

# EVOH에 대하여

## 목 차

- 5-2. 다른 상대습도하에서 산소가스 투과
- 6. 가스 투과성에 대한 열처리 및 연신의 효과
- 7. 이산화탄소 가스 투과성
- 8. 수증기 투과성
- 9. 다른 가스의 투과성
- 10. 다층 필름과 시트에서 EVOH의 가스 투과율
- 11. EVOH의 제조 공정

### 5-2. 다른 상대습도하에서 산소가스 투과

EVOH는 -OH그룹으로 인하여 친수성 폴리머이기 때문에 가스투과는 상대습도에 따라 영향을 받는다. EVOH의 결정체특성은 상당한정도까지 흡수된 물에 의해 가스투과가 감소하여 무정형 부분도 흡수된 물에 의해 영향을 받는다.

[그림 17]은 전형적인 EVOH 상품등급의 산소가스투과에 대한 상대습도 효과를 나타내었다.

산소가스투과는 고상대습도에서 증가하여 증가한 양은 32%에틸렌

함량과 비교해서 44%, 에틸렌 함량에서 더 적다.

EVOH의 수분의존현상은 무정형 부분에 물의 흡수로 인하여 가스의 확산계수가 증가하기 때문이다. [그림 18]은 20℃에서 EVOH의 수증기 등온흡수를 나타낸다. [그림 19]는 20℃에서 EVOH의 산소가스투과와 수분흡수관계를 보여준다.

산소가스투과와 2wt% 위의 재증가 사이의 관계는 거의 직선관계이며 2wt% 미만의 수분재증가 상태가 산소가스투과에 미치는 영향은 아주 작다. 이러한 현상은 상대

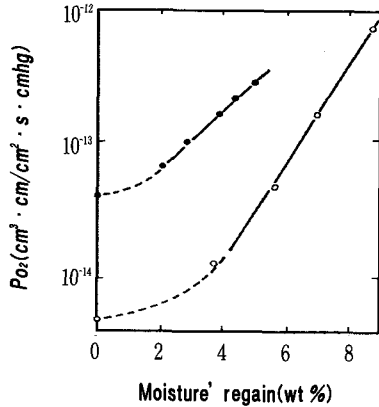
[표 10] 25℃에서 예측된 가스투과율

Resin	$\pi$ - Value	N <sub>2</sub>	Permeability Coefficient (cm <sup>3</sup> mil/100in <sup>2</sup> 24h atm)	
			O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
EVAL-F	122	0.002	0.009	0.03
Nylon-6	80	0.26	1.1	3.8
PET	68	1.1	4.0	16.00
PVDC	87	0.12	0.45	1.7
PAN	109	0.009	0.038	0.14

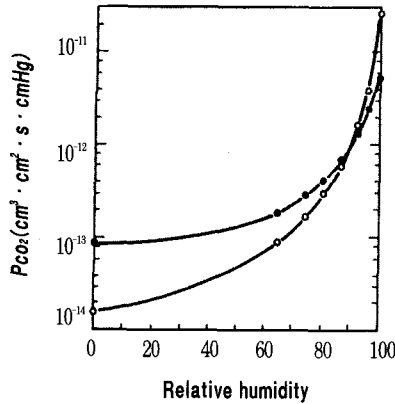
지난 오에 이어집니다.

EVOH에 대하여

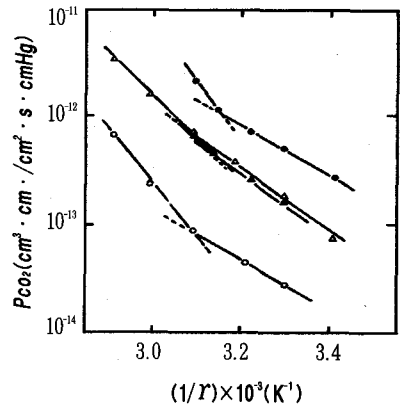
(그림 19) 20°C에서 EVOH의 산소가스투과와 수분흡수 관계



(그림 20) 20°C에서 EVOH의 이산화탄소 투과율과 상대습도의 상호관계



(그림 21) 이상습도 0%와 100%에서 온도의 역수에 대한 EVOH의 이산화탄소 투과율



(표 11) 20°C에서 EVOH의 산소투과도에 대한 열처리 및 연신의 효과

Conditions of heat treatment and orientation	P <sub>O2</sub> (cm <sup>3</sup> 20 $\mu$ m/m <sup>2</sup> 24 h atm)			
	F-type		E-type	
	Dry <sup>a</sup>	Wet <sup>b</sup>	Dry <sup>a</sup>	Wet <sup>b</sup>
No heat treatment	0.16	52	1.5	1.5
Heat treated at 110°C	0.15	43	-	-
Heat treated at 140°C	0.13	14	1.5	8
Uniaxially oriented				
Non-heat treatment	0.15	41	-	-
Heat treated	0.12	5	1.2	4
Biaxially oriented				
Non-heat treatment	0.15	40	-	-
Heat treated	0.12	3	1.2	3
Commercial EVAL film	0.13	21	1.3	9

a : 0% relative humidity.      b : 100% relative humidity.      c : Unoriented.

(표 12) EVOH(32mol%에틸렌)의 대한 열처리 및 연신의 효과 결정성과 수분재증대

Conditions of heat treatment and orientation	Density at 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	Degree of crystallinity <sup>a</sup> (%)	Moisture regain at 20°C (%)
Non-heat treatment	1.174	27	15.4
Heat treated at 110°C	1.182	46	10.5
Heat treated at 140°C	1.187	36	8.8
Uniaxially oriented			
Non-heat treated	1.178	36	11.1
Heat treated	1.189	63	6.8
Biaxially oriented			
Non-heat treated	1.178	36	10.8
Heat treated	1.192	70	6.5
Commercial EVAL film <sup>b</sup>	1.185	53	9.1

a : Calculated from the densities of amorphous part and crystalline part to be 1.163 and 1.206, respectively.  
b : Unoriented.

습도가 30~40% 미만일 때 공중합체내의 흡수된 물이 수소결합을 파괴시키지 않고 덩어리 형태를 취하는 사실과 관련이 있으며 높은 상대습도에서는 흡수된 물이 수소결합을 파괴시켜 무정형 부분이 물같은 용액 상태로 만들기 때문이다.

따라서 산소가스투과에 대한 물흡수의 영향을 최소화 하기 위하여 가능한 한 무정형 부분이 결정화될 수 있도록 최대한 노력해야겠으며 이러한 논의는 다음 단락에서 설명하겠다.

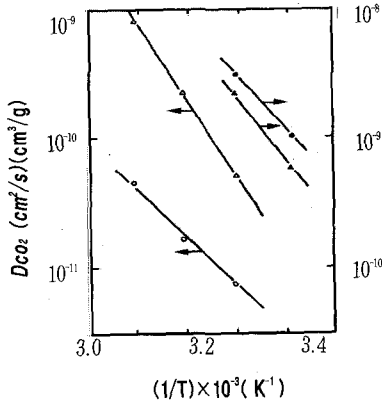
## 6. 가스 투과성에 대한 열처리 및 연신의 효과

EVOH는 결정성의 특성을 갖고 있기 때문에 열처리 조건에 따라 특성이 달라질 수 있다. 산소가스 투과에 대한 열처리 및 연신의 효과를 (표 11)에 나타냈다.

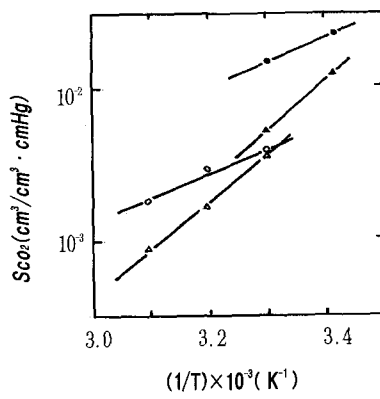
열처리한 EVOH의 산소가스투과도는 상대습도 0%에서 약간 감소하지만 상대습도 100%에서는 현저하게 감소한다.

단축이나 이축연신 후에 열처리

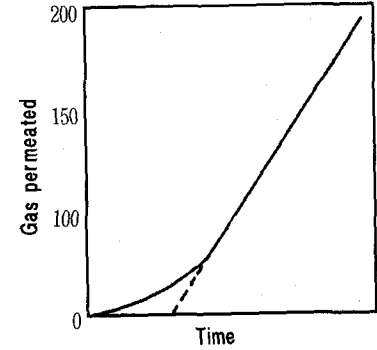
(그림 22) EVOH의 이산화탄소 확산계수와 온도역수 사이의 상호관계



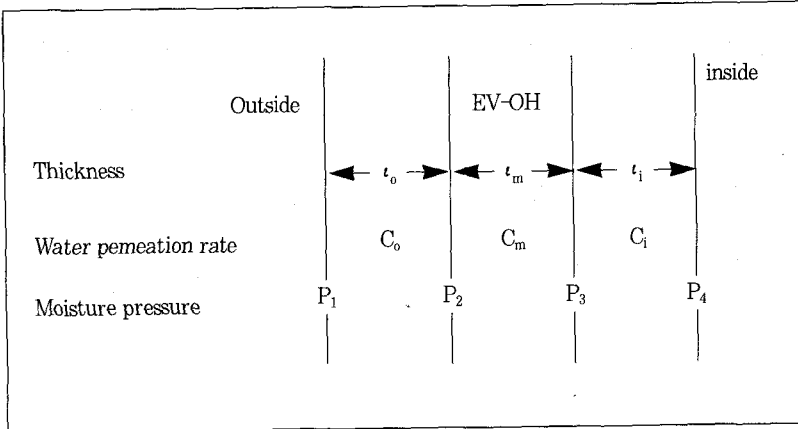
(그림 23) EVOH의 이산화탄소 용해성과 온도역수 사이의 상호관계



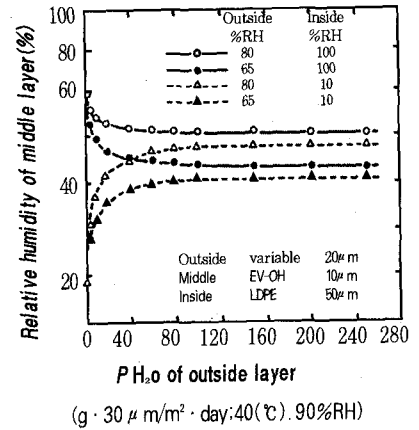
(그림 24) 가스투과의 과정도표



(그림 25) 다층필름의 샌드위치 구조 모델



(그림 26) 다층필름이 샌드위치 구조일때 중간층의 상대습도



(표 13) 상업용 필름과 용기의 이산화탄소가스 투과도

Commercial film or bottle	Pco <sup>2</sup> (cm <sup>3</sup> 20 µm <sup>2</sup> 24h atm)	
	At 30°C, 0% relative humidity	At 20°C, 100% relative humidity
EVAL-F	0.94	850
EVAL-E	6.5	230
PVDC	6.3	6.0
BAREX*	32	73
Oriented Nylon-6	170	1000
Nylon-6	200	2600
PET film	450	340
PET	600	460
Oriented polypropylene	7000	-
polypropylene	13000	-
LDPE	14000	-

a : Bottle - all others are films.

결과에 따라 산소가스 투과도가 90% 정도 감소현상을 보여 열처리로 가스 차단성에 상당한 개선효과를 나타낼 수 있다.

이러한 개선효과는 저에틸렌 함량의 공중합체에서 더 큰 효과를 볼 수 있다. 수분의 재증대와 밀도의 정도에 따른 결정도 변화를 [표 12]에 나타냈다.

열처리 효과는 분명히 결정성을 높여주고 수분의 재증대를 낮게 해준다. 가장 높은 결정도와 가장 낮은 수분재증대는 이축연신 후 열처리한 결과에서 나타난다.

[표 14] EVOH에 있어 이산화탄소기스의 투과, 확산 용해의 활성화에너지

Ethylene-vinyl alcohol copolymer	At 0% relative humidity (kcal/mol)			At 100% relative humidity (kcal/mol)			At 100% relative humidity (kcal/mol)		
	>50℃			<50℃			<50℃		
	$\Delta E_p$	$\Delta E_r$	$\Delta E_s$	$\Delta E_p$	$\Delta E_r$	$\Delta E_s$	$\Delta E_p$	$\Delta E_r$	$\Delta E_s$
EVAL-F	23.8	-	-	10.0	16.5	-6.5	9.5	17.3	-7.8
EVAL-E	17.9	-	-	11.7	24.4	-12.7	11.6	22.7	-11.1

[표 15] 상대습도 0%와 100%에서 투과도(P), 확산도(D), 용해도(S) 비교

Ethylene-vinyl alcohol copolymer	0% relative humidity			100% relative humidity			Ratio of 100% RH to 0% RH		
	$P_{CO_2}$	$D_{CO_2}$	$S_{CO_2}$	$P_{CO_2}$	$D_{CO_2}$	$S_{CO_2}$	$P_{CO_2}$	$D_{CO_2}$	$S_{CO_2}$
EVAL-F	0.291	0.757	3.84	482	305	15.8	1660	403	4.1
EVAL-E	1.98	4.95	4.00	159	287	5.53	80	58	1.4

a :  $\times 10^{-13} \text{cm}^3 \text{cm} / \text{cm}^2 \text{s cmHg}$

b :  $\times 10^{-11} \text{cm}^2 / \text{s}$

c :  $10^{-13} \text{cm}^3 / \text{cm}^2 \text{cmHg}$

[표 16] 40 C, 상대습도 90%에서 여러 폴리머 필름들의 수증기 투과율

Films	$P_{H_2O} (\text{g } 30\mu\text{m}^2 / \text{m}^2 \text{ 24h})$
EVAL-F	50
EVAL-E	19
Extrudable high barrier PVDC	3
BAREX	80
Oriented Nylon-6	134
Oriented PET	15
Rigid PVC	40
Polystyrene	112
Oriented polypropylene	5
Polypropylene	9
HDPE	5
LDPE	15

연신효과만으로는 결정성이 증가되지 않는다. 따라서 열처리후에 산소가스투과와 수분재증대의 상호관계를 [그림 19]에 나타냈다. 이러한 열처리와 연신의 결과에 따라 EVOH를 효과적으로 사용해야 한다.

EVAL-XL이라는 이름으로 상품화된 이축연신 필름은 찢어지는 강도나 편축 저항도 같은 기계적 특성이 향상되고 아주 우수한 가스 차단성을 갖고 있다.

### 7. 이산화탄소 가스 투과성

청량음료나 맥주 포장에 있어서 이산화탄소기스의 차단성 검토는 보관수명을 연장하거나 부피에 비해 표면적율이 높아 보관수명이 단축되는 것을 방지하기 위하여 더 작은 용기를 만드는 것이 중요한 포장요소이다. 상대습도 0%와 100%에서 상업용 필름과 용기에 대한 이산화탄소 가스투과도를 [표 13]에 나타냈다.

상대습도 0%에서 EVOH가 다른 공중합체들보다 이산화탄소 가스 차단성이 우수함을 나타내지만 상대습도 100%에서는 차단성이 낮은 결과를 보여준다.

따라서 상대습도에 따라 EVOH의 이산화탄소 투과도를 [그림 20]에 나타냈다. 이산화탄소기스 투과도에 대한 상대습도의 효과는 산소기스보다 훨씬 크며 특히 에틸렌 저함량의 공중합체에서 더 큰 효과가 나타난다.

이가리와 산포의 연구에서 EVOH의 이산화탄소 투과도를 공중합체 내에서 기스의 확산계수  $D_{CO_2}$ 와 기스의 용해도  $S_{CO_2}$ 로 나누어 조사하였다. EVOH에 있어 이산화탄소의 투과도, 확산계수, 용해도를 온도역수에 대한 관계를 각각 [그림 21, 22, 23]에 나타냈다.

확산계수는 다음 공식으로부터 계산할 수 있는데

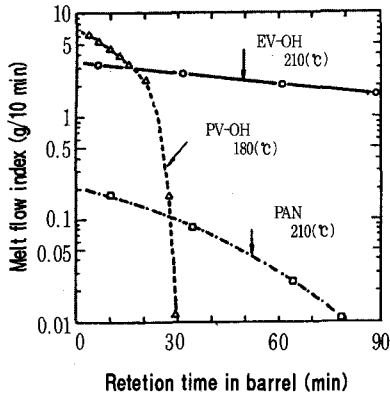
$$D = \frac{l^2}{6t^2} \quad (a)$$

$l$ -필름두께,  $t$ 는 [그림 24]에서 보는 것처럼 투과된 기스량을 알고자 하는 기간을 추정시간으로 나타낸다. 투과, 확산, 용해의 활성화에너지는 [그림 21, 22, 23]으로 부터 구할 수 있고 [표 14]에 나타냈다.

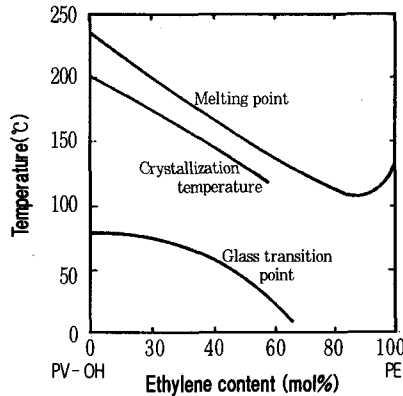
이러한 값들은 50℃이상에서 불연속적 관계를 나타내며 이산화탄소기스의 흡수 상태에 따라 유리전이온도가 내려가는 관계를 보인다.

50℃ 미만에서 투과활성에너지는 상대습도 0%와 100%에서 거의 같다. 상대습도 0%보다 100%에서 투

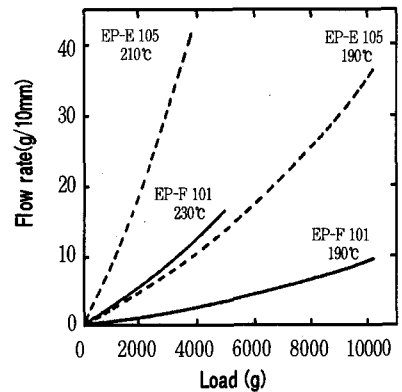
(그림 27) 3개 배리어 폴리머의 열 안정성



(그림 28) EVOH의 에틸렌 함량과 용해점, 결정성 온도, 유리전이점



(그림 29) EVOH레진의 흐름율



(표 17) 여러 폴리머 필름들의 향에 대한 배리어 특성

Test method:

7g of powder or 1.5×3×1cm<sup>2</sup> of absorbent cotton absorbed by 1.5cm<sup>3</sup> of liquid was sealed in a bag(5cm×10cm), each bag was put in a covered glass bottle (250 cc), and time until odour perceived was checked at 20°C, 65% relative humidity

- ×× Within 1 h                      × Within 1 day
- △ Within 1 week                ○ Within 2 weeks
- ◎ More than 2 weeks        ( ) Change in fragrance was observed

Substance	LDPE	OPP <sup>b</sup> /PE	PET/PE	PC	EVAL-F <sup>c</sup> /PE	BO-EVAL-F <sup>d</sup> /PE
film thickness <sup>a</sup>	50	20/50	20/50	30	15/50	15/50
Vanilla essence	××	××	×	×	○	○
Orange essence	××	×	△	○	○	◎
Strawberry essence	××	×	△	△	△	△
Curry powder	××	△	×	△	△	△
Garlic powder	××	×	××	△	△	△
Coffee powder	××	×	(△)	(△)	◎	◎
Linalool	××	△	△	×	◎	◎
Geraniol	××	×	(△)	(×)	◎	◎
Methyl ionone	××	×	△	△	◎	◎
Prenyl benzoate <sup>e</sup>	××	×	×	×	◎	◎

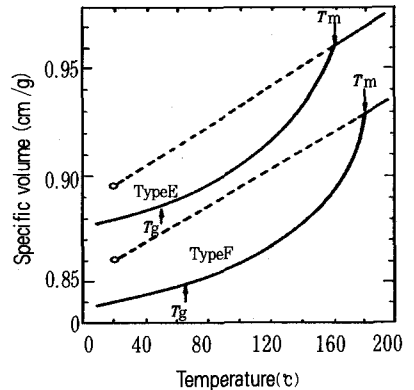
- a : Film thickness in micrometres.
- b : Oriented polypropylene.
- c : Ethylene-vinyl alcohol copolymer with 32 mol % ethylene.
- d : Biaxially oriented film.
- e : 4-Methylbut-2-enyl benzoate(a flavour component of mushrooms.)

과성이 증가하는 것은 용해 보다는 확산으로 인한 큰 이유다.

왜냐하면 (표 15)에서 보는 바와 같이 상대습도 0%와 100%에서 확산 계수와 용해계수를 비교해 보면 더욱 확실하다.

상대습도 100%에서 이산화탄소의 투과가 증가하는 문제는 이러한 공중합체들에서 별로 중요하지 않는데 왜냐하면 액체음료 제품과 거의 직접 접촉이 안되게 사용되어지고 다층필름의 내면층에 사용되기 때문

(그림 30) EVOH의 부피비와 온도 사이 관계



Type F = 32mol% ethylene content  
Type E = 44mol% ethylene content

이다.

중간층의 상대습도는 액체음료 상태와 외부 상대습도에 따라 달라지며 내,외면층의 두께와 필름층을 통과하는 수증기의 투과량에 따라 변한다.

따라서 상대습도에 민감하지 않도록 에틸렌 고농도의 EVOH를 택하게 되는데 이것은 공중합체의 이산화탄소 배리어성을 향상시킬 수 있다.

[표 18] 20℃, 상대습도 0%에서 EVAL(EVOH-F, 32mol% 에틸렌함량)의 여러 가스 투과도(cm 20 μm/m<sup>2</sup> day atm)

Gas	Po <sub>2</sub> (cm 20 μm/m <sup>2</sup> day atm)
Oxygen	0.2
Nitrogen	0.02
Helium	160
Carbon dioxide	0.8
Carbon monoxide	0.3
Hydrogen	30
Ethylene	0.1
Sulphur dioxide	0.3
Ammonia	20
Chlorodifluoromethane	0.7
Dichlorodifluoromethane	10

at 70℃

### 8. 수증기 투과성

EVOH는 그의 화학적 구조특성 때문에 수증기 투과에 대해 고 배리어성을 갖지 못한다.

[표 16]에 여러 폴리머 필름들에 대한 수증기 투과율을 나타냈는데 [표 15]와 [표 17]에 나타낸 산소가스투과율과 비교해서 별 차이가 없다.

[표 16]에 나타낸 폴리머들중 폴리스티렌의 수증기 투과율은 32%, 에틸렌의 EVOH보다 2배가 높는데 이 경우 그들의 화학적 구조와 별로 상관관계가 없다.

확산과 용해요소들 사이에 서로 상충효과가 있어 아마도 이러한 결과로 투과도의 값이 거의 같은 결과로 나타난다.

### 9. 다른 가스의 투과성

이가리와 사또의 연구에서 에센스(精油)나 향료같은 식품향과 [표 17]에 표시한 원료들에 대하여 몇가지 플라스틱 필름의 배리어성을 조사하였다. 그 결과 EVOH가 다른 폴리머 보다 우수한 배리어성을 나타내어 포장재질로 사용할 수 있는

가능성을 보여주었다. [표 18]은 EVOH의 다른 가스들의 투과성을 표시하였다.

### 10. 다층 필름과 시트에서 EVOH의 가스 투과율

이와사기와 오기노의 연구에서 다층구조에 있어 가스투과율을 측정 조사하였고 이와사기는 이러한 이론을 실제 다양한 다층 필름과 시트에 적용하였다. n개의 층을 다층구조에서 가스투과율은 다음과 같이 나타내는데

$$\frac{1}{P_t} = \sum_{i=1}^n \frac{1}{P_i} \quad \text{--- (b)}$$

P<sub>i</sub>는 i번째 층의 가스투과율이고 P<sub>t</sub>는 다층구조의 전체가스투과율이다. 다층구조에 있어서 습도에 별로 영향이 미치지 않는 각 구성요소의 가스투과율은 공식(b)를 이용하여 전체 가스투과율을 계산하는데 유용하다.

이와같이 전체 가스투과율을 계산하는데 있어 안쪽과 바깥쪽 구성층의 상대습도는 별 영향이 없으며 오직 수분에 민감한 층의 상대습도에

따라 가스투과율이 좌우된다.

그러나 식품포장처럼 다층구성에 서 양쪽면 사이의 상대습도가 다르면 정확한 가스투과율을 예측하기 위하여 수분에 민감한 층의 수분함량이 어느정도인지 알아야 한다.

[그림 25]에서 샌드위치 구성의 다층구조를 보여주며 습도의 차이에 따라 양쪽면 사이의 단층면에서 수분의 흐름이 발생된다.

일반적으로 EVOH의 중간층에 지속적으로 수분의 재증대가 일어나 상대습도에 따라 수분 침투율과 내, 외면층을 위한 재질의 두께를 결정한다. 이러한 값은 다음 공식에 의해 나타낼 수 있다.

$$\frac{P_i + P_o}{2} = \frac{P_i \cdot (l_m/C_m + 2l_i/C_i) + P_o \cdot (l_m/C_m + 2l_o/C_o)}{2(l_i/C_i + l_m/C_m + l_o/C_o)} \quad \text{--- (c)}$$

P는 수분압력, 1부터 4의 접미사는 [그림 25]에 나타냈고, l은 층의 두께, C는 수분투과율, 접미사 i, m, o는 내면, 중간, 외면을 각각 뜻한다.

[그림 26]은 바깥층의 수증기투과율과 내면층의 두께가 50mm의 LDPE와 중간층 두께가 10mm의 EVOH, 바깥층의 두께가 20mm의 다른 필름으로 구성된 다층필름에 있어서 중간층의 상대습도 관계를 공식(c)로 계산하여 나타낸 예이다.

안쪽층이 상대습도 100%(액체 식품을 함유한 경우)일 때 중간층 EVOH의 상대습도는 바깥층의 수증기 투과율에 전적으로 의존하게 된다. 만일 투과율이 40g 30μm/m<sup>2</sup> day보다 높으면 중간층의 상대습도는 외부 상대습도보다 불과 몇 %

[표 19] 다양한 샌드위치 구조의 다층 필름에 있어 중간층(EVOH)의 상대습도와 산소 투과율

Film structure			Inside wet(100% relative humidity)				Inside dry(10% relative humidity)			
			Outside 65% relative humidity		Outside 80% relative humidity		Outside 65% relative humidity		Outside 80% relative humidity	
Outside (20 μm)	Middle (10 μm)	Inside (50 μm)	Relative humidity <sup>a</sup> of middle	Po <sub>2</sub> <sup>b</sup> of middle	Relative humidity <sup>a</sup> of middle	Po <sub>2</sub> <sup>b</sup> of middle	Relative Humidity <sup>a</sup> of middle	Po <sub>2</sub> <sup>b</sup> of middle	Relative humidity <sup>a</sup> of middle	Po <sub>2</sub> <sup>b</sup> of middle
PP	F <sup>e</sup>	LDPE	79	0.74	88	1.8	43	0.20	52	0.24
PP	F	PP	75	0.57	86	1.3	49	0.23	60	0.30
PET	F	PP	72	0.49	84	1.1	54	0.25	66	0.37
CPA <sup>c</sup>	F	LDPE	67	0.39	81	0.84	62	0.32	77	0.64
PS <sup>d</sup>	E	LDPE	68	0.41	82	0.92	61	0.21	75	0.57
PP	E <sup>f</sup>	LDPE	79	3.6	88	5.6	43	1.46	51	1.68
CPA	E	LDPE	68	2.5	82	4.2	60	2.1	74	3.1

a : In %

b : In cm<sup>3</sup> / m<sup>2</sup> / 24 h atm.

c : Non-oriented Nylon-6

d : Polystyrene.

e : EVAL-F (with 32% ethylene)

f : EVAL-E (with 44% ethylene)

[표 20] EVOH레진의 사출온도

Grade	EP-F100	EP-101	EP-H 101	EP-E 105	EP-G 115
Maximum temperature(°C)	240	240	240	250	250
Minimum temperature(°C)	200	200	195	185	175
Melting point(°C)	181	181	175	164	156

차이밖에 없다. 그리하여 다층필름의 산소 투과율은 (EVOH층의 경우 거의 같지만) 거의 차이가 없지만 액체 식품을 포장할 경우 EVOH의 투과도가 감소하여 큰 차이를 보일 수 있다.

비현실적으로 내부의 상대습도가 100%일때 중간층의 상대습도는 바깥층의 수증기 투과율에 따라 다르게 된다. [표 19]는 [그림 26]에서와 같은 다층필름의 공중합체 중간층의 산소가스 투과율을 계산하여 나타냈다. 여기서 바깥층과 안쪽층은 다른 폴리머로 구성됐다.

다층구조 필름은 3층 또는 7층(접착층포함) 이상으로 이루어져 있으며 필름 라미네이션이나 공압출에 의해 쉽게 만들 수 있다. 다

층구조 필름의 몇 가스들의 예측된 투과율을 보면 계산된 값과 거의 일치한다.

## 11. EVOH의 제조 공정

### 11-1. 일반적 성질

살라메의 이론으로부터 유추해 보면 폴리비닐 알코올, PVDC, 폴리아크릴 나이트리나일이 가장 좋은 배리어성 폴리머들이다. 그러나 폴리머의 용해점에서 보면 열 붕괴성 온도보다 거의 높으며 열성형은 거의 불가능하다. 따라서 사출성형성을 위해 제2의 구성물질과 공중합한다. 일반적으로 결정성이 낮아짐과 동시에 배리어성도 떨어지게 된다. 공중합체들의 구성에 관계없이 오직 에틸렌이 비닐 알코올과 공중

합할때 결정성이 부여되므로 EVOH가 가장 좋은 배리어성 폴리머가 되고 PVDC나 아크릴로나이트리나일보다도 열 안정성이 훨씬 좋다([그림 27] 참조).

EVAL레진은 특별한 조정없이 재래 제작설비로 쉽게 제조할 수 있다. 상업적으로 가능한 설비를 이용한 EVAL레진은 다음과 같은 공정들을 이용할 수 있다.

- 단층 필름 압출 (블로운 또는 캐스트)
- 공압출형 필름 압출
- 시트 공압출
- 공압출 블로운 몰딩
- 압출 코팅
- 공압출 코팅
- 라미네이팅
- 사출 성형

요구성에 따라 EVAL레진은 폴리에틸렌, 나일론, 폴리스티렌, PVC, 폴리에스테르의 모든 형태의 공압출을 할 수 있다. 열성형, 진공성형, 인쇄 같은 다운 스트림 형태의 공정은 EVAL 레진 또는 EVAL 필름을 함유한 구조로 쉽게 만들 수 있다. 다른 폴리머와 비교해 볼 때 EVAL레진은 과열에 의해 파손될 수 있어 적합한 압출조건과 설비 디자인으로 이를 보완해야 한다. 따라서 이에 필요한 다양한 설비 검토와 제조공정의 요소를 알아보겠다.

### 11-2. 열과 유동적 특성

[표 2]는 EVAL레진의 다양한 열적 특성을 나타내며 [그림 28]은 에틸렌 함량과 용해점, 결정성 온도, 유리전이점들 사이의 관계를 보여준다.

EVOH 레진은 다층 구조를 위하여 사용되는 다른 레진들과 비슷한 열 안정성 특성을 갖고 있다. [그림 29]는 다양한 조건 하에 EVAL 레진의 용해 흐름 표시의 변호를 보여 준다. 좋은 균일의 다층구조를 얻기 위해 다른 레진을 사용할 때 가능한 한 탄성을 비슷하게 맞추는 것이 중요하다. 가능하면 가장 높은 탄성을 갖는 레진을 중간층에 사용한다. [그림 9와 10]은 전형적인 EVAL 품질 등급인 F101과 E105의 용해 탄성곡선들이다. EVOH 레진의 비중은 [그림 30]에 나타났다.

### 11-3. 제조 공정 설비 검토사항

#### 11-3-1. 압출기

트윈 스크류 압출기는 젤이나 월장석(月長石)이 가장 적고 가장 좋은 동질의 용해를 생산할 수 있다. 싱글 스크류 압출기는 가공 공중합체 레진들을 생산하는데 사용할 수 있다.

압출기의 길이와 직경율(L/D)이 24:1 보다 더 큰 것이 이런 레진들을 생산하기에 가장 적합하다. 압출기 안에서 폴리머의 머무는 시간은 변색, 젤, 월장석 생성을 방지하고 용해점성을 증가시키기 위하여 반드시 최소화하여야 한다.

#### 11-3-2. 나사

비록 다양한 나사 디자인이 제조 공정에 쓰일 수 있지만 전체 나사 길이의 30% 용해 지대를 가진 긴급 전이용해형 나사가 가장 많이 쓰인다. 6각형, 공급부분의 채널길이, 리드, 나사의 랜드 넓이가 반드시 PE나 PP를 위해 모두 비슷해야 한다. 2.5인치 직경이나 더 큰 나사의

경우 압축율은 3:1이 적합하다. 2.5인치보다 작은 나사의 경우 반드시 5.3:1에서 4:1의 압축율을 가져야 한다.

동일한 피치를 가진 나사는 비교적 긴 공급부분, 용해지대나 압축지대에 점차적으로 채널의 길이가 감소하는 것이 적합하다. 혼합헤드도 사용할 수 있지만 가급적 피해야 되는데 그 이유는 레진의 흐름을 제한시키거나 장기간 열과 시간으로 폴리머를 붕괴시킬 수 있기 때문이다.

#### 11-3-3. 형판

특수한 디자인은 필요없지만 가능한 흐름채널의 유선을 잘 흐르도록 해야한다. 공압출 몰딩의 경우 EVOH 레진은 다른 기관 또는 피트-블락형 다이 디자인의 사용이 적합하다.

#### 11-3-4. 용해 경로

EVOH 레진은 금속 표면에 달라 붙는 속성이 있다. 만일 압축체계가 오목하거나 볼록한 부분 또는 뾰족한 각도가 있으면 레진이 쉽게 난청지역(dead spot)안에 몰릴 수 있다.

비록 고정된 직경을 통과하는데 있어 만일 흐름보다 직경이 너무 크면 잔여기간에 벽쪽에서 생기고 만일 오랫동안 과열을 시키면 남아있는 레진이 붕괴되고, 젤 형성이나 산화된 조각들의 형성이 일어나게 된다.

따라서 레진의 압출 설비 디자인에 있어 다음과 같은 검토 사항이 요구된다.

(a) 형판에 연결관이나 압출기를 통하여 몸통 입구로부터 점차 작아지는 통로를 통하여 용해 경로 중의

유선 흐름 상태

(b) 용해 경로에 있어 오목하거나 볼록한 부분 또는 뾰족한 각도 부분 제거

(c) 모든 연결관의 직경 크기 최소화


(d) 용해 경로에 나타나 있는 모든 표면의 크롬판

#### 11-3-5. 공정 조건

EVOH 레진을 포함한 모든 폴리머의 공정에 있어 동질성, 완전한 용해, 일정한 온도에서 잘 혼합된 용질을 얻는 것이 매우 중요하다. 온도 또한 공정상에서 레진이 분해되지 않도록 반드시 조절해야 한다. [표 21]은 EVOH 레진을 위해 최대, 최소 압출온도조건을 제시하였다.

압출기 온도가 제시된 상한선을 초과하게 되면 폴리머가 분해를 일으킬 수 있으며 사출하는데 젤이나 빈 공간이 생길 수 있다.

그러나 만일 온도가 너무 낮으면 부분적으로 용해되어 이질성 용해 결과를 초래할 수 있다.

이러한 결과로 사출성형외관이 나쁘고, 불규칙적인 두께 조성, 사출물 내에 용해되지 않은 폴리머가 남게 된다. 폴리에스테르, 폴리아마이드, 폴리카보네이트, 폴리프로필렌 같은 고용해점을 갖는 폴리머들의 공압출 공정중에서 EVOH 용해 레진이 기준치 이상 용해 흐름과 조우될 수 있는데 이 경우는 기간이 보통 짧아서 역효과가 발생되지는 않는다. 

(계속)