

상용화된 EVOH/SMA 블렌드의 결정화 거동에 관한 연구

김 형 일 · 안 병 현 · 박 순 호

대림산업 대덕연구소 고분자연구실
(1993년 12월 6일 접수, 1994년 3월 29일 채택)

Study on the Crystallization Behavior of the Compatible EVOH/SMA Blends

Hyung-II Kim, Byung-Hyun Ahn, and Soon-Ho Park

Polymer Research Lab., Daeduk R&D Center, Daelim Industrial Co., Ltd.
P.O. Box 18, Daeduk Science Town, Taejon 305-345, Korea
(Received December 6, 1993, Accepted March 29, 1994)

요 약 : ethylene-vinyl alcohol(EVOH) 공중합체와 styrene-maleic anhydride(SMA) 공중합체를 포함하는 일련의 블렌드계에서 상용화 정도가 결정성 고분자 분산상의 결정화 거동에 미치는 영향을 조사하였다. 블렌드의 결정화거동과 morphology는 각각 시차열량분석기(DSC) 및 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 확인하였다. 상용화 정도에 따라 분산상의 결정화 중 일부분이 저온 영역으로 크게 이동하여 나타났다. 상용화 블렌드계에서 나타나는 이러한 결정화온도의 이동은 분산상의 homogeneous crystallization에 기인한 것이었다.

Abstract: A series of blends containing ethylene-vinyl alcohol(EVOH) and styrene-maleic anhydride(SMA) copolymers has been produced to study the effect of compatibilization on the crystallization behavior of the dispersed semicrystalline component. The crystallization behavior and the morphology of the blends have been characterized by differential scanning calorimetry(DSC) and scanning electron microscopy(SEM), respectively. Depending on the compatibilization, a part of crystallization of the dispersed phase took place with greater undercooling. Homogeneous crystallization was responsible for the shift of crystallization temperature for those compatibilized blends.

1. 서 론

새로운 물성을 갖는 고분자 재료를 제조하는 경제적인 방법의 하나로 기존의 여러 고분자 재료들을 적절히 선택하여 물리적으로 혼합하는 고분자 블렌드가 널리 적용되고 있고 또한 많은 발전을 이루고 있다. 최근에는 물성면에서 보다 기능화된 고성능 고분자 블렌드에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1]. 이

러한 기능성 고분자 블렌드의 제조에는 각 구성 성분 고분자들의 기능 특성뿐만 아니라 구성 성분간의 상호 작용을 유발할 수 있는 관능기의 도입이 매우 중요한 인자가 된다[2].

기체 및 탄화수소 투과 차단성이 우수한 ethylene-vinyl alcohol copolymer(EVOH)가 식품포장용 등으로 용도가 빠르게 확산되고 있고[3], 자동차 및 전기 전자 분야에 내열성이 우수한 styrene-maleic anhy-

dride copolymer(SMA)가 적용되고 있다[4]. SMA는 주쇄에 포함된 maleic anhydride(MAH)의 높은 극성 및 반응성에 의해 여러 용도의 블렌드 적용에 적합하여 많은 연구가 이루어지고 있다[5-9]. 블렌드의 물성은 상용성, 혼련가공 과정, 결정화 등에 따른 고분자 morphology의 변화와 깊은 관계가 있다. 특히 EVOH와 같은 결정성 고분자를 포함하는 블렌드의 경우 결정화 거동에 따라 고분자용 용체의 고화 냉각 과정이 영향을 받고 결과적으로 물성에 많은 영향을 미치게 된다.

블렌드 상태에서의 결정화 거동은 구성 성분의 단일계 상태에서의와 매우 다르다. 특히 결정성 고분자의 domain이 연속상 matrix내에 미세하게 분산된 계의 경우, 계내의 기핵활성이 있는 heterogeneity의 숫자가 분산 domain의 숫자보다 작게 되는 한계점에 도달하고 따라서 다른 형태의 기핵작용에 의해 heterogeneous nucleation이 진행되든지 또는 homogeneous nucleation이 진행될 때까지 기핵작용이 지연될 수 있다. 즉 분산상의 결정화가 원래의 결정화 온도보다 낮은 온도에서 진행되는 fractionated crystallization이 나타날 수 있다[10-13].

상용화에 의해 domain이 matrix내에 미세하게 분산된 블렌드의 경우 상업적으로 매우 활용도가 크다. 하지만 이러한 블렌드에서 상용화의 영향에 따른 결정화 거동의 변화에 대해서는 상호 연관성 및 원인에 대한 이해가 매우 미흡한 실정이다. 본 연구에서는 차단능성이 우수한 EVOH를 domain으로 하고 EVOH의 수산기와의 상호작용에 따른 상용화 효과가 기대되는 SMA를 상용화제 또는 matrix로 하는 블렌드계에서 상용화 정도에 따른 분산상의 결정화 거동변화와 그 원인에 대해 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 재료

EVOH와 polystyrene(PS)은 상업적 grade를 사용하였다. EVOH와의 상용성을 향상시키기 위해 사용한 SMA는 다음과 같이 합성하여 사용하였다. styrene(Aldrich, 99%)은 중합억제제 제거 column을 통과시켜 정제하였고, 용매인 dioxane(Polyscience, 99.9%)은 molecular sieve 3Å가 충전된 column을 통과시켜 정제하였으며, BPO(Fluka)는 상온에서 2일간 진공건조 후 사용하였고 MAH(Aldrich, 99%)

는 그대로 사용하였다. SMA는 일반적으로 알려진 방법에 따라[14] autoclave 반응기에 dioxane과 styrene을 넣고 질소 분위기로 치환한 후 100°C, 2기압 하에서 MAH용액과 BPO용액을 10시간 동안 적가하고 4시간 후반응하여 제조하였다. 사용한 단량체의 몰%는 styrene/MAH가 93.7/6.3이었고, BPO는 단량체 1몰당 2.1×10^{-4} 몰 사용하였다. 반응혼합물 중 단량체/용매의 중량%는 21/79였다. 반응 후 중합용액을 과량의 ethyl alcohol에 침전 여과시켜 SMA를 분리한 후 130°C의 진공오븐에서 24시간 동안 건조하였다. 이때 수율은 약 65%였다. 합성된 SMA의 MAH 함량은 적정법에 의해 측정하였다. 먼저 SMA를 N, N-dimethylformamide에 완전히 용해시킨 후 aniline을 첨가하여 anilide를 형성시킨다. 그 다음 thymol blue를 지시약으로 사용하여 0.1N NaOH alcoholic solution으로 적정하였다. 실험에 사용한 각 재료들의 특성을 Table 1에 제시하였다.

2.2. Blending

EVOH와 SMA는 블렌드 제조에 사용하기 전 70°C 진공오븐에서 충분히 건조한 후 사용하였다. EVOH와 PS 및 SMA의 블렌드는 Brabender Mixer W50E를 사용하여 210°C, 100rpm에서 5분간 혼련하여 제조하였다.

2.3. 결정화 거동 관찰

블렌드의 열적 거동은 Perkin Elmer DSC 7을 사용하여 측정하였다. 각 블렌드 시편은 열이력을 없애기 위해 DSC내에서 질소 분위기하에 210°C, 5분간 가열한 후 10°C/min의 속도로 냉각하면서 결정화 온도 및 결정화열을 측정하였고, 이후 같은 속도로 승온하면서 2차 가열과정에서 결정용융온도 및 결정용융열을 측정하였다.

Table 1. Characteristics of the Materials Used

Component	Density (g/cm ³)	Mw	Mn	Comonomer content (mol%)	Source
EVOH	1.21	-	-	28 ^a	Nippon Gohsei Soarnol D2908
SMA	-	155,000	63,000	9.7 ^b	-
PS	-	434,000	194,000	-	Hannam GP-125

^a Ethylene content ^b MAH content

2. 4. Morphology 관찰

블렌드의 morphology를 관찰하기 위해 시료를 액체질소내에서 파단시키고 ion sputter로 파단면에 약 300Å 두께의 금을 코팅한 후, 가속전압 20KV로 주사전자현미경 관찰을 하였다. 기기는 Cambridge Stereoscan 240SEM을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 비등온 결정화 거동

EVOH 및 EVOH/SMA/PS 블렌드에 대한 결정화 거동의 DSC결과를 Fig. 1에 제시하였다. 그림상의 블렌드 조성은 중량 %를 나타낸다. 결정화 peak의 정점을 측정한 결정화 온도는 EVOH 단성분계의 경우 169°C였다. EVOH가 20wt% 포함된 블렌드의 경우, 상용성이 없는 EVOH/PS 블렌드에서는 분산상 EVOH의 결정화 온도가 EVOH 단성분계의 경우와 마찬가지로 169°C에 나타났다. 하지만 SMA가 첨가되어 상용성이 증가된 블렌드에서는 166~168°C 범

위에 EVOH의 결정화가 관찰됨과 동시에 122~124°C 범위에 또하나의 결정화가 진행되는 것이 확인되었다. 그리고 이렇게 저온 영역으로 이동되어 나타나는 결정화 거동은 상용화 정도가 증가할수록 현저해지는 경향을 보였다. EVOH와 SMA간의 상호작용에 의한 상용화 정도를 더욱 증가시킨 경우와 비교하기 위해 EVOH/SMA(5/95 by wt) 블렌드의 결정화 거동을 조사하였다. 이 경우 166~168°C 범위에서 나타나던 EVOH의 결정화가 매우 약하게 나타나고 122°C에서 대부분의 결정화가 진행되는 것이 관찰되었다. 즉 블렌드계 내의 상용화가 향상될수록 분산상 EVOH의 결정화가 저온 영역으로 이동하는 경향이 뚜렷해졌다.

Fig. 2에 이러한 블렌드의 결정용융거동을 제시하였다. EVOH 단성분계와 비상용성 EVOH/PS 블렌드에서는 EVOH의 결정용융온도(Tm)가 188°C였고, 상용화 블렌드계에서는 184~186°C 범위에서 EVOH의 Tm이 관찰되었다. 상용화 블렌드의 경우 결정용융 peak가 broad한 경향을 보였지만, 결정화 거동의 상이함에 비해 결정용융거동은 매우 유사함을 알 수 있었다. 즉 EVOH/SMA/PS 상용화 블렌드의

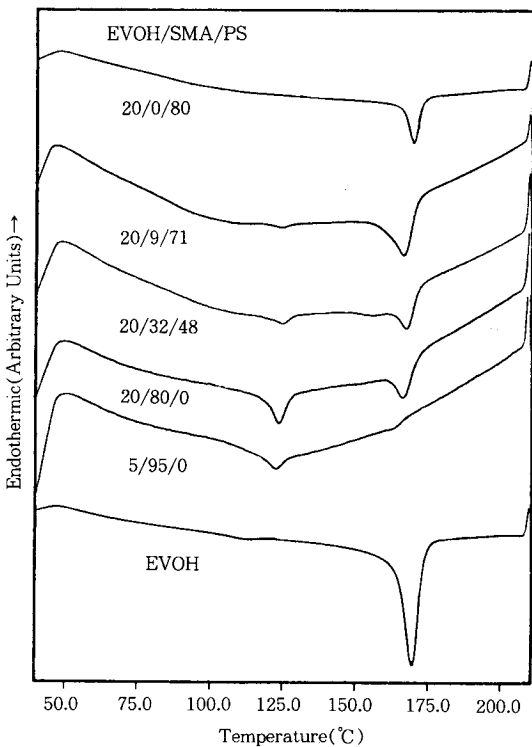


Fig. 1. Crystallization thermograms of EVOH and EVOH/SMA/PS blends.

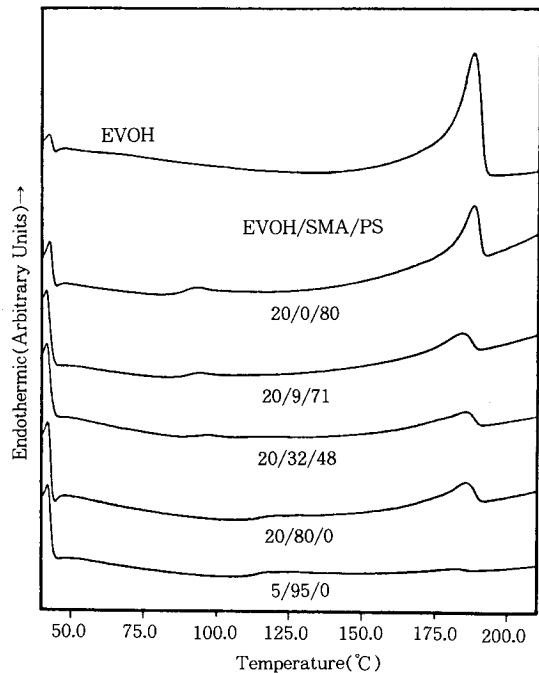
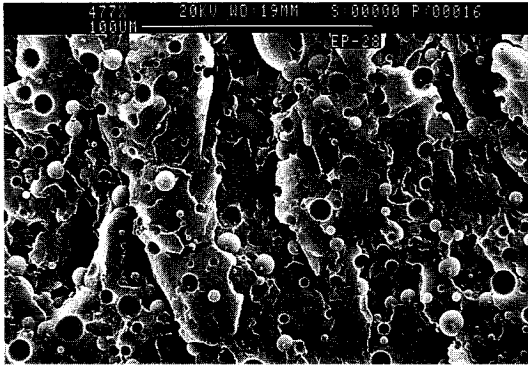


Fig. 2. Crystal melting thermograms of EVOH and EVOH/SMA/PS blends.

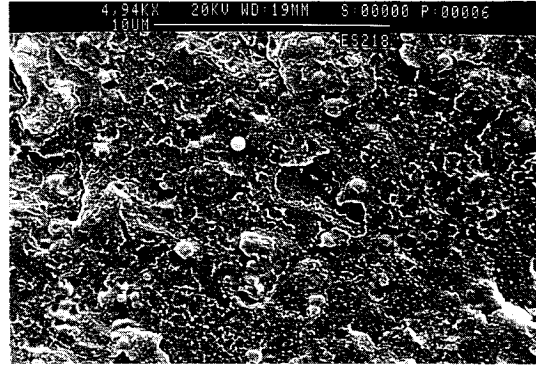
경우 서론에서 언급한 fractionated crystallization의 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 본 연구에 사용된 상용화된 비혼화성 블렌드의 경우와 비교하면 혼화성(miscible) 블렌드의 경우는 결정화 거동이 여러 factor에 의해 영향을 받고 결정화 속도도 조건에 따라 증가 또는 감소할 수 있다. 그리고 일반적으로 혼화성 블렌드에서의 결정용융온도는 단일 성분계의 경우보다 낮게 나타나는데 이러한 융점강하로 블렌드 구성성분간의 상호작용 정도를 추정할 수 있다[15].

Fig. 3에 EVOH/SMA/PS 블렌드 파단면의 SEM 사진을 제시하였다. 비상용성 EVOH/PS 블렌드의 경우 분산상 EVOH의 입자크기가 $10\mu\text{m}$ 정도로 상당히 크며 계면이 상당히 매끈하여 계면 접착력이 매우 작음을 알 수 있다. 반면 SMA의 첨가로 상용성이 향상된 EVOH/SMA/PS 블렌드의 경우는 분

산상의 입자크기가 $1\mu\text{m}$ 이하로 급속히 감소하고 계면 접착력도 상당히 커서 파단시 분산상 입자의 박리가 매우 어렵고 따라서 계면도 상당히 거칠게 나타났다. EVOH의 hydroxyl group과 SMA의 anhydride group 사이의 상호작용은 Scheme에 나타난 바와 같이 관능기 사이의 수소결합적 작용뿐만 아니라 조건에 따라서는 반응에 의해 화학결합까지 가능하다. Bonner 등[16]의 연구 결과에 의하면 반응압출방법으로 EVOH와 SMA의 블렌드를 제조할 경우 60wt% EVOH를 포함하는 블렌드에 있어서 관능기 사이의 화학결합에 의한 ester기의 형성이 최고에 달했고 EVOH의 양이 작아질수록 화학결합의 양은 크게 감소하였다. 본 연구에 사용한 EVOH/SMA 블렌드의 경우는 EVOH의 양이 20wt% 이하의 것으로서, 이러한 블렌드계에서는 주로 구성성분간의 물리



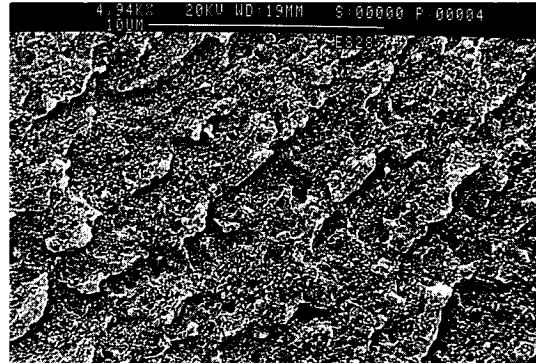
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 3. Scanning electron micrographs of blends:

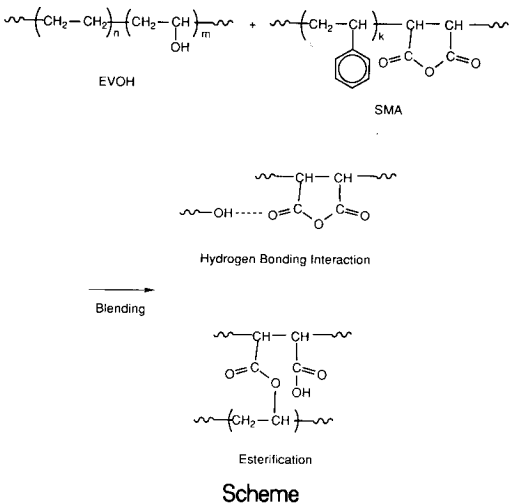
- (a) EVOH/PS(20/80)($\times 477$) (b) EVOH/SMA/PS(20/9/71)($\times 4,940$)
 (c) EVOH/SMA/PS(20/32/48)($\times 4,750$) (d) EVOH/SMA(20/80)($\times 4,940$)

적 상호작용이 상용화에 기여한 것으로 여겨진다.

저온으로 이동된 EVOH의 결정화 peak가 정말로 EVOH의 결정거동에 기인한 것인지 아니면 실험상의 artifact에 의한 것인지를 확인하기 위해 다음과 같은 DSC 실험을 하였다. 블렌드를 DSC 내에서 210°C, 5분간 유지하여 열이력을 모두 없애고, 10°C/min의 속도로 EVOH 단일성분계의 결정화가 이루어졌던 온도 부근(150°C)까지만 냉각하여 저온 영역의 결정화를 유발하지 않은 상태에서 곧바로 같은 속도로 승온하여 냉각 cycle 중 형성되었던 EVOH결정의 용융거동을 조사하였다. 이 결과를 Fig. 4에 제시하였다. 강온과정에서 저온영역의 EVOH 결정화가 형성되지 않았을 경우, 재가열 cycle 중 EVOH 결정용융열이 30.1(J/g)으로서 고온, 저온 두 종류의 결정화가 모두 형성된 경우의 EVOH 결정용융열 51.1(J/g)에 비해 상당히 작음을 알 수 있다. 즉 상용화에 의해 분산상 EVOH중 일부분의 결정화가 저온으로 이동되어 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 상용화 정도가 커짐에 따라 분산상의 입자크기가 작아져 결과적으로 분산상의 숫자가 커지게 되고, 따라서 EVOH 단성분계에서 기핵작용하던 heterogeneity의 역할이 한계점에 도달하고 일부분의 EVOH에서 homogeneous nucleation이 진행될 때까지 기핵작용이 지연되어 결과적으로 낮은 온도로 이동된 곳에서 결정화가 진행된다고 여겨진다[10].

3. 2. Annealing

EVOH/SMA(20/80 by wt)블렌드의 경우, 비등



온 결정화과정에서 나타나는 저온영역의 결정화가 heterogeneous nucleation에 의해 형성된 고온 영역의 결정에 의해서도 기핵될 수 있는지를 확인하기 위해 다음과 같은 annealing 실험을 하였다. 블렌드를 DSC 내에서 210°C, 5분간 유지하여 열이력을 모두 없애고 10°C/min의 속도로 annealing온도까지 냉각한 후 그 온도에서 200분 annealing하고 10°C/min의 속도로 승온하여 EVOH의 결정성장 여부를 조사하였다. annealing온도는 비등온결정화실험 결과 고온영역의 결정화는 진행되고 저온으로 이동된 결정화는 진행되지 않는 130~150°C 범위를 선택하였다. 이 결과를 Fig. 5에 제시하였다. annealing 온도가 140~150°C 범위에서는 annealing 후 결정용융열이 고온영역 peak만의 결정용융열 30.1(J/g)과 큰 차이가 없었다. 즉 heterogeneous nucleation에 의해 형성된 EVOH결정에 의해서는 기핵효과가 거의 유발되지 않는다는 것을 알 수 있다. 반면 저온영역의 결정화온도와 매우 근접한 130°C에서 annealing한 경우는 annealing 후 결정용융열이 고온, 저온 두 종류의 결정화가 모두 형성된 경우의 결정화열 51.1(J/g)과 거의 비슷하다. 즉 annealing에 의해 EVOH의 homogeneous crystallization이 충분히 진행될 수 있었

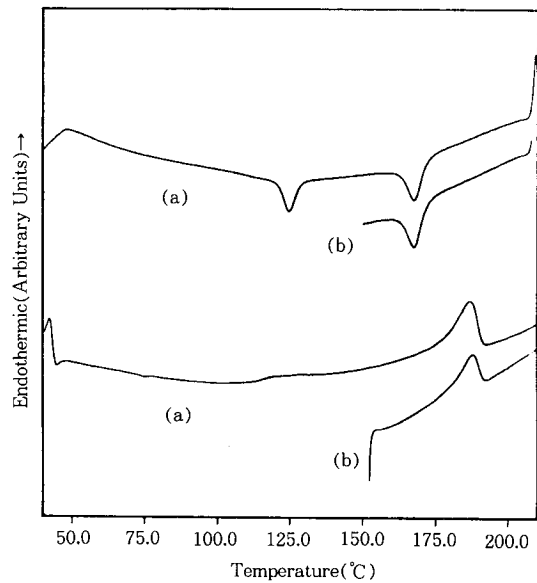


Fig. 4. Crystallization and melting thermograms of EVOH/SMA(20/80) blend : (a) 210°C- 40°C- 210°C cycle (b) 210°C- 150°C- 210°C cycle.

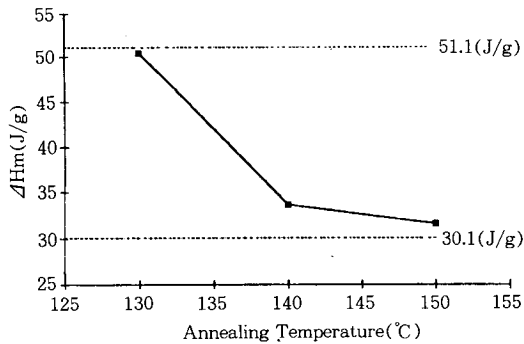


Fig. 5. Heat of melting of EVOH versus annealing temperature for EVOH/SMA (20/80) blend.

기 때문이라고 여겨진다.

4. 결 론

EVOH/PS 이성분계 블렌드에서는 비혼화성으로 인해 분산상의 입자크기가 충분히 크고, 따라서 계내의 heterogeneity에 의한 기핵작용이 활발하여 fractionated crystallization 거동이 관찰되지 않았다. 하지만 SMA를 첨가하여 상용성을 향상시킨 블렌드의 경우는 상용화 효과가 커짐에 따라 분산상 EVOH의 입자 크기가 현저히 감소하고 비등온 결정화 과정에서 일부분의 EVOH 결정화가 저온영역으로 크게 이동하였다. 이렇게 저온영역으로 이동된 EVOH의 결정화는 homogeneous crystallization에 기인한 결과로 보여진다. 이와 같이 결정성 고분자를 분산상으로 하는 블렌드에서 상용화 정도가 fractionated crystallization 거동에 많은 영향을 미치는 것을 알 수 있었다. 이러한 상용화 블렌드의 결정화 거동은 블렌드 구성성분간의 계면현상에 대해 많은 연구결과가 나오면 보다 정확히 예측할 수 있을 것으로 사료된다.

참고문헌

1. “高性能ポリマーアロイ”, 高分子學會編, 丸善, 東京, 1991.
2. “Reactive Extrusion : Principles and Practice”, ed. M. Xanthos, Hanser, Munich(1992).
3. A. L. Blackwell, “High Performance Polymers : Their Origin and Development”, eds. R. B. Seymour and G. S. Kirshenbaum, pp 425-436, Elsevier, Amsterdam(1986).
4. S. M. Hartig and M. Sheerhoorn, *ANTEC* 92, 687(1992).
5. O. L. Stafford and J. J. Adams, U. S. Patent 3, 642, 949(1972).
6. J. H. Kim, H. Keskkula, and D. R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, **40**, 183(1990).
7. J. H. Kim, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **27**, 223(1989).
8. G. R. Brannock, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *J. Polym. Sci., Polym., Phys. Ed.*, **29**, 413(1991).
9. M. E. Fowler, J. W. Barlow, and D. R. Paul, *Polymer*, **28**, 1177(1987).
10. H. Frensch and B. J. Jungnickel, *Plast. Rubber Comp. Process. Appl.*, **16**, 5(1991).
11. H. Frensch, P. Harnischfeger, and B. J. Jungnickel, “Multiphase Polymers : Blends and Ionomers”, eds. L. A. Utracki and R. A. Weiss, pp. 101-125, ACS, Washington D. C.(1989).
12. H. Frensch and B. J. Jungnickel, *Coll. Polym. Sci.*, **267**, 16(1989).
13. O. T. Ikkala, R. M. Holsti-Miettinen, and J. Seppala, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 1165(1993).
14. B. C. Trivedi and B. M. Culbertson, “Maleic Anhydride”, Chapt. 9, Plenum Press, New York (1982).
15. L. A. Utracki, “Polymer Alloys and Blends”, pp. 57-63, Hanser, Munich(1989).
16. P. S. Hope, J. G. Bonner, and J. Curry, “IUPAC International Symposium on Macromolecules, 7-10 July”, Prague(1992).