVOH-62, (□) EVOH-33, (●) EVOH-18, (▲) PE.

gram을 Fig. 6에 도시하였다.

이에 의하면 혼합물에서 나이론-6의 T_{mc} 는 EVOH-62의 함량이 증가함에 따라 점차 감소하고 EVOH-62의 T_{mc} 는 나이론-6의 함량이 증가함에 따라 점차 증가하는 경향을 보이고 있다. 이와 같은 나이론-6의 T_{mc} 의 감소 현상은 앞 등온 결정화에서 얻은 결과와 같이 나이론-6의 결정화는 EVOH-62에 의해 크게 지연됨을 나타내며, EVOH-62의 T_{mc} 가 증가하는 것은 먼저 결정화한 나이론-6가 EVOH-62의 결정화에 기핵작용을 함을 나타낸다¹⁴.

Fig. 7에 나이론-6와 EVOH 혼합물에서 나이론-6의 T_{mc} 의 변화를 도시하였는데 EVOH-71, EVOH-62, EVOH-33의 나이론-6와의 혼합물에서는 나이론-6의 T_{mc} 가 감소하는 경향을 보이는 반면 폴리에틸렌의 나이론-6와의 혼합물에서는 나이론-6의 T_{mc} 가 오히려 증가하는 경향을 보이고 있다.

이와 같은 결과는 강온속도가 빠른 경우 EVOH-71, EVOH-62, EVOH-33은 나이론-6의 결정화를 지연시키는 반면 폴리에틸렌은 나이론-6의 결정화를 촉진시키고 있음을 보여 준다.

또, Fig. 8에 EVOH의 T_{mc} 의 변화를 도시하였는데 일반적으로 순수한 EVOH에 비해 나이론-6가 첨가된 경우 T_{mc} 가 증가되는 경향을 보이고 있으며 이러한 결과는 나이론-6의 기핵효과에 기인하는 것으로 생각된다.

저온 결정화(T_{cc}) 급냉시켜 비결정 상태로 만든 나이론-6와 EVOH-71의 혼합물을 20°C/min 속도로 승온시키면서 얻은 DSC thermogram을 Fig. 9에 표시하였는데 혼합물 중 EVOH-71의 양이 증가함에 따라 두 고분자가 동시에 결정화 하는 T_{cc} 가 감소하는 경향을 보이고 있다.

이러한 경향은 순수한 EVOH-71이 뚜렷한 T_{cc} 를 갖지 못할 만큼 결정화 속도가 느린 것을 고려해 볼 때 EVOH-71의 결정화 속도가 혼합물에서 나이론-6에 의해 크게 증가되고 있음을

보여 준다.

이러한 결과는 앞에서 기술한 바와 같이 저온 결정화에서는 ΔF^* , 즉 T_g 의 변화가 결정화 속

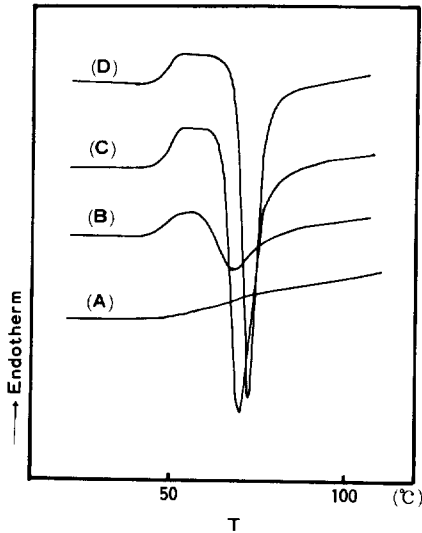


Fig. 9. DSC thermograms of Nylon-6/EVOH-71 blends containing (A) 0, (B) 50, (C) 70, (D) 100wt% Nylon-6.

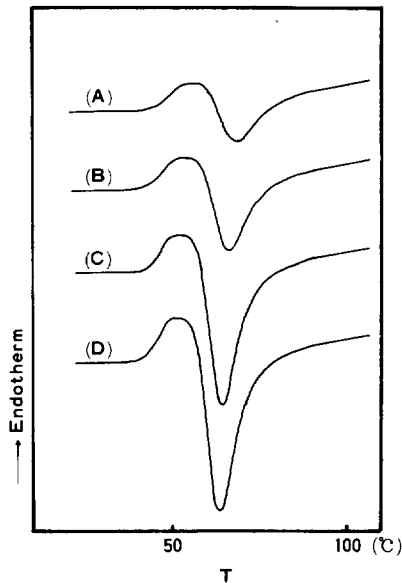


Fig. 10. DSC thermograms of Nylon-6/EVOH-71/EVOH-62 blends : (A) 50/40/10, (B) 50/30/20, (C) 50/20/30, (D) 50/10/40 wt% of each polymer.

도에 큰 영향을 미치므로 T_g 가 낮은 나이론-6 ($T_g: 47.5^\circ\text{C}$)⁵ 분자가 EVOH-71 ($T_g: 63.5^\circ\text{C}$)⁵ 분자쇄의 분산 이동을 용이하게 하기 때문으로 생각된다.

이와같이 EVOH의 결정화 속도가 나이론-6에 의해 증가되는 것은 EVOH와 나이론-6의 상용성이 좋고 구성 EVOH의 T_g 가 낮은 경우 크게 나타나는 것을 Fig. 10에서 볼 수 있다. 즉, 50wt% EVOH 중 나이론-6과 상용성이 좋고 T_g 가 낮은 EVOH-62 ($T_g: 54.5^\circ\text{C}$)의 함량이 증가하고 나이론-6과 상용성이 EVOH-62보다 못하고 T_g 가 높은 EVOH-71의 함량이 감소할수록 혼합물의 T_{cc} 가 감소하고 결정화 면적이 증대하고 있음을 Fig. 10에서 볼 수 있다.

밀도 EVOH-71, EVOH-62와 나이론-6의 혼합물을 사출하여 얻은 시편의 함량에 따른 밀도 변화를 Fig. 11에 도시하였는데 혼합물의 밀도는 각 구성 고분자의 거의 평균값에 해당함을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 나이론-6의 결정화가 EVOH에 의해 지연되는 효과와 EVOH의 결정화가 나이론-6에 의해 촉진되는 효과가 서로 상쇄되어 나타난 것으로 생각된다.

결론

나이론-6과 EVOH의 혼합물의 결정화 거동

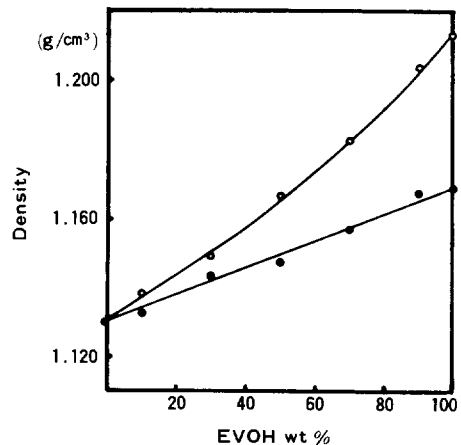


Fig. 11. Density of Nylon-6/EVOH blends at 20°C : (○) EVOH-71, (●) EVOH-62.

을 관찰한 결과,

(1) EVOH-71, EVOH-62의 나이론-6와의 혼합물에서 나이론-6의 결정화 속도는 EVOH의 양이 증가함에 따라 감소하였는데 이것은 좋은 상용성에 의한 T_m 의 감소와 혼합된 EVOH의 희석효과에 기인한다.

(2) EVOH-18, 폴리에틸렌과 같이 나이론-6와 상용성이 좋지 못한 EVOH와 나이론-6의 혼합물에서는 나이론-6의 결정화 속도가 지연되는 정도가 그다지 크지 않거나 오히려 결정화 속도가 증가하는 경향을 보였는데 이것은 EVOH의 기핵효과에 기인한다.

(3) EVOH-71, EVOH-62의 결정화 속도는 나이론-6가 첨가됨에 따라 증가하였는데 이는 나이론-6의 기핵효과와 T_g 의 감소에 기인한다.

참 고 문 헌

1. E. Martuscelli, *Polymer Engin. Sci.*, **24**, 563 (1984).
2. Z. Bartczak, A. Galeski, and E. Martuscelli, *Polymer Engin. Sci.*, **24**, 1155 (1984).
3. E. Martuscelli, C. Silvestre, and G. Abate, *Polymer*, **23**, 229 (1982).
4. C. J. Ong and F. P. Price, *J. Polymer Sci., Polymer Symp.*, **63**, 59 (1978).
5. T. O. Ahn and H. M. Jeong, *Polymer(Korea)*, **9**, 493 (1985).
6. A. Włochowicz and M. Eder, *Colloid and Polymer Sci.*, **261**, 621 (1983).
7. D. Turnbull and J. C. Fisher, *J. Chem. Phys.*, **17**, 71 (1949).
8. M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry, *J. Amer. Chem. Soc.*, **77**, 3701 (1955).
9. L. Mandelkern, *Crystallization of Polymer*, McGraw-Hill, 1964.
10. E. Martuscelli, F. Riva, C. Sellitti, and C. Silvestre, *Polymer*, **26**, 270 (1985).
11. V. P. Privalko, T. Tawai, and Yu. S. Lipatov, *Polymer J.*, **11**, 669 (1979).
12. J. D. Hoffmann, *SPE Trans.*, **4**, 315 (1964).
13. E. Martuscelli, M. Pracella, and W. P. Yue, *Polymer*, **25**, 1097 (1984).
14. A. Siegmann, *J. Appl. Polymer Sci.*, **27**, 1053 (1982).
15. W. Przygocki, *Acta Polymerica*, **33**, 729 (1982).
16. E. Martuscelli, M. Pracella, and L. Crispino, *Polymer*, **24**, 693 (1983).