

EVOH에 대하여

목 차

1. 서언	4-2. EVOH의 미세구조
2. EVOH의 합성	4-3. 다른 기본 특성들
2-1. 비닐아세테이트와 에틸렌의 공중합	4-4. 용해 특성
2-2. 폴리에틸렌 비닐아세테이트의 가수분해	4-5. 물과 상호작용
3. EVOH의 상품등급	4-6. EVOH의 기계적 특성
4. EVOH의 물리적 특성	5. EVOH의 가스차단 특성
4-1. 결정체 특성	5-1. EVOH의 다른 가스의 투과성

1. 서언

비닐아세테이트와 에틸렌 그리고 다른 올레핀계 단량체들과의 공중합과 이들 공중합체들의 가수분해에 대한 연구는 40년 이전에 듀폰에 의해 이루어 졌다.

오직 에틸렌 비닐 알코올 공중합체(EVOH)만이 비닐 알코올 성분을 제한하는 한도내에서 결정상(체)의 특성을 가졌다. 듀폰 그리고 구라레이가 EVOH로부터 가수분해 하여 섬유질을 만들어내는 연구를 다방면으로 하였지만 실패하였다. 아마도 일반적 용도 특성을 잘 몰랐기 때문일 것이다. 25년전에 토요세이카의 많은 도움으로 구라레이가 EVOH 플라스틱을 개발하였는데 이것이 가스 차단성이 매우 좋은 EVAL이란 상표로 1972년도에 상품화되었다. 그후 EVAL 폴리머는 점점 식품 포장재로 널리 쓰여지고 있다. 구라레이에 의해 EVOH가 상품화된 이후 다음과 같은 회사들이 시장에 참여해 이같은 제품들을 출하 하였는데

즉, 니폰 고세이(일본), 1982년(소르놀), 솔베이(벨기에), 1985년(크라렌), 에발카(미국, 구라레이·노던화학과의 공동) 1986년(에발), 그리고 퓨폰(미국), 1988년(실더 OH)이 그러한 회사들이다.

산소 차단 레진의 개발로 우수한 가스 차단성을 가지고 재활용 면에서 레진을 재분쇄하여 쓸 수 있는 등 가공성면에서 아주 뛰어나다.

또한 공출압과 같은 새로운 가공기술로 식품포장산업에 적용되어 식품의 저장과 유통에 있어 보존수명을 최대한 연장시킬 수 있게 되었다. 여기서는 EVOH의 제조, 가스차단성 등의 기본 물리적 특성과 관련된 간단한 가공에 대해 설명하고자 한다.

2. EVOH의 합성

2-1. 비닐아세테이트와 에틸렌의 공중합

EVOH는 보통 용액상태인 에틸렌과 비닐아세테이트의 기(基)공중

이 글은 일본의 EVOH 제조 메이커인 구라레이에서 제공한 자료로 현재 국내에서 가스차단제로 각광받고 있는 EVOH에 대한 독자의 이해를 돕기위해 2회에 걸쳐 연재하고자 한다.

(편집자주)

[표 1] 에틸렌(m_2)과 비닐아세테이트(m_1)의 공중합을 위한 단량체 반응 비율

Reaction conditions						
r_1	r_2	$r_1 r_2$	Temperature (°C)	Pressure (kg/cm ²)	Solvent	Reference
1.08	1.07	1.16	90	1000	Toluene	1
1.02	0.77	0.79	70	400	Benzene	1
1	1.01	1	150	400	Benzene	1
1.14	0.16	0.18	60	100	None	2
3.70	0.70	2.59	60	100	None	3
1.51	0.74	1.12	62	35	t - BuOH	4
1.67	0.61	1.01		41	MeOH	
⋮	⋮	⋮	60	⋮	⋮	5 ^a
1.79	0.82	1.47		58	None	
1.74	0.57	0.99	-	-	-	b

a : Calculated from sequence distributions by n.m.r.

b : Calculated from $r_1 = (Q_1/Q_2)\exp(-e_1(e_1-e_2))$, $r_2 = (Q_2/Q_1)\exp(-e_2(e_2-e_1))$

합에 의해 얻어진 폴리에틸렌 비닐 아세테이트가 가수분해되어 만들어진다. 그동안 에틸렌과 비닐아세테이트의 공중합에 대한 여러 연구고찰을 통하여 공중합을 위한 중요한 값과 단량체 반응 비율(r_1 과 r_2)을 예측하였으며 [표 1]에 단량체 반응 비율들을 나타내었다.

단량체 반응비율값은 늘어나는 연결기들의 반응에 있어 압력의존, 벤젠링에 있어 π 전자들과 합성되어 늘어나는 연결기들의 성질 변화, 혹은 반응체계의 이질성, 그리고 체계 내의 에틸렌 농도를 부정확하게 예측함에 따라 차이가 있다.

50바아(bar)보다 적은 에틸렌 압력이 알코올 용액 중합계 안의 30~40 mol%의 에틸렌함량으로 EVOH를 만드는데 충분하다면 저멘과 하이켄스 그리고 모리타니와 이와사키의 연구 결과들이 아주 중요하다.

저멘과 하이켄스는 경과시간과 예측된 r_1 과 r_2 가 각각 1.51 그리고 0.74가(m_1 :비닐아세테이트)될 때

중합계 내의 에틸렌 함량을 결정하기 위해 가스 색층분석(GC)을 사용하여 62°C에서 t-부타놀 용매를 통한 공중합을 연구하였다.

모리타니와 이와사키는 예측된 r_1 과 r_2 가 각각 1.62~1.79, 그리고 0.61~0.82가 될때 C-n,m,r분광학을 사용하여 메타놀 용매나 대량 공중합을 통한 공중합체 성분인 EV-OH를 연구·분석하였다.

따라서 그 결과 값들은 잘 일치한다. 또한 Q와 e값을 사용하여 얻어진 $r_1=1.74$, $r_2=0.57$ 의 계산치도 위의 두 경우와도 잘 일치한다.

위에서 주어진 r_1 과 r_2 값을 이용하여 잘 알려진 공식 (1-1)을 이용하면 EVOH의 성분을 결정할 수 있다.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{[M_1]r_1([M_1]+[M_2])}{[M_2]([M_1]+r_2[M_2])} \quad (1-1)$$

공식에서 m_1 과 m_2 값은 공중합의 비닐아세테이트와 에틸렌의 mole분량을 나타낸다. 그리고 $[m_1]$ 과 $[m_2]$ 는 단량체 공급에 있어 비닐

아세테이트와 에틸렌의 농도를 나타낸다.

$r_1=1.74$, $r_2=0.57$ 일때 m_1 과 $[M_1]$ 의 관계를 [그림 1]에 나타냈는데 전 지역에서 공중합이 완만하게 일어나는 것을 보여준다.

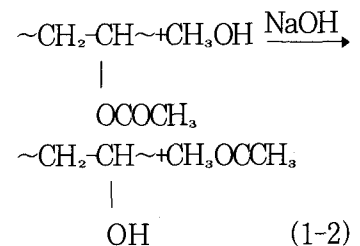
단량체 공급에 있어서 그의 농도는 모든 공중합계 내에서 반드시 결정되어야 한다. 에틸렌 압력, 비닐 아세테이트와 용매량, 온도들로부터 공중합 분석이 가능한데 이와 관련된 자세한 자료들은 아직 발표되지 않았다.

공중합에 사용되는 용매들 중 t-부타놀은 고분자량의 EVOH를 얻는데 유용한데, 용매에 대한 연쇄 대체 반응이 적기 때문이다.

그러나 메탄올이 용매로서 더 잘 쓰이는 이유는 잔여 비닐 아세테이트가 메탄올 내에서 공중합 후 남은 폴리에틸렌 비닐아세테이트 용액을 제거할 수 있고 가수분해를 위한 매개체로 이용될 수 있기 때문이다.

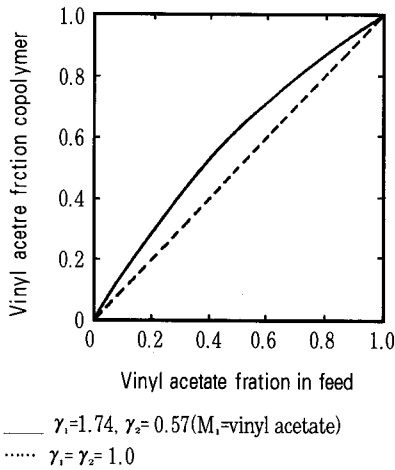
2-2. 폴리 에틸렌 비닐 아세테이트의 가수분해.

공업적으로 EVOH를 생산하는데 있어 폴리에틸렌비닐아세테이트와 NaOH-메타놀계의 가수분해는 공업적으로 폴리비닐 알코올을 생산하는 것과 비슷하고 편리하게 쓰인다.

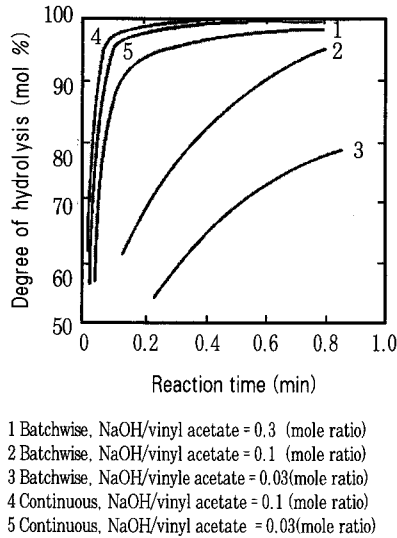


주가수분해 반응은 (1-2)반응식처

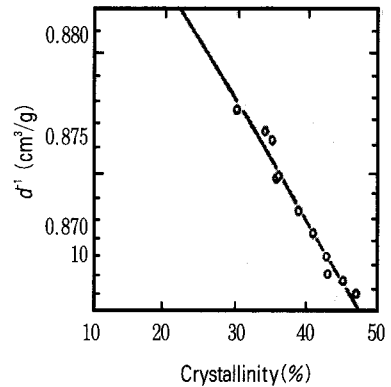
(그림 1) 공중합 체내의 비닐아세테이트와 단량체 공급에서 비닐아세테이트 분량 관계



(그림 2) EVOH의 가수분해 반응



(그림 3) EVOH(에틸렌 40mol% 함량)의 결정성과 밀도와의 관계



럼 NaOH에 대해 메타놀과 비닐아세테이트를 축매하여 일어나는 trans-에스테르화 반응이다.

축매제와 -OH 그룹들 사이의 상호작용은 가수분해의 가속과 더불어 중합체내의 -OH 그룹의 형성이 증가함에 따라 증가하게 된다.

그러나 폴리에틸렌 아세테이트 같은 공중합체의 가속효과는 가수분해율을 에틸렌 단위가 현저히 감소시킴으로서 자주 중단시키는 결과를 초래한다. 더욱이 NaOH와 메칠 아세테이트가 축매제를 소비하는 부반응이 가수분해율을 감소시킨다.

따라서 이러한 가공공정을 개선시키기 위해 타워형 연속 반응기를 사용하는데 메타놀 내에 폴리에틸렌 비닐 아세테이트와 NaOH 용액을 반응기 상부에서 공급하는 반면 메틸아세테이트를 증류하기 위해 메타놀 유출은 반응기 하부에서 공급한다.

또한 메타놀 내의 에틸렌 비닐

알코올 용액은 하층으로 부터 얻어낸다.

(그림 2)는 가수분해율의 개량을 보여준다. 반응기를 사용함으로써 NaOH의 사용량이 10% 그리고 반응속도는 이런 시간의 20%가 되도록 요구된다.

폴리비닐 알코올과는 달리 에틸렌 비닐알코올 등급의 가수분해 정도는 99%가 넘는데 이것은 가스차단성과 열안정성을 고려하기 때문이다.

3. EVOH의 상품 등급

제조공장에서 생산되는 EVOH의 주 등급들은 [표 2]에 표시해 놓았다.

EVOH내의 에틸렌 함량은 27에서 44 mol% 범위내에 있다. 이러한 범위를 가스차단성과 열안정성을 고려하여 선택한다. 용해흐름지수는 제조공법을 고려하여 결정되는데 EVOH는 주로 압출, 분사, 블로우 몰딩 방법을 사용한다.

4. EVOH의 물리적 특성

4-1. 결정체 특성

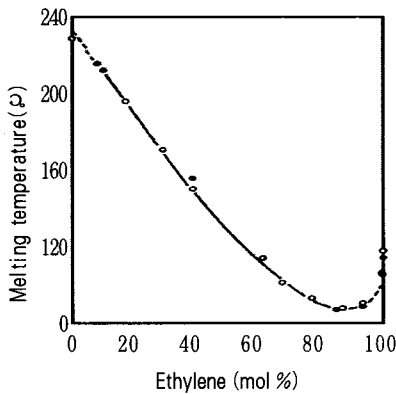
에틸렌과 비닐알코올의 공중합체들은 성분에 관계없이 결정성을 갖는다.

번과 라이저는 폴리비닐 알코올의 결정체특성은 에틸렌의 소량이 공중합에 의해 삽입될때 변화되지 않는다고 주장하였다. 그후 보드니와 운더리치는 공중합체와 몇가지 다른 에틸렌의 mol%가 결정 특성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

구라레이와 고베대학에서 EVOH가 성분 전체 범위에 대하여 결정특성에 미치는 영향을 연구한 결과 위와 비슷한 결과를 나타냈다. X-선 분석법에 따르면, EVOH의 성분에 따라 3가지 형태의 결정체계를 갖고 있다.

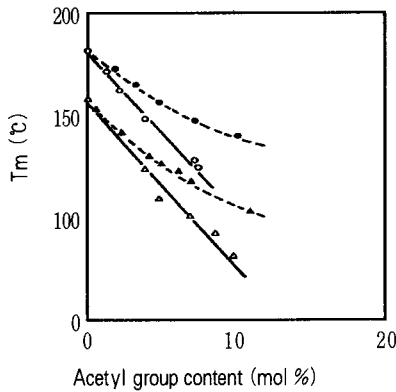
에틸렌이 0~40mol% 일때 단사정계, 40~80 mol% 일때 의사 육모폴형, 80~700mol% 일 때 사방정계의 모양을 갖고 있다.

(그림 4) EVOH의 성분함량과 용해온도와의 관계



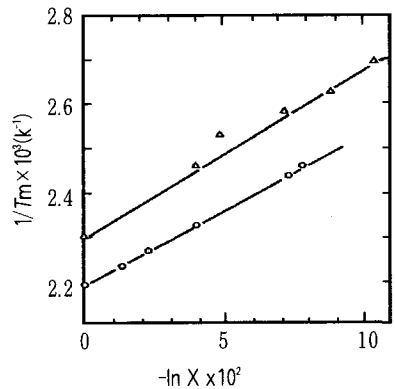
○ From d.s.c. molten sample
● From d.s.c. powder sample

(그림 5) EVOH 내의 용해온도와 아세틸 그룹의 mole분량 사이 관계



○ Acetylated polymer:31% ethylene
● Saponified polymer:31% ethylene
△ Acetylated polymer:44% ethylene
▲ Saponified polymer:44% ethylene

(그림 6) 1-5 공식에 따라 부분적으로 재 아세틸화된 EVOH의 플로리 도해



사실 각 혼성중합체중의 단량체 단위는 다른 단량체의 결정체 형 안으로 들어가 동질 중합체들의 특성에 영향을 끼쳐 구조물안에 평면의 지그재그 형태를 보인다. 중간생성물의 결정체 형태에 대하여 마쓰모는 다른 방법으로 해석할 수 있도록 제안하였다.

아카한과 모찌주끼는 EVOH와 40mol% 에틸렌의 (밀도)¹와 결정체의 정도 사이의 직선 관계를 [그림 3]에 보여주었다. 이러한 관계는 다음 공식에 의해 나타낼 수 있는데

$$d^1 = -0.0483X + 0.8923$$

(for 40 mol% ethylene)
(1-3)

공식에서 X는 결정도를 나타낸다. 보편적 등급의 EVOH와 32mol% 에틸렌은 1-4공식을 통하여 그 관계를 나타내는데

$$d^1 = -0.0307X + 0.8598$$

(for 32 mol% ethylene)
(1-4)

이 공식으로부터 열처리된 EVOH의 결정도는 손쉽게 계산할 수 있다.

[그림 4]는 에틸렌의 함량이 0에서 85mol%까지 증가할 때 온도가 240°C에서 110도로 감소함에 따라 EVOH의 용해온도 변화를 보여준다.

아카한과 모찌주끼는 폴리비닐 알코올의 근거로 용해온도가 감소하는 것은 결정체의 크기가 작아지기 때문이 아니라 상호 분자간 수소결합력이 감소하기 때문이라고 결론지었다.

요네즈는 동질용액에 염산에 의해 촉매되는 아세트 산과 물체계와 EVOH의 부분 가수분해와 아세틸화하는 2가지 방법을 통하여 만들어진 잔여 아세틸 그룹이 EVOH의 결정체특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

[그림 5]는 EVOH와 31mol% 그리고 44mol%에틸렌 함량이 아세틸 그룹의 함량에 대하여 용해온도가 내려가고 있음을 보여준다. 용해온도가 내려감에 따른 준비방법 효과로부터 아세틸화의 임의성과 부분

가수분해의 중단을 폴리비닐알코올 화학적으로 예측하였다.

아세틸화의 경우 플로리의 이론이 적용되며 [그림 6]은 다음과 같은 플로리 공식에 따라 도표를 만들어 지는 것을 보여준다.

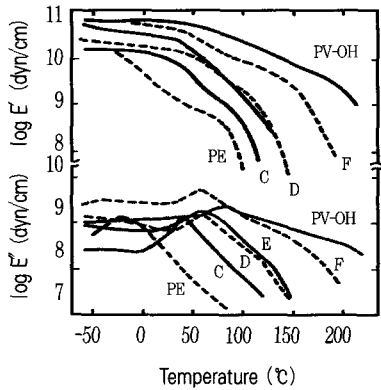
$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta Mf} \ln X \quad (1-5)$$

여기의 T_m^0 와 T_m 은 각각 기준 중합체의 용해온도와 수정된 중합체의 용해온도를 나타내며 ΔH =결정체 용해를 위한 그램 분자 질량열, X=수정된 정도를 나타낸다.

[그림 6]의 기울기로부터 ΔH 은 EVOH와 31mol% 에틸렌의 경우 590cal/mol이 계산되고 EVOH와 44mol% 경우 530cal/mol, 폴리비닐 알코올은 거의 560cal/mol로 계산된다.

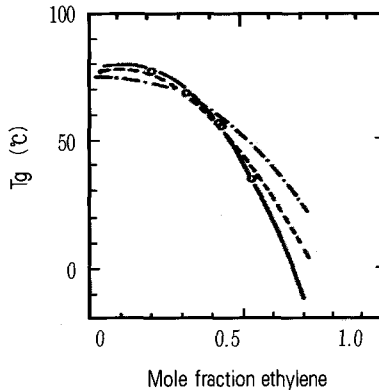
또한 요네즈는 포름알데히드와 2-에틸헥실알데히드가 거의 임의적으로 발생하는 아세틸화를 발견하여

(그림 7) EVOH의 함유계수 E' 와 상실계수 E'' 의 온도 의존관계



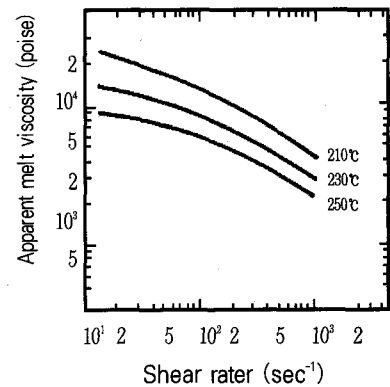
Ethylene(mol%): C = 79.0, D = 63.7.
E = 60.0, F = 26.6

(그림 8) EVOH내의 에틸렌 mol분량과 T_g 의 변화



○ Experimental points
--- Tg, E = 204k
- · - Tg, E = 190k
— Tg, E = 140k

(그림 9) EVOH(에틸렌=32mol%)(EVAL EP-F101)의 명백한 용해점성과 점단율 의존관계



동질 반응 조건에서 아세틸화에 의한 EVOH의 수정변화에 대하여 연구하였다.

토고는 EVOH의 등은 결정율에 대하여 연구를 하였으며 [표 3]에서 몇가지 다른 중합도와 EVOH의 등은 결정 비율($t_{1/2}$)을 나타내었다. 여기서 $t_{1/2}$ 은 발열성 꼭대기 지역의 절반에 이르는 시간을 나타내며 용해 온도(T_m) 밑에 냉각된 표본의 온도(T_c)로부터 얻어진다.

EVOH 결정율은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)와 폴리부틸렌 테레프탈레이트 보다 훨씬 크고 에틸렌 함량이 증가함에 따라 증가하고 중합도가 감소함에 따라 증가한다.

EVOH와 폴리아미드, 다른 에틸렌 함량 그리고 무기염 첨가의 혼합 효과가 결정율에 미치는 영향도 연구되었다.

4-2. EVOH의 미세구조

폴리에틸렌 비닐아세테이트와 70~90mol% 에틸렌 함량에 있어

짧은 알킬분기들은 LDPE에 존재하는 것과 비슷하게 나타나는 것으로 보고되었다.

아미야, 이와사키, 후지와라는 H-와 C-n, m, r을 통하여 t-부타놀과 현탁수양액의 중화학 반응에서 나오는 중합체들의 미세구조를 연구하였다. 이러한 결과들은 [표 4]에 요약했다. 알킬과 아세틸기 그룹 2 형태가 있는데 에틸렌과 비닐아세테이트가 성장하는 연쇄기로부터 생성되며 40mol% 이상의 에틸렌 함량에서는 아세틸기 분기는 무시된다.

1,2-글리콜 구조의 양은 에틸렌 함량이 증가함에 따라 감소된다. 상대적으로 1,4-글리콜의 많은 양은 성장하는 에틸렌의 연쇄기에 비닐아세테이트 단량체의 역첨가(대접전)로부터 생성되며 이때 페널티 메이트 그룹은 전형적인 비닐 아세테이트의 단위이다. 중합된 EVOH 내의 현탁액 중 1,4-글리콜의 양이 비정상적으로 많아지는 이유는 아직 분명하게 밝혀지지 않았다. 방해 성질의 η 값은 거의

불변이기 때문에 EVOH는 임의의 중합체물로 보여진다.

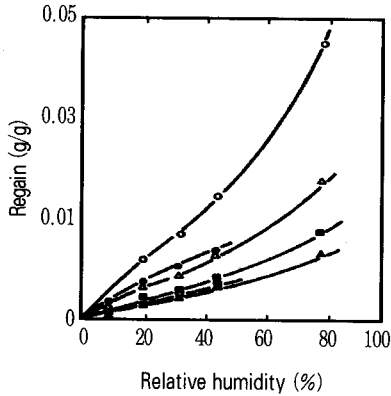
4-3. 다른 기본 특성들

마쓰모토는 EVOH의 점질탄성에 대해 연구하였다. [그림 7]은 EVOH의 동적 점질탄성 특성을 온도에 따라 보여 주는데 여기서 E' =함유계수, E'' =상실계수이다. 따라서 α -분산이 주 체인들의 무정형 부분에서 미세 브라운 운동에 기여하는 것은 분명한데 마키 나이트와 테트라에이트에 의해 정해진 β -와 γ -분산은 존재하지 않는다.

유리전이온도(T_g)와 빈도수의존에 대한 α -분산도 발표된 바 있다.

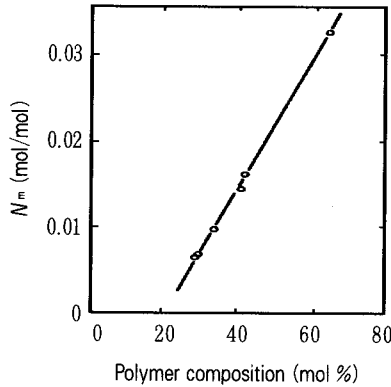
토고호, 요넨주, 오카야는 EVOH와 22~55mol% 함량 에틸렌에 대한 점질탄성 특성을 연구하였다. 그들은 빈도수=1에 대하여 α -분산을 추정하여 에틸렌 함량이 변할때 T_g 값을 계산하였다. 에틸렌 함량과 T_g 값의 관계는 골든-테일러와 팩스 공식에 따르지는 않고 개선된 깁스-디말

(그림 10) EVOH (에틸렌 = 44mol(%) (EVAL EP-E105)의 명백한 용해점성과 점단을 의존관계

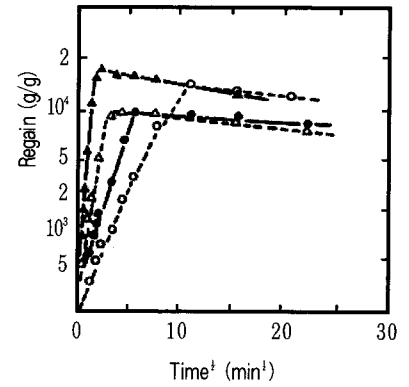


Ethylene(mol%) ○ 37.1, ● 58.6, △ 60.3, □ 66.7, ■ 70.5, ▲ 71.4

(그림 11) 20℃에서 EVOH 수증기의 동온흡수곡선



(그림 12) 20℃에서 EVOH성분과 단분자 층에 흡수되는 물(Hm)의 상호관계



○ 20℃, ● 40℃, △ 60℃, ▲ 78℃

지오 공식에 따른다.

$$T_{g,E} - (f_A - f_{AE}) T_{g,A} - (f_E - f_{AE}) T_{g,E} = 2f_{AE} T_{g,AE} \quad (1-6)$$

공식에서 $T_{g,A}$, $T_{g,E}$, $T_{g,AE}$ 는 폴리알코올, 폴리에틸렌, 비닐 알코올-에틸렌의 연속체인 부분의 T_g 값을 나타낸다. f_A 와 f_E 는 EVOH 내의 비닐알코올과 에틸렌의 g분자량 분량을 나타내며 f_{AE} 는 비닐 알코올-에틸렌 단위의 연속체인 g분자량 분량이며 1-7공식으로 부터 계산된다.

$$f_{AE} = \frac{2}{2 + \gamma_{AX} + \gamma_{EX}} \quad (1-7)$$

공식에서 γ_A 와 γ_E 는 비닐아세테이트와 에틸렌의 단량체 반응비율이며 Q와 e 값으로부터 각각 1.73과 0.55를 얻어낼 수 있다.

$T_{g,E}$ 값으로 240K, 190K, 140K를 대입하여 예측된 EVOH의 T_g 값을 이용하여 f_{AE} 에 대한 공식 1-6의 좌측편을 풀어서 $T_{g,AE}$ 값을

정한다.

[그림 8]은 실험적으로 얻어진 T_g 값과 함께 EVOH내의 에틸렌비닐 알코올과 에틸렌 함량의 T_g 값을 얻는 이론적인 곡선을 나타내었다. 이론적 곡선과 실험 값이 가장 잘 일치하는 것은 PE의 T_g 로 140K가 얻어진다.

[그림 9]와 [그림 10]은 전형적인 상품등급인 EVOH의 용해점성을 나타내는데 -OH그룹사이의 상호작용 때문에 상대적으로 높게 나타난다.

EVOH의 열적 특성은 중요한데 왜냐하면 공중합체들은 190과 230℃ 사이 온도에서 주로 성형되기 때문이다. 일반적으로 EVOH는 열에 안정하다.

단순한 성형 측면에서 몰드기계에 머무는 시간은 10분내로 계산되는데 시간상으로는 별문제가 없다.

그러나 폴리머가 머물고 있는 몰드기계의 작은 부분에 어려운 문제가 야기되는데 경제적으로 중요한

재활용에 있어 재분쇄를 사용할때도 같은 문제가 발생된다.

따라서 격렬한 열처리에도 견딜수 있는 EVOH를 만들기 위해 제조업체들은 다방면으로 연구를 해야 하겠다.

EVOH와 다른 폴리머들과 혼합에 대한 연구결과 EVOH와 몇 폴리머 사이에 융화되는 면을 보여주고 있다.

또한 EVOH에 γ -방사선 효과에 대하여 진공상태나 공기중에서 연구한 결과가 있는데 방사선을 쬐인 샘플들은 공중합체들의 교차 결합과 체인의 분리 현상으로 산소가 투과성에 중요한 영향을 끼쳐 투과되는 산소가스가 폴리머내의 기체와 반응하여 가스가 EVOH를 통과하지 못하도록 한다.

EVOH 필름의 이질 형상에 대한 연구 결과 이러한 형상은 공중합체의 무정형부분에서 일어나며 결정체 부분은 이러한 형상에 영향을 받지 않는다. 수증기의 투과성은 형상 정

도가 증가함에 따라 증가 되는데 용해도의 증가보다는 확산 계수의 증가 때문이다.

4-4. 용해 특성

EVOH의 용매에 대한 광범위한 연구가 마쓰모토, 나카매, 오찌우미에 의해 발표되었는데 EVOH와 27~94mol% 에틸렌, 폴리비닐알코올과 폴리에틸을 44개의 다른 용매를 통하여 용해도 시험을 한 결과 m-크레졸과 페놀이 EVOH와 광범위한 에틸렌 함량에 대하여 아주 좋은 용매 효과를 보여주었다.

또한 포르믹 산, 에틸렌 크로로하이드린, 다이메틸 설펜옥사이드 등이 EVOH와 좁은 범위내의 에틸렌 함량에 대하여 좋은 용매로 나타났다.

벤젠-메타놀, 메타놀-물, n-프로판올-물의 혼합용매에 대한 용해도 시험결과 용해도는 용매의 용해도 변수에 관련되는 수소결합의 성분요소가 중요한 역할을 하고 있다는 결과를 보였다.

아직까지 점성과 평균 중합도와의 관계에 대한 연구 발표는 없으나 구라레이가 다음과 같은 공식을 이용하여 20년전 중합도에 대한 결과를 얻어 냈다.

$$\langle \eta \rangle = KP^a \dots \dots \dots (1-8)$$

$\langle \eta \rangle$ 는 30℃에서 페놀과 물(85/15 wt%)의 혼합정도로 dl/g으로 표시되고, [Et]는 EVOH의 에틸렌 함량의 mole분량이다. 이 공식은 EVOH와 20~50mol% 에틸렌 함량에 적용할 수 있다.

평균분자수, 분자량, Z 값과 같은

(표 2) EVOH의 등은 결정률

Sample number	Ethylene content (mol%)	d. p.	\bar{M}_w (s)
1	30	2140	308
2	31	1080	117
3	31	630	65
4	33	880	55
5	33	390	26
6	44	950	40
7	47	1050	46

(표 3) EVOH의 미세 구조

Sample number ^a	Ethylene content (mol%)	Short branches ^b (mol%)		Glycols (mol%)		Block character ^e
		~CH ₂	~CH ₂ OAc	1,2- ^c	1,4- ^d	
SP 30	31.0	1.67	0.12	0.35	0.96	0.97
SP 40	36.4	1.03	≈ 0	0.30	0.50	0.96
SP 50	50.0	1.32	≈ 0	0.10	0.60	0.95
SP 60	58.8	1.11	≈ 0	0.12	0.40	0.96
EP 7	30.0	1.30	0.29	0.29	4.3	0.98
EP 8	18.4	≈ 0	0.32	0.40	2.7	0.93
EP 9	27.5	0.30	0.13	0.44	2.8	1.04
EP 12	32.0	0.61	0.21	0.27	4.5	0.96

a: SP: obtained from solution polymerization; EP: obtained from suspension polymerization.
 b: By ¹H·n.m.r. for acetylated ethylene-vinyl alcohol copolymers.
 c: From \bar{M}_n before and after oxidation with sodium periodate using g. p. c.
 d: ¹³C·n.m.r.
 e: Defined by $\eta = (VE)/2[E](V)$, where (VE) is the mole fraction of the V-E diad chain and (E) and (V) are the mole fractions of ethylene and vinyl alcohol, using ¹³C-n.m.r.

EVOH의 다른 분자량이 테트라하이드로프란의 재아세틸화 샘플 용액이나 다이메틸 포름알데히드의 EVOH 용액들로부터 높은 온도에서 표준 폴리스티렌을 사용하여 겔 투과 변색광선을 이용하여 측정할 수 있다.

평균 분자량 수와 평균 무게의 비율이 전형적인 상품 EVAL 등 급인 경우 2.2~2.6으로 나타났으며 EVAL의 분자량 분포는 용액 상태의 중합자유기에 의해 비닐 폴리머들을 합리적으로 구할 수 있다.

4-5. 물과 상호작용

EVOH가 에틸렌 단위 때문에 결정성과 소수성(疏水性)을 갖고 있지만 폴리비닐알코올과 비교해서 -OH그룹의 친수성은 물분자와 관련하여 중요한 역할을 한다.

EVOH의 가스차단 특성은 흡수되는 물에 의해 많은 영향을 받는다.

나카지마, 고조, 나카무라는 EVOH의 수증기 흡수 상태를 연구하며 EVOH의 수증기의 흡수등온선을 얻어냈다. (그림 11)

BET 이론을 이용하여 EVOH에

[표 4] EVOH에 있어 확산하는 물과 활성화에너지의 확산계수

Ethylene content in polymer (mol%)	Diffusion coefficient × 10 ⁹ (cm ² /s)		Activation energy (kcal/mol)
	20℃	60℃	
32	6.63	99.0	12.9
38	1.47	64.3	18.3
44	0.74	34.9	18.5

[표 5] EVOH의 기계적 특성

Property	Ethylene-vinyl alcohol copolymer (ethylene mol%)	
	32	44
Tensile strength at yield ^a (kg/cm ²)	790	600
Tensile strength at break ^a (kg/cm ²)	730	520
Elongation at yield ^a (%)	8	7
Elongation at break ^a (%)	230	280
Young's modulus ^a (kg/cm ²)	2.7×10 ⁴	2.1×10 ⁴
Izod impact strength (notched) ^b (kg cm/cm)	1.7	1.0
Rockwell surface hardness ^c (M)	100	88
Tabor abrasion ^d (mg)	1.2	2.2
Stiffness ^e (kg/cm ²)	3.7×10 ⁴	3.1×10 ⁴
Bending strength ^f (kg/cm ²)	1220	-
Bending modulus ^f (kg/cm ²)	3.6×10 ⁴	-

- a : ASTM D-638 (10%/min)
- b : ASTM D-256
- c : ASTM D-785
- d : ASTM D-1175, 1000 cycles, wear wheel CS-17, 1kg load.
- e : ASTM D-747
- f : ASTM D-790

물의 단분자 흡수량을 계산하여 그림 12)에 나타냈다. 이 결과는 상대 습도 30~40%에서 흡수되는 물의 양에 상응된다.

짐과 룬드벨그에 의해 주창된 다발기능을 사용하여 공중합체 내의 물의 상태를 분석한 결과 EVOH 내의 기능성 그룹들은 상대습도 20% 미만에서는 강력한 수소 결합과 다발형성 때문에 소량의 물은 흡착되지 않는다.

물의 함량이 증가함에 따라 수소 결합은 파괴된다. 기능성 그룹들의

흡착은 BET이론에 따라 계산된 물의 단분자 흡수 상태인 상대습도 30%에서 흡착위치에 물이 찰 때까지 일어나며 상대습도 30%이상인 경우 물은 용액 상태에서 자유물기로 존재한다.

요네즈, 토고, 오가야는 저결정체의 EVOH에서 물의 흡수상태가 비정상적으로 일어나는 현상을 발견하였고 [그림 13]에서 EVOH의 물의 흡수곡선을 나타내었으며 [그림 14]에서 감소하는 흡수곡선을 나타내었다.

평형 흡수의 값이 온도의존 최대치를 나타낼 때 이상현상이 나타나게 되는데 이러한 현상은 무정형 부분에서 EVOH의 결정치 Tg가 상온 밑으로 떨어질 때 나타난다.

흡착의 첫 단계에서 피키안 확산 현상이 일어나는데 기울기 값으로부터 확산 계수D를 구할 수 있다.

$$D = \frac{\pi}{16} I^2 \dots \dots (1-9)$$

공식에서 I=기울기 (CmS^{-0.5})이다. [표 4]는 다른 에틸렌 함량에 따라 EVOH 내의 물의 확산 계수를 나타낸다.

4-6. EVOH의 기계적 특성

[표 5]는 EVOH 상품 등급의 기계적 특성을 나타내었다. 특이할 사항은 결정체 성질과 -OH 그룹의 분자간 상호작용으로 부터 고장력이 발생되며 비록 항복점에서는 낮더라도 신장도는 높다.

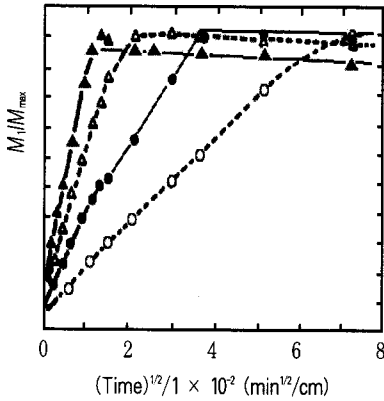
5. EVOH의 가스차단 특성

5-1. EVOH에 다른 가스의 투과성
이와사키와 호사이는 EVOH의 성분에 따라 산소가스의 차단성이 매우 우수하다고 발표하였으며, 더 자세한 가스차단성에 대한 연구가 많이 발표되었다.

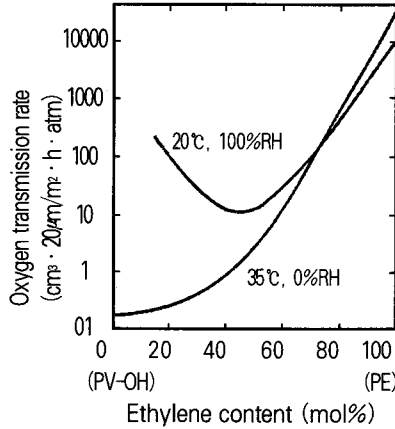
[그림 15]는 상대습도 0와 100%에서 EVOH의 다양한 에틸렌 성분에 따라 산소가스 투과를 나타낸다. 상대습도 0%에서 산소가스 투과율은 에틸렌의 함량이 증가함에 따라 현저하게 증가한다. 즉 가장 낮은 폴리비닐 알코올(에틸렌 = 0%) 값은 폴리에틸렌 값의 약 10⁵에 해당된다.

▼
EVOH에 대하여

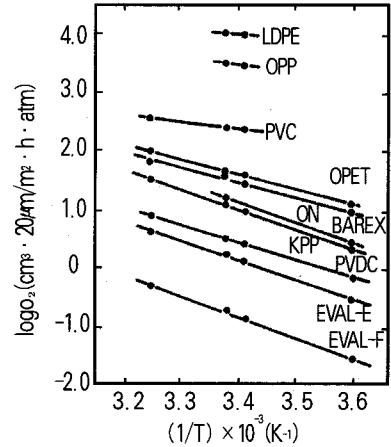
(그림 13) EVOH(에틸렌=32mol%)의 물의 흡수곡선



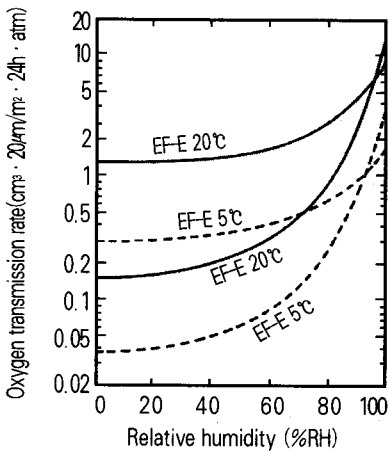
(그림 14) EVOH(에틸렌=32mol%)의 물의 감소되는 흡수곡선



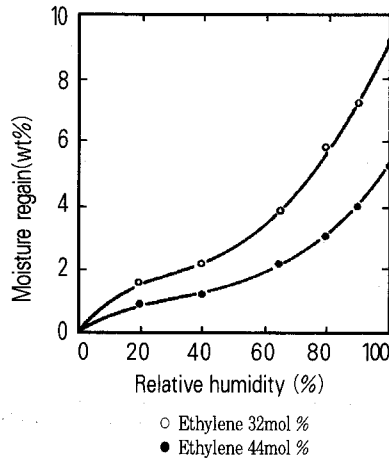
(그림 15) EVOH에서 에틸렌 함량과 산소투과율의 관계



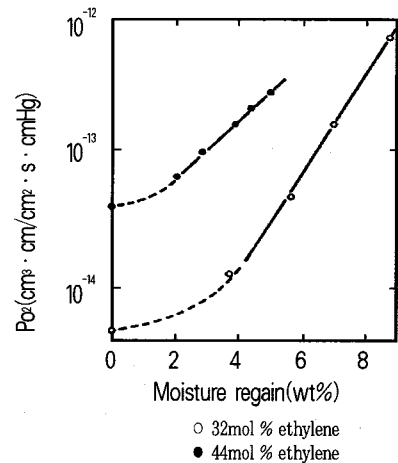
(그림 16) 상대습도 0%에서 산소가스 투과율에 대한 아레니우스 도표



(그림 17) EVOH 필름에 있어 산소투과율과 상대습도의 관계



(그림 18) 20°C에서 EVOH의 수증기 증기 흡수



상대습도 100%에서 산소가스 투과율은 에틸렌 함량이 45%일 때 최저치를 보이며 에틸렌함량이 감소함에 따라 현저하게 증가한다. 이러한 이유 때문에 이러한 공중합체들의 성형력과 다른 특성들과 같이 폴리비닐 알코올에 가스차단성 레진을 첨가하게 된다.

가스투과성 면에서 EVOH와 26에서 48mol% 에틸렌 함량이 상용화되는데 상대습도에 의존하고 열적 안정성과 관련하여 물딩온도에 따라

다르다.

[표 6]에서 식품포장에 쓰이는 여러 레진들의 0%상대습도에서 산소투과율을 비교하였는데 2개의 전형적인 EVOH에 32와 44mol% 에틸렌 함량이 대표적인 레진으로 나타난다.

EVOH의 산소가스차단 특성이 [표 7]에 가장 낮게 나타나 있다.

온도에 따라 산소가스의 투과율 변화에 대한 연구 결과 [그림 16]에 투과율에 대한 아레니우스 도표를

나타내었다. 비록 온도 범위가 적지만 폴리머의 산소투과 활성화에너지를 구하여 [표 7]에 표시하였다.

[표 9]에 전형적인 EVOH의 상품등급을 포함한 몇가지 폴리머에 대하여 상대습도 0%에서 몇 가지 다른 가스의 투과율을 나타내었다.

또한 다른 가스들의 차단성은 EVOH에서 가장 높게 나타났다.

가스들의 투과율을 보면 레진에 관계없이 $PH_2 > P_{CO_2} > P_{O_2} > P_{N_2}$ 순이다. 질소가스의 투과율이 가장 낮고

[표 6] 상대습도 0%에서 포장필름의 산소가스 투과율

Films	Po ₂ (cm ³ 20μm/m ² 24h atm)			
	5℃	20℃	23℃	35℃
EVAL-F	0.03	0.15	0.2	0.5
EVAL-E	0.31	1.3	1.8	4.1
High barrier PVDC	0.74	2.6	3.2	8.1
BAREX	3	-	15.5	-
Oriented Nylon 6	9.7	28	33	65
Non-oriented Nylon 6	-	-	100	-
Oriented PET	13	40	46	100
Rigid PVC ^c	-	240	260	370
Oriented polypropylene	-	2900	3200	-
LDPE	-	10000	10900	-

[표 7] 상대습도 0%에서 폴리머내의 산소가스투과의 활성화에너지

Films	Po ₂ (cm ³ 20μm/m ² 24h atm)			
	O ₂	N ₂	CO ₂	He
EVAL-F ^a	0.21	0.017	0.80	160
EVAL-E ^b	2.1	0.13	7.1	410
I, DPE	12000	3100	42000	28000
Oriented polypropylene	3000	730	9100	-
Polyethylene terephthalate	54	8	110	3100
Oriented Nylon 6	38	12	205	2000

^a Ethylene-vinyl alcohol copolymer with 32 mol % ethylene

^b Ethylene-vinyl alcohol copolymer with 44 mol % ethylene

[표 9] 상대습도 0%에서 폴리머내의 산소가스투과의 활성화에너지

Resin	ΔE (kcal/mol)
EVAL-F	16.3
EVAL-E	15.4
Extrudable high barrier PVDC	13.8
BAREX	15.4
Oriented Nylon 6	11.5
Oriented PET	11.7
Rigid PVC	5.8
Oriented polypropylene	(5.1) ^a
LDPE	(5.1) ^a

^a Temperature range too narrow to calculate ΔE.

[표 10] 25℃에서 예측된 가스투과율

Resin	τ-Value	Permeability coefficient (cm ³ mil/100in ² 24h atm)		
		N ₂	O ₂	CO ₂
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
PVDC	87	0.12	0.45	1.7
PAN	109	0.009	0.38	0.14

헬륨가스가 가장 높게 나타난 것은 가스분자들의 크기에 따라 다른데 헬륨 분자가 가장 작기 때문이다.

살라메는 90개의 다른 폴리머의 구조적 단위를 위한 변수인 'n'를 사용하여 폴리머 구조와 가스 투과 계수의 상호관계를 연구하였는데 다음 공식에 따라 가스의 투과 계수들이 표현된다.

$$P_{N_2} = 1.52 \times 10^9 \exp(-0.115n) \quad (1-10)$$

$$P_{O_2} = 6.1 \times 10^9 \exp(-0.115n) \quad (1-11)$$

$$P_{CO_2} = 22 \times 10^9 \exp(-0.115n) \quad (1-12)$$

질소, 산소, 이산화탄소의 투과 계수 비율은 1 : 4 : 14.4이며 각 폴리머에 따라 이러한 비율은 다르다. 가스 투과 계수의 예측된 값들은 [표 10]에 나타났다.

[표 9]에서 나타난 측정값과 [표 10]의 예측 값의 비교로부터 살라메의 연구는 반량적으로 적용할 수 있는데 예를 들어 EVAL-F의 P_{N₂} : P_{O₂} : P_{CO₂} 비율은 측정된 값의 경우 1 : 12.4 : 47이고 예측된 값의 경우 1 : 4.5 : 15이다.

투과 계수는 폴리머의 구조와 보조구조에 따라 다른데 결정상태나 무결정 상태는 다음과 같은 몇 가지로 분류해 볼 수 있고 이에는 반델 발스힘, 이온화 그룹 사이의 상호작용, 수소결합 등이 존재한다. 폴리머에서 가스용해도는 반드시 투과 계수에 영향을 미치는데 왜냐하면 투과 계수는 폴리머 내의 가스 용해와 확산 계수로 계산되기 때문이다. [6]

(계속)