

이축연신 PP/EVOH 블렌드 필름의 차단 성질 및 모폴로지

여중호 · 이종훈[†] · 박찬석 · 이기준 · 남재도* · 김성우**

서울대학교 화학공학과, *성균관대학교 고분자공학과, **경기도대학교 화학공학과

(2000년 4월 17일 접수)

Barrier Property and Morphology of Biaxially Oriented PP/EVOH Blend Film

Jong Ho Yeo, Chong Hoon Lee[†], Chan-Seok Park, Ki-Jun Lee, Jae-Do Nam*, and Seong Woo Kim**

Department of Chemical Engineering, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

*Department of Polymer Science and Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

**Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon 442-760, Korea

[†]e-mail: jhlee586@hanmail.net

(Received April 17, 2000)

요약: 본 연구에서는 블렌드 내의 분산상을 잘 발달된 판상 구조로 발전시켜 폴리프로필렌 (PP)/에틸렌 비닐알코올 공중합체 (EVOH) 블렌드의 차단 성질을 향상시키기 위하여 필름 제조 공정으로써 이축연신 공정을 이용하였다. 분산상 수지와 연속상 수지의 점도비로부터 용융 압출 공정시 변형의 정도를 파악하기 위하여 각 수지의 유변물성을 측정하였으며, 상용화제 함량과 연신 배율 및 연신 온도 등이 이축연신 블렌드 필름의 산소 투과도와 모폴로지에 미치는 영향을 조사하였다. 15 wt%의 EVOH를 첨가한 PP/EVOH 블렌드 필름의 산소차단성은 EVOH 분산상이 이축연신에 의해 넓은 면적의 판상구조로 발전되어 순수 PP에 비해 10배 정도까지 증가한 것으로 나타났다. 모폴로지를 조절하고 두 상간의 계면결합력을 증진시키기 위하여 PP-*g*-MAH와 ionomer를 사용한 결과, 차단 효과를 효과적으로 향상시키기 위해서는 상용화제를 블렌드에 최적의 함량으로 첨가해야 한다는 사실을 알 수 있었다. 또한 높은 연신 배율과 연신 온도로 이축연신하여 제조된 블렌드 필름에서 더욱 뚜렷한 판상 모폴로지가 관찰되었으며, 차단효과는 증가한 것으로 나타났다.

ABSTRACT: In this study, biaxially oriented film process was used to improve barrier property of polypropylene (PP)/ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH) blends by inducing a laminar morphology of the dispersed phase in the matrix phase. In order to examine the extent of deformation during melt extrusion process, the rheological properties of the resins were measured and the viscosity ratio of the dispersed phase to the continuous phase was determined. The effects of compatibilizer content, draw ratio, and draw temperature on the oxygen permeability and morphology of biaxially drawn blend films were studied. The laminar morphology of the EVOH phase with a larger area of thinner layer induced by biaxial orientation was found to result in a significant increase in oxygen barrier property of PP/EVOH (85/15) blends by about 10 times relative to the pure PP. When both PP-*g*-MAH and ionomer were used as the compatibilizers, there existed an optimum level of compatibilizer content for obtaining improved barrier properties with a well developed laminar structure. In addition, higher draw ratio and draw temperature were found to be more favorable processing conditions in obtaining higher barrier blends.

Keywords: PP/EVOH blends, biaxially oriented film, laminar morphology, oxygen barrier property.

서 론

식품포장 필름, 연료탱크, 유기용매 저장용기 등의 제조에 응용되는 플라스틱 재료는 내용물의 장기보존을 위해서 산소 및 수분 그리고 휘발성이 높은 유기용매에 대한 차단성이 요구되며, 또한 기계적 강도도 충족되어야 하는 재료로서 금속이나 유리 재료에 비해 경량성, 유연성, 강도, 투명성, 가공성 면에서 많은 장점을 지니고 있다.¹⁻⁴ 그러나 대부분의 고분자 물질은 기체나 유기용매에 대해서 높은 투과 성질을 갖고 있다.

현재 사용되고 있는 대부분의 식품포장용 필름은 외부로부터 산소를 차단하여 내용물의 부패를 방지하기 위하여 다층 필름형태로서 제조되고 있다. 극성수지인 에틸렌 비닐알코올 공중합체 (copolymer of ethylene vinyl alcohol, EVOH)는 산소와 유기성분의 투과에 대한 높은 저항성질을 갖지만 수분 존재하에서는 물이 가소제 역할을 하게 되어 그 투과 차단성이 현격하게 감소하게 된다.⁵ 반면에, 폴리올레핀 수지는 산소 차단성 면에서는 열세이지만 수분 차단성은 매우 우수한 수지로 알려져 있다. 따라서 높은 차단 성질을 갖는 식품포장용 필름은 차단소재에 대한 수분의 영향을 억제하기 위하여 일반적으로 3층으로 구성되어 있는데, 즉 외층 및 내층은 폴리올레핀 수지 필름이고 중간층은 EVOH 혹은 나일론 수지로 제조된 필름이 사용되고 있다. 그러나 이러한 필름의 제조에 이용되는 공압출 및 라미네이션 공법은 다수의 압출기 및 다이, 적절한 접착제, 여러 단계의 조업공정 등을 필요로 하기 때문에 설비투자비가 많이 소요될 뿐만 아니라 공정을 제어하기가 매우 어렵고, 또한 특성이 각각 다른 수지 필름으로 강하게 접착되어 있어서 재활용이 어렵다는 것이 큰 단점으로 지적되어 왔다.

최근 들어서 이러한 문제점들을 해결하기 위해 EVOH, nylon, polyvinylidene chloride (PVDC), polyacrylonitrile (PAN) 등과 같은 차단성이 우수한 물질과 가격이 저렴한 폴리올레핀 수지와와의 블렌딩이 시도되고 있다.^{6,7} 이러한 블렌드 시스템에 있어서 차단성은 분산상(차단 소재)을 가공 공정 중에 판상 모폴로지 형태로 발현시켜 투과 매체의 투과 경로를 증가시킴으로써 향상될 수 있다. 고분자 블렌드

의 차단 성질은 블렌드를 구성하는 각 성분의 고유의 차단 특성뿐만 아니라 최종 제품의 모폴로지에 의해서도 영향을 받게 된다. 구형 혹은 섬유형태의 모폴로지의 경우 블렌드의 차단성은 미소하게 증가되는 반면, 블렌드내의 분산상의 모폴로지를 압출가공 공정의 연신 과정을 통하여 판상 형태로 형성시키면 그 차단성은 뚜렷하게 증가하는 것으로 보고되고 있다.⁶⁻¹⁰ 일반적으로 블렌드의 모폴로지는 구성 성분의 유변물성, 계면장력, 조성, 응력 및 혼합 정도, 블렌딩의 절차 등 여러 요인에 의해 결정된다. 실제로 두 상간의 계면장력이 낮고, 연속상의 점도와 가공 공정과정에서 부과되는 전단율이 높을수록 블렌딩시 분산상이 용이하게 변형되고 잘 분쇄된다는 사실을 실험적으로 밝힌 바 있다.¹¹⁻¹³ 또한 용융 블렌딩시 전단흐름에서 보다는 연신 흐름에서 분산상의 변형이 더욱 효과적으로 이루어진다는 것을 확인하였다.

최근 미국 듀폰사에서는 농약 및 유기 용매류의 용기로 사용되고 있는 유리병이나 금속용기의 대용재 또는 자동차용 연료탱크로 적용하기 위하여 중공성형 가공 시 저전단력 하의 다이 내에서 용융수지가 연신될 때 분산상(차단성 물질)을 판상 모폴로지 구조로 발현시켜 유기용매 및 기체차단성을 부여한 HDPE/Nylon 블렌드 수지 제품 (Sclar RB)을 개발하여 시판하고 있다. 이러한 블렌드 수지로 제조된 용기의 투과도는 공압출 공정에 의해 제조된 다층 용기의 투과도에 거의 근접하는 것으로 보고하고 있다.

최근에는 식품포장용 필름을 제조하기 위해 주로 응용되는 블로운 필름 압출 공정을 이용하여 용융 수지가 공기에 의하여 냉각될 때 draw down ratio (DDR)과 bubble up ratio (BUR)를 조절하여 연신 효과를 제공함으로써 차단성이 우수한 LLDPE (LDPE)/EVOH 블렌드 필름을 개발하였다.^{10,14} 특히 그들은 DDR과 BUR의 비율이 1.0에 가까울 때, 즉 MD와 RD방향의 연신이 균등하게 일어날 때 분산상의 모폴로지가 판상 형태로 효과적으로 발현될 수 있다는 사실을 제시하였다.

Kamal 등은⁸ 캐스팅 압출 필름 공정에서 연신 흐름을 유발하여 분산상의 모폴로지를 판상 구조로 효과적으로 형성시키기 위하여 확대/축소 형상을 갖는 평판 다이를 설계하였으며, 이를 이용하여 층상 구조를 갖는 PP/EVOH 블렌드 필름을 성형할 수 있었

다. 그러나 다이 내의 비균일한 유동장의 영향으로 인하여 필름 내에서 분산상이 전체적으로 균일하게 판상 구조로 분포되지 못함으로써 25 vol%의 EVOH를 함유한 블렌드의 산소차단성은 순수 PP에 비하여 2.5-3.0배 정도밖에 향상되지 못하였다. Faisant 등은² 이를 개선하기 위하여 캐스팅 필름 압출 공정 시 용융 PP/EVOH 블렌드 수지가 다이로부터 배출될 때 냉각률의 속도와 냉각률 사이의 압축힘을 조절함으로써 MD 및 TD 방향으로 연신 과정이 일어나도록 하였다. 그 결과 블렌드 필름에서 판상 혹은 섬유상 형태의 분산상이 혼재되어 있는 모폴로지를 관찰할 수 있었으며, 20 vol%만의 EVOH를 사용하여 산소차단성 면에서 순수 PP 대비 7배 정도 향상된 PP/EVOH 블렌드 필름을 제조할 수 있었다.

본 연구의 목적은 이축연신 필름 공정을 이용하여 블렌드 내에 EVOH 분산상이 효과적으로 연신되도록 하여 면적이 넓고 두께가 얇은 판상구조로 발현시킴으로써 산소차단 성질이 우수한 PP/EVOH 블렌드 필름을 제조하는 것이다. 또한 이러한 공정에 의해 얻은 블렌드 필름의 산소차단 성질 및 모폴로지에 상용화제 함량, 연신 배율, 연신 온도 등이 미치는 영향을 살펴보고자 한다.

실 험

실험재료. 본 실험에서는 고분자 블렌드를 구성하는 연속상 수지로 이축연신 필름용 등급인 폴리프로필렌 (HF21AGT, 삼성중합화학)을 사용하였으며, 분산상 수지로는 산소 차단성이 매우 우수한 에틸렌 비닐알코올 공중합체 (EP-E105B, Kuraray)를 선정하였다. 또한 용융 혼합시 극성수지 (EVOH)와 비극성수지 (PP)간의 상용성을 증진시키기 위하여 두 종류의 상용화제, 즉 Exxon사의 maleic anhydride grafted PP (PP-g-MAH; PO1015)와 ethylene acrylic acid ionomer (Ionomer; IT7020)를 사용하였다.

블렌드의 제조. PP와 EVOH의 질량비는 85:15의 비율로 고정시키고 상용화제는 0, 2.0, 4.0, 7.0, 10.0 phr로 변화시켜 삼상 블렌드를 제조하였다. EVOH는 흡습성이 매우 높기 때문에 용융 가공 전에 진공건조기에서 12시간 동안 60 °C의 온도로 건조하

였다. 먼저 연신 필름용 캐스팅 필름을 얻기 위하여 평판 다이와 권취 장치가 부착된 일축 압출기 (Haake, Rheomix 252)를 이용하였으며, 스크류의 지름이 19 mm이며 길이 대 지름의 비 (L/D)가 25.0이다. 용융수지가 배출되어 나오는 평판다이는 길이가 100 mm이고, 폭이 1.4 mm이었다. 캐스팅 필름 제조 시 압출기의 온도분포는 배럴 부분에서 190, 205, 220 °C, 다이에서는 230 °C였으며, 스크류의 회전속도는 40 rpm으로 하였다. 또한 이러한 캐스팅 필름 공정에서 블렌드가 MD방향으로의 연신이 일어나지 못하도록 하기 위하여 다이로부터 배출되는 용융수지의 선형속도와 냉각물에 의한 권취속도의 비를 1.0으로 고정하였다. 이렇게 제조된 두께 1.05 mm의 무연신 블렌드 필름을 87 mm (가로)×87 mm (세로)의 크기로 절단하여 연신용 시편을 제조하였으며, 제조된 시편을 Toyoseiki 사의 이축연신기를 이용하여 질소 분위기 하에서 1.220 m/min의 속도로 동시에 연신시켜 이축연신 필름을 제조하였다. 이때 이축연신 블렌드 필름의 산소투과도와 모폴로지에 대한 연신 공정 조건의 영향을 고찰하기 위하여 연신 배율은 2.5×2.5 , 3.5×3.5 , 4.5×4.5 , 연신온도는 150, 155, 160 °C로 변화시키면서 실험을 수행하였다. Figure 1은 압출 공정을 이용하여 캐스팅 필름으로부터 이축연신 필름을 제조하기 위한 실험적인 절차를 나타내는 개략도를 보여주고 있다.

유변물성의 측정. 블렌드 및 neat resin의 유변물성은 전단속도 0.1-100 sec^{-1} 범위에서는 Rheometrics Mechanical Spectrometer (RMS 800)를 사용하여 측정하였으며, 전단속도 80-104 sec^{-1} 범위에서는 capillary viscometer (Rosand, RH8-2)를 이용하여 구하였다. RMS에 반경 25 mm, 두께 2 mm인 회전 평형셀을 장착하여 200, 220 °C의 시험온도에서 복소점도 η^* 를 측정하였다. 모든 실험은 등온상태에서 고분

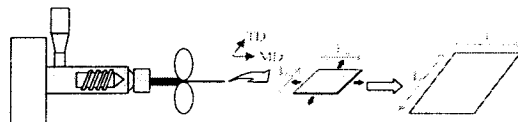


Figure 1. Schematic diagram of experimental procedure for obtaining biaxially oriented PP/EVOH blend films.

자의 분해 현상을 제거하기 위하여 질소 분위기 하에서 행하였다.

모폴로지 분석. 무연신 필름 및 연신 필름의 모폴로지를 분석하기 위하여 시료를 액체질소로 급냉하여 절단한 후에 파단면을 주사전자현미경 (SEM, JSM-T200)을 이용하여 PP/EVOH 블렌드 내 EVOH 분산상의 모폴로지와 두 상의 계면상태를 관찰하였다. 특히 연신 필름인 경우 그 두께 (40 μm 이하)가 매우 얇기 때문에 파단전에 노치를 만들어 시료를 준비하였다.

산소투과도 측정. 필름의 산소투과도는 ASTM D-3985에 의하여 Figure 2에서와 같이 투과셀, 항온조, 압력측정 센서, A/D converter, 진공펌프 등으로 구성된 장치를 제작하여 측정하였다. 투과셀에 삽입된 필름을 기준으로 상부에는 1기압의 산소를 채우고 하부는 진공상태로 유지하여 시간이 지남에 따라 필름을 통해 투과된 산소에 의해 변화하는 하부의 압력을 측정하고 이로부터 다음 관계식을 이용하여 투과도를 구하였다.

$$P = \frac{V \cdot L}{\Delta t \cdot A \cdot \Delta p} \quad (1)$$

$$V = \left(\frac{\Delta p_2 \cdot V_2}{T} \right) \cdot \left(\frac{273}{T} \right) \quad (2)$$

여기서 P 는 투과도 상수, V 는 투과된 산소량, L 은 필름두께, Δt 는 투과시간, A 는 필름면적, Δp 는 상부와 하부의 압력차, Δp_2 는 하부에서의 압력증가, ΔV_2 는 하부의 부피, T 는 온도를 나타낸다.

결과 및 고찰

블렌드를 구성하는 수지의 유변물성 (점성, 탄성, 점탄성)은 블렌드의 모폴로지 조절에 있어서 중요한 인자로 작용한다. 따라서 분산상의 모폴로지를 면적이 크고 두께가 얇은 판상구조로 발현시킴으로써 높은 산소차단 성질을 갖는 필름을 제조하기 위한 최적의 가공조건을 도출하기 위해서는 가공조건에 대응되는 변수인 전단속도 및 온도에 따른 유변물성의 변화를 측정하고 파악하는 것이 매우 중요하다.

블렌드를 구성하는 PP와 EVOH에 대하여 200과

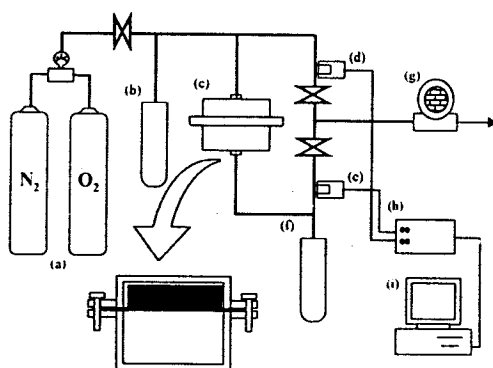


Figure 2. Schematic of the experimental set-up for measuring oxygen permeability of the film. Components of the system: (a) permeant gas, (b) upstream cylinder, (c) permeation cell, (d) pressure transducer 1, (e) pressure transducer 2, (f) downstream cylinder, (g) vacuum pump, (h) A/D converter, (i) PC.

220 $^{\circ}\text{C}$ 에서의 전단속도에 따른 전단점도를 Figure 3에 나타내었다. 낮은 전단속도에서는 정상상태의 전단점도를 측정할 수 없기 때문에 전단속도 100 sec^{-1} 이하에서의 점도 데이터는 Cox-Mertz 법칙에¹⁵ 의하여 동력학적 상태에서 측정된 복소점도로부터 얻었다. Carreau-Yosuda 모델식에¹⁶ 의해 나타난 곡선은 실험적인 데이터와 잘 일치함을 보여주고 있다. 모델식에서의 상수값들은 비선형 회귀 방법에 의해 결정되었으며 그 수치들을 Table 1에 나타냈다. 그림에서 보듯이 낮은 전단속도에서는 PP의 점도가 EVOH의 점도보다 크지만 전단속도가 높은 영역에서는 PP의 높은 전단 민감성으로 인하여 오히려 EVOH의 점도보다 작음을 알 수 있다. 이는 압출공정에서의 스크류의 회전속도에 따라 두 수지의 점도비 ($\lambda = \eta_{\text{EVOH}}/\eta_{\text{PP}}$)가 변할 수 있다는 것을 의미한다. 일반적으로 분산상 수지와 연속상 수지의 점도비 ($\lambda = \eta_d/\eta_m$)에 따라 압출 용융시 분산상의 모폴로지 형태 (입자상, 섬유상, 판상)가 달라지게 된다. 점도비가 1.0에 근접할수록 연속상으로부터 분산상으로 응력 전달이 효과적으로 일어나기 때문에 블렌딩시 분산상이 용이하게 변형되고 분쇄된다. 반면에 1.0의 값이 증가하게 되면 변형의 정도는 감소한다.^{8,12} 따라서 분산상의 모폴로지 발현에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있는 점도비를 가공변수에 의해 조절함으로써 블렌드 필름에서 최적의 판상 모폴로지 구

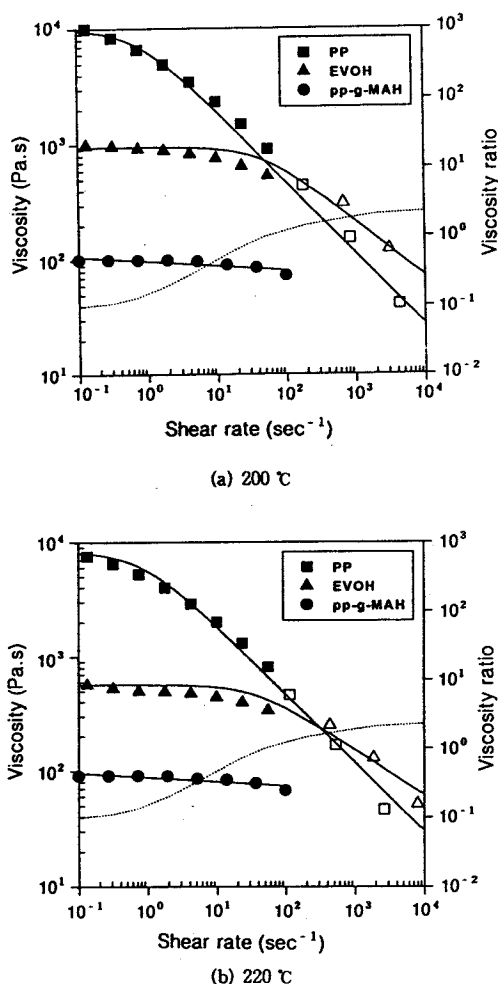


Figure 3. Shear viscosity and viscosity ratio of PP and EVOH as a function of shear rate at (a) 200 °C and (b) 220 °C.

조를 구현할 수 있음을 확인할 수 있었다. 그림에서 보듯이 실제 압출 가공조건에 대응하는 전단속도 50-500 sec^{-1} 범위에서는 점도비가 거의 1에 근접한 값을 갖는 것으로 나타났다. 그러므로 분산상(EVOH)은 전단흐름에서 연속상으로부터 가해지는 응력에 의해 효과적으로 용이하게 변형될 수 있을 것으로 생각된다.

상용화제에 의한 불용성 블렌드 시스템의 상용성의 변화를 측정된 유변물성으로부터 조사하였다. Figure 4는 상용화제(PP-g-MAH) 함량에 따라 220 °C에서 용융 블렌드 시료의 복소점도의 변화를 보여주고

Table 1. Parameters in Carreau-Yosuda Model Describing Shear Viscosity Behavior of PP and EVOH

	temperature	η_0 (pa·s)	η_∞ (pa·s)	λ (sec)	n	a
PP	200 °C	10000	0	1.379	0.381	1.25
EVOH	200 °C	950	0	0.021	0.513	1.25
PP	220 °C	8300	0	1.225	0.403	1.25
EVOH	220 °C	570	0	0.027	0.064	1.25

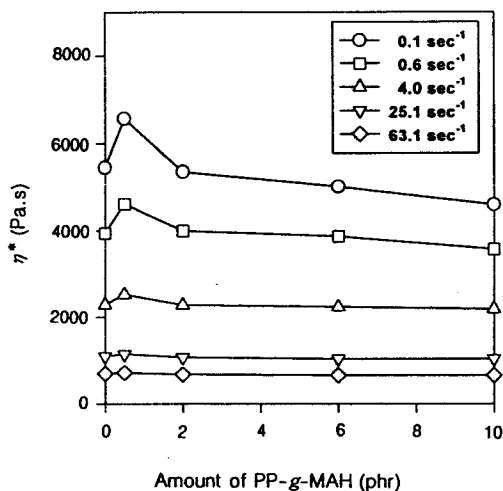


Figure 4. Complex viscosity of PP/EVOH blends as a function of PP-g-MAH content with various frequencies.

있다. 진동수가 증가할수록 복소점도가 감소하는 경향을 나타내고 있는데, 이는 블렌드 수지가 전단박화 현상을 보이는 의가소성(pseudoplastic) 물질임을 의미한다. 상용화제 함량이 0.5 phr로 증가할 때까지 PP/EVOH/PP-g-MAH 블렌드의 복소점도는 증가하고 그 이후에는 오히려 감소하였으며, 상용화제 함량이 2 phr 이상에서는 거의 일정한 값을 보이는 것으로 나타났다. 특히, 전단속도가 낮을수록 이러한 현상은 뚜렷하게 나타남을 알 수 있다. 이는 상용화제 함량이 증가하게 되면 두 상간의 계면 결합력이 증진되어, 결국 용융 블렌드 시료의 변형에 대한 저항이 증가했기 때문이라고 볼 수 있다. 그러나 임계 함량(본 연구에서는 0.5 phr) 이상에서는 상용화제가 계면결합력의 증가에 더 이상 기여를 하지 못하게

되고, PP 혹은 EVOH에 비해 상대적으로 낮은 점도를 갖는 PP-*g*-MAH 수지의 함량이 증가함으로써 블렌드 시료의 점도는 감소하는 경향을 보이는 것으로 해석할 수 있다.

앞서 언급하였듯이, 캐스팅 필름 공정은 블렌드 필름의 차단 성질을 향상시키는데 있어서 한계를 지니고 있다. 왜냐하면 이 공정에서는 용융수지가 고체상의 필름으로 변할 때 충분한 이축연신이 이루어지지 못하여 분산상이 넓은 면적의 판상 구조로 변형되기 어렵기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 실제 필름 생산라인에서 응용되는 이축연신 필름 공정을 모사하여 캐스팅 압출 필름 공정을 포함한 실험적인 이축연신기를 이용함으로써 차단 성질이 우수한 PP/EVOH 블렌드 필름을 제조하고자 하였으며, 상용화제 함량, 연신 배율, 연신 온도 등이 블렌드 필름의 차단성질과 모폴로지에 미치는 영향을 고찰하였다.

Figure 5는 연신온도 160℃에서 연신배율 3.5×3.5로 이축연신한 PP/EVOH 블렌드 필름의 산소투과도를 두 종류의 상용화제 PP-*g*-MAH와 ionomer의 함량에 따라 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 산소투과도는 상용화제 종류에 관계없이 그 함량에 따라 비슷하게 변화하였으며, 상용화제 함량이 증가함에 따라 산소투과도는 초기에 감소하는 경향을 보이고 있다. 이는 상용화제가 어느 수준의 함량까지 첨가되면 연신필름 공정 중 PP 연속상으로부터 EVOH 산상으로 용력이 효과적으로 전달되어 EVOH 층상의 개수와 면적이 증가하고 그 두께는 감소하기 때문이라고 볼 수 있다. 상용화제를 첨가하지 않은 미상용화된 블렌드의 경우 산소 투과도가 25.8 cm³-mm/m²-24 hr-atm로서 가장 낮은 차단 효과를 보이고 있다. 이러한 결과는 PP와 EVOH의 계면에서 두 상간의 낮은 계면 접착력으로 인하여 필름 연신과정 중 형성된 미세기공을 통하여 산소 분자들이 쉽게 투과할 뿐만 아니라, 또한 분산상 입자들이 두 상간의 높은 계면장력으로 인하여 쉽게 응집되어 EVOH 판상의 수가 감소됨으로써 결국 투과매체의 투과경로가 감소되었기 때문이라고 볼 수 있다. 차단 효과의 감소는 상용화제의 함량이 높은 경우에도 관찰되었다. 상용화제가 적정 수준 이상(본 연구에서는 4 phr)으로 첨가되면 판상 형태로 존재하는 분산상의 개수는 증가하지만 그 크기가 매우 작아져서 오히려 차단 효

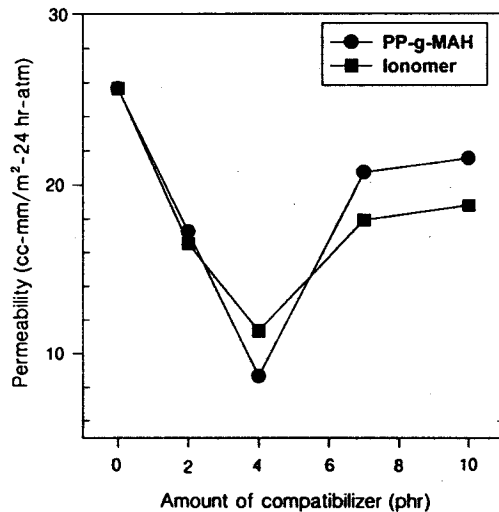
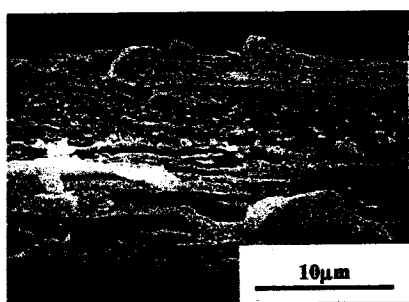


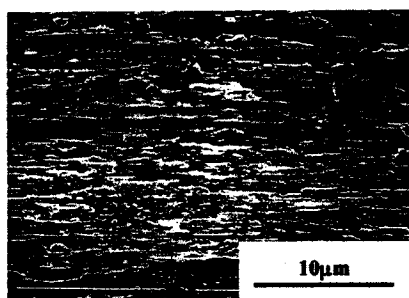
Figure 5. Oxygen permeability of PP/EVOH/PP-*g*-MAH and PP/EVOH/Ionomer blend films as a function of the amount of compatibilizer.

과가 떨어지는 것으로 생각된다. 이 현상은 Figure 6과 7에서의 상용화제 함량에 따른 이축연신 블렌드 필름의 모폴로지 변화로 확인할 수 있었다. 이상의 결과로부터 분산상이 판상 구조로 잘 발달되어 차단 성질이 우수한 블렌드 필름을 얻기 위해서는 상용화제를 블렌드에 최적의 함량으로 첨가해야 한다는 사실을 알 수 있다.

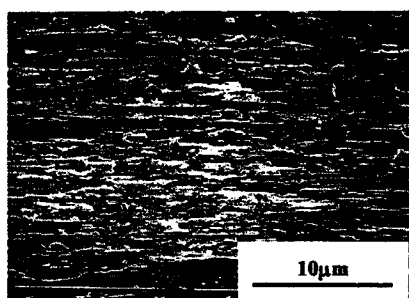
한편, 무연신 순수 PP 필름의 산소투과도는 92.3 cm³-mm/m²-24 hr-atm으로 측정되었는데, 이는 문헌치와² 거의 유사한 것으로 나타났다. 반면에 이축연신된 PP 필름의 투과도는 68 cm³-mm/m²-24 hr-atm으로 얻어졌으며, 이러한 연신에 의한 투과도의 감소는 연신과정에 따른 결정화도의 증가에 기인하는 것으로 볼 수 있다. 특히 상용화제 함량이 4 phr인 경우, 연신 블렌드 필름의 투과도는 9.3 cm³-mm/m²-24hr-atm로서 산소투과도가 0.042 cm³-mm/m³-24 hr-atm인 EVOH를 15 wt% 혼합하여 순수 PP에 비해 10배 정도 향상된 차단 성질을 갖는 블렌드 필름을 얻을 수 있었다.¹⁷ 본 연구를 통해 제조된 PP/EVOH 블렌드 필름은 지금까지 보고된 결과들과 비교하면 상당히 향상된 차단 성질을 갖는 것으로 나타났다. 따라서 소량의 차단성 소재를 혼합하여 차단성이 우수한 블렌드를 얻기 위해서는 필름 제조시 이축



(a) 0 phr



(b) 4 phr

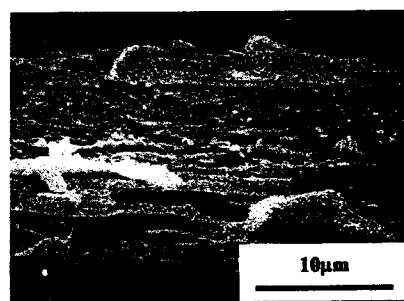


(c) 10 phr

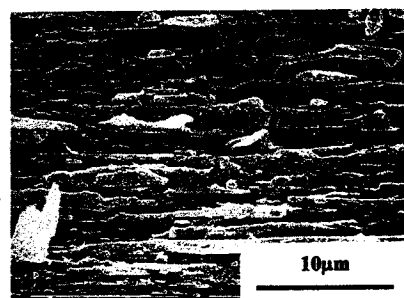
Figure 6. SEM micrographs of biaxially drawn PP/EVOH blends films with various PP-*g*-MAH contents.

으로 동일한 배율로 연신하는 것이 효과적인 방법임을 알 수 있다.

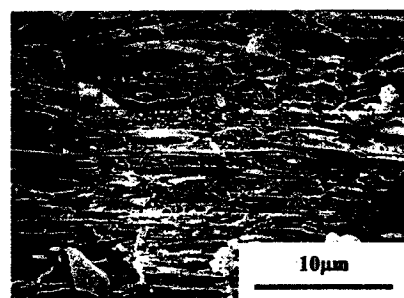
한편, 이축연신 공정에서의 연신배율은 블렌드 내의 분산상의 모폴로지 구조의 변화에 중요한 영향을 미칠 수 있다. 이축연신 블렌드 필름에서 연속상에 분포되어 있는 분산상의 입자는 연신배율에 따라 다양한 면적과 두께를 갖는 판상 구조로 변형된다. Figure 8에서 상용화제 함량이 4 phr이고 연신온도가 160 °C일 때 연신배율에 따라 이축연신 PP/EVOH (85/15) 블렌드 필름의 산소투과도의 변화를



(a) 0 phr



(b) 4 phr



(c) 10 phr

Figure 7. SEM micrographs of biaxially drawn PP/EVOH blends films with various ionomer contents.

나타내고 있다. 산소투과도는 연신배율이 증가함에 따라 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 분산상 입자들이 보다 높은 정도로 변형되면 두께는 얇아지지만 면적이 증가하여, 결국 블렌드 내에서 투과매체의 투과경로가 길어짐으로써 나타나는 결과라고 생각된다. 이와 같은 연신배율에 따른 블렌드의 모폴로지의 변화를 Figure 9의 SEM 사진으로 확인할 수 있다. 그림에서 보듯이 높은 연신배율에 의해 제조된 블렌드 필름에서 EVOH 분산상이 더욱 넓은 면적의 판상 구조로 발달된 모습을 관찰할 수 있다.

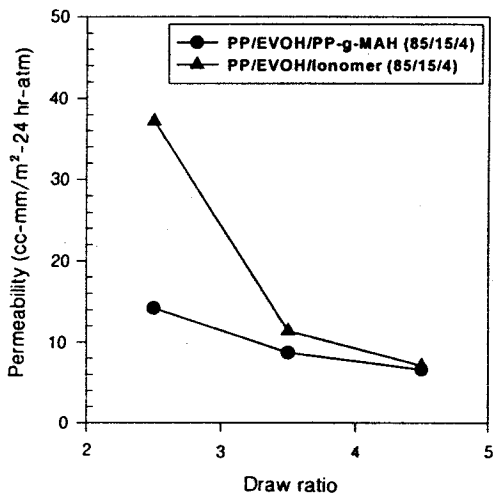


Figure 8. Oxygen permeability of PP/EVOH/PP-g-MAH (85/15/4) and PP/EVOH/Ionomer (85/15/4) film as a function of draw ratio.

이축연신 공정에서의 연신온도도 일반적으로 최종 필름의 모폴로지 변화에 중요한 영향을 미치는 공정

변수들 중의 하나로 간주되어 왔다. 특히 이축연신 블렌드 필름의 제조시에는 그 영향이 더욱 두드러질 것으로 예상되어, 본 연구에서는 블렌드의 모폴로지와 밀접한 관계가 있는 투과도에 대한 연신온도의 영향을 고찰하였다. Figure 10의 결과에서 연신온도가 150에서 160 °C까지 증가할 때 이축연신 블렌드 필름의 투과도는 71% 정도 감소하였음을 알 수 있다. 분산상인 EVOH의 용융온도보다 낮은 온도 범위에서는 EVOH 입자들이 연신온도가 높을수록 PP 연속상에서 외부로부터 전달되는 응력에 의해 더욱 효과적으로 판상 형태로 변형되어 이러한 결과를 나타냈다고 추정된다. 이 결과는 연속상과 분산상 수지의 유변물성의 차이에 의해 입증될 수 있는데, Figure 3의 결과에서 나타났듯이 온도가 높을 때 EVOH 수지는 PP 수지에 비해 낮은 점성을 갖기 때문에 분산상이 높은 연신온도에서 더욱 쉽게 판상 구조로 변형될 수 있음을 시사한다. 그러나 본 연구 결과는 Gohoil 등이¹⁷ PET/EVOH 블렌드 시스템에 있어서 연신온도가 증가할수록 블렌드 필름의 산소투과도는

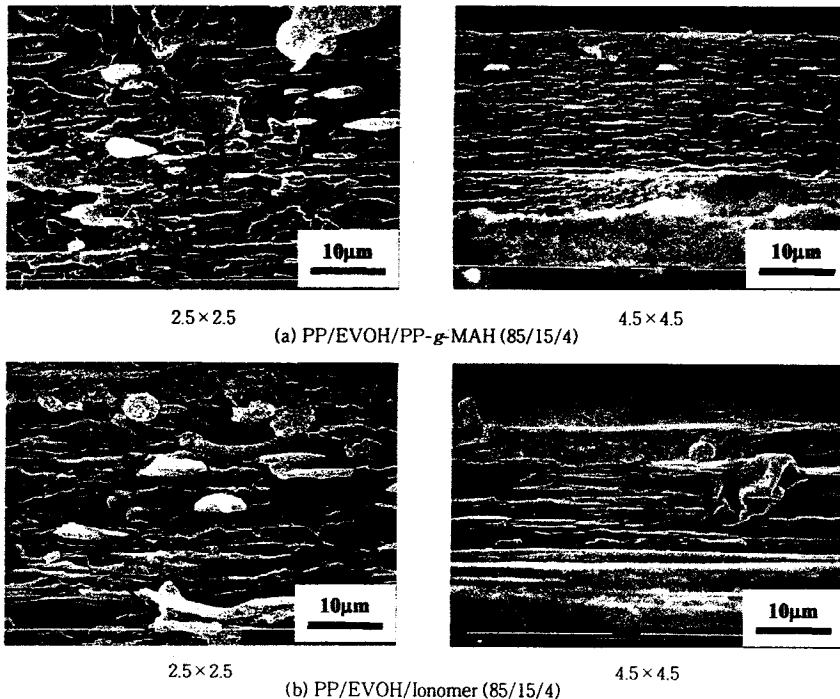


Figure 9. SEM micrographs of fractured surfaces of biaxially oriented blend films with draw ratios.

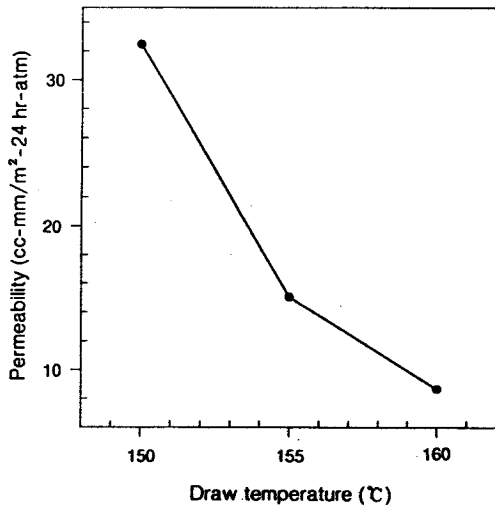


Figure 10. Oxygen permeability of biaxially drawn PP/EVOH/PP-*g*-MAH (85/15/4) blend film as a function draw temperature.

증가한다고 보고한 연구 결과와 상반된 결과를 보이고 있다. 이는 PET/EVOH 블렌드에서는 PP/EVOH 블렌드와는 반대로 EVOH 수지가 연속상을 이루는 PET 수지보다 높은 점성을 나타내어 변형에 대한 저항력이 높기 때문이라고 생각된다.

결 론

본 연구에서는 이축연신 공정을 이용하여 블렌드 내에서의 분산상을 넓은 면적의 판상구조로 발현시킴으로써 산소차단성이 매우 향상된 PP/EVOH 블렌드 필름을 제조할 수 있었으며, 상용화제 함량 및 연신 공정조건이 이 블렌드 필름의 산소투과도와 모폴로지에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) PP와 EVOH의 전단율에 따른 점도거동은 Carreau-Yosuda 모델식에 의해 잘 묘사되었으며, 전단속도 50-500 sec⁻¹ 범위에서는 점도비가 거의 1.0에 근접한 값을 갖는 것으로 나타났다.

(2) 이축연신 공정을 이용하여 PP/EVOH 블렌드 내에서의 EVOH 분산상을 넓은 면적의 판상 구조로 발현시킴으로써 블렌드 필름의 산소차단 효과가 순수 PP 수지에 비하여 10배 정도 증진되었다.

(3) 본 연구에서는 상용화제로서 PP-*g*-MAH와 ionomer를 사용한 결과, 그 종류에 관계없이 분산상이 판상 구조로 잘 발달되어 차단 효과가 우수한 블렌드 필름을 얻기 위한 최적의 상용화제 함량은 4 phr로 나타났다.

(4) 연신공정 조건인 연신배율과 연신온도가 증가함에 따라 PP/EVOH 블렌드 필름의 산소차단 효과는 증가하였다.

참 고 문 헌

1. G. W. Lohfink and M. R. Kamal, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 1404 (1993).
2. J. B. Faisant, A. A. Kadi, M. Bousmina, and L. Deschenes, *Polymer*, **39**, 533 (1998).
3. C. K. Samios and N. K. Kalfoglou, *Polymer*, **39**, 3863 (1998).
4. M. R. Kamal, I. A. Jinnah, and L. A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1337 (1984).
5. C. A. Finch, *Polyvinyl Alcohol*, John Wiley and Sons, New York, 1993.
6. P. M. Subramanian, *Polym. Eng. Sci.*, **25**, 483 (1985).
7. P. M. Subramanian and V. Mehra, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 663 (1987).
8. M. R. Kamal, H. Garmabi, S. Hozhabr, and L. Arghyris, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 41 (1995).
9. R. M. Holsti-Meittinen, K. P. Perttila, J. V. Seppala, and M. T. Heino, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 1551 (1995).
10. S. Y. Lee and S. C. Kim, *Polym. Eng. Sci.*, **37**, 463 (1997).
11. K. Min, J. L. White, and J. F. Fellers, *Polym. Eng. Sci.*, **24**, 1327 (1984).
12. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 335 (1987).
13. R. Gonzalez-Nunez, B. D. Favis, P. J. Carreau, and C. Lavallee, *Polym. Eng. Sci.*, **33**, 851 (1993).
14. S. W. Kim and Y. H. Chun, *Korean J. Chem. Eng.*, **16**, 511 (1999).
15. W. P. Cox and E. H. Merz, *J. Polym. Sci.*, **28**, 619 (1958).
16. W. L. Wilkinson, "Non-Newtonian Fluids: Fluid Mechanics, Mixing and Heat Transfer", Pergmon Press, New York, 1960.
17. K. M. Kit, J. M. Schultz, and R. M. Gohil, *Polym. Eng. Sci.*, **35**, 680 (1995).