

가교제의 화학 구조에 따른 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체의 가교 특성 고찰

이종록 · 최창석 · 강호종[†]

광 에너지 소재연구센터 단국대학교 고분자시스템공학과
(2008년 10월 8일 접수, 2008년 12월 2일 수정, 2008년 12월 3일 채택)

Crosslinking Characteristics of Ethylene Vinyl Acetate Copolymer by the Structure of Crosslinking Agents

Jong Rok Lee, Chang Suk Choi, and Ho-Jong Kang[†]

Center for Photofunctional Energy Materials, Department of Polymer Science and Engineering,
Dankook University, #8 Hannam-dong, Yongsan-ku, Seoul 140-714, Korea

(Received October 8, 2008; Revised December 2, 2008; Accepted December 3, 2008)

초록: 과산화물 가교제의 화학적 구조가 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체(EVA)의 용융 가교 반응에 미치는 영향과 가교 EVA의 물성을 살펴보았다. 한 개의 peroxy group을 갖는 perbutyl peroxide(PBP)가 두 개의 peroxy group을 갖는 2,5 dimethyl 2,5 di(tert-butylperoxy) hexane(25B40)과 1,1-di(tert-butylperoxy)-3,3,5-tri-methylcyclohexane(3M40) 보다 효과적으로 EVA 용융 가교 반응을 유발시킴을 확인하였으며 가교 촉진제의 사용에 따라 가교 반응 시간은 단축되나 가교도의 증가는 크지 않음을 알 수 있었다. 가교 EVA는 EVA에 비하여 가교에 의한 망상 구조에 의하여 흐름 특성은 감소하는 반면 기계적 특성이 우수해 짐을 알 수 있었다.

Abstract: The effect of the chemical structure of the peroxide crosslinking agent on the reactive crosslinking reaction of EVA was investigated and the physical properties of the crosslinked EVA were studied as well. It was found that peroxide with one peroxy group (perbutyl peroxide) is more effective than peroxides with two peroxy group (2,5 dimethyl 2,5 di(tert-butylperoxy) hexane and 1,1-di(tert-butylperoxy)-3,3,5-tri-methylcyclohexane) in melt reactive crosslinking reaction of EVA. The rate of crosslinking was increased by the use of crosslinking acceleration agent but the noticeable effect on degree of crosslinking was not found. Crosslinking caused the lowering of melt flow ability of EVA but mechanical properties were enhanced by the crosslinking of EVA.

Keywords: ethylene vinyl acetate copolymer, reactive processing, crosslinking, peroxide.

서 론

Ethylene vinyl acetate(EVA)는 산업 전반의 다양한 분야에서 사용되고 있는 고분자 수지 중에 하나이다. 특히 폴리에틸렌에 비해 결정성이 낮고 비닐 아세테이트의 함량에 따라 경질 소재에서부터 핫멜트 접착제와 같은 연질 소재에 이르기까지 그 사용범위가 매우 넓으며 폴리에틸렌에 비하여 저온 특성과 내충격성이 우수하다. 또한, 전기 절연성과 내전압성이 우수하여 튜브, 전선 피복 등에 사용되고 있다.¹⁻³ 또한, EVA는 점탄성적인 특성을 이용하여 발포체를 만들어 충격을 흡수하는 신발의 중창용 소재로 사용되며 전기절연제품, 테이프, 각종 시트 류에도 사용된다. 반면, 단점으로는 내화학성이 떨어지며 비닐 아세테이트 함량이 증가할수록 가공 시 점착성이 증가하여 가공이 어려워지며 폴리에틸렌에 비하여 기계적인 물성이 떨어지며 특히, 발포체를 만들어 사용할 경우 인장강도가 감소하는 문제점을 갖는다. 이러한 단점을 극복하기 위하여 EVA를 부분 가교시켜 기계적인 물성을 증가

시키는 방법이 널리 이용되고 있다.⁴⁻⁶

일반적으로 EVA에 사용되고 있는 가교제는 dicumnyl peroxide, perbutyl peroxide와 같은 과산화물이 주로 사용되고 있으며 이러한 과산화물을 이용한 가교는 폴리에틸렌을 비롯하여 불포화탄화수소 그룹을 가지고 있는 대표적인 고분자들 즉, 폴리에스테르, PS, ABS 등에도 적용되고 있다.⁷⁻¹² 또한, 이러한 가교제와 함께 가교 반응을 촉진시키는 가교촉진제로 triallyl cyanurate(TAC), poly butadiene(PB) 등이 함께 사용되어지고 있다.

본 연구에서는 EVA에 과산화물 가교제를 첨가하여 용융 반응 가공에 따른 가교의 가능성을 확인하고자 하였으며 특히 과산화물의 화학적 구조에 따른 가교 특성과 열적 특성, 유연 특성 그리고 기계적 특성에 대해 고찰하였으며 이와 함께 가교 촉진제가 가교 반응과 이들 물성에 미치는 영향을 함께 살펴보았다.

실 험

재료 및 시료 제조. 본 연구에서 사용된 ethylene vinyl acetate

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hjkang@dku.edu

(EVA)는 현대석유화학(주)의 MI=2.0, vinyl acetate(VA) 함량이 15~40%인 시료를 공급받아 사용하였으며 가교제로는 Figure 1에서 보는 바와 같이 peroxy group을 하나만 갖는 perbutyl peroxide (PBP)와 peroxy group을 두 개 가지고 있는 2,5 dimethyl 2,5 di(tert-butylperoxyl) hexane (25B40)과 1,1-di(tert-butylperoxy)-3,3,5-tri-methylcyclohexane (3M40)을 시그마 알드리치에서 구입하여 사용하였다. 가교 촉진제인 triallyl cyanurate (TAC)는 강신산업(주)에서 공급받아 사용하였다. 반응 용융 가교 반응은 HAAKE사의 internal mixer(model: Rhomix 600P)를 사용하여 EVA에 가교제(0.3 wt%)와 가교촉진제(0.3 wt%)를 첨가하고 가공조건을 160 °C, 15분 혼합하여 반응 용융 가공하면서 토크 변화를 측정하여 가교 정도 및 가교 가능성을 확인하였다.

가교 EVA의 물성 측정. 가교제의 종류에 따른 가교 정도를 측정하기 위하여 시그마 알드리치에서 구입한 tetrahydrofuran(THF)를 사용하여 swelling test를 실시하여 체적 변화를 측정하였다. 가교된 EVA의 열적특성을 살펴보기 위하여 Mettler사의 시차주사열량계(Model: DSC 822^o)를 이용하여 EVA 시료 5~10 mg을 질소기류 하에서 10 °C/min으로 승온하여 용융엔탈피의 변화를 측정하였다. 가교된 EVA의 유리전이온도는 TA사의 열기계분석기(Model: TMA)

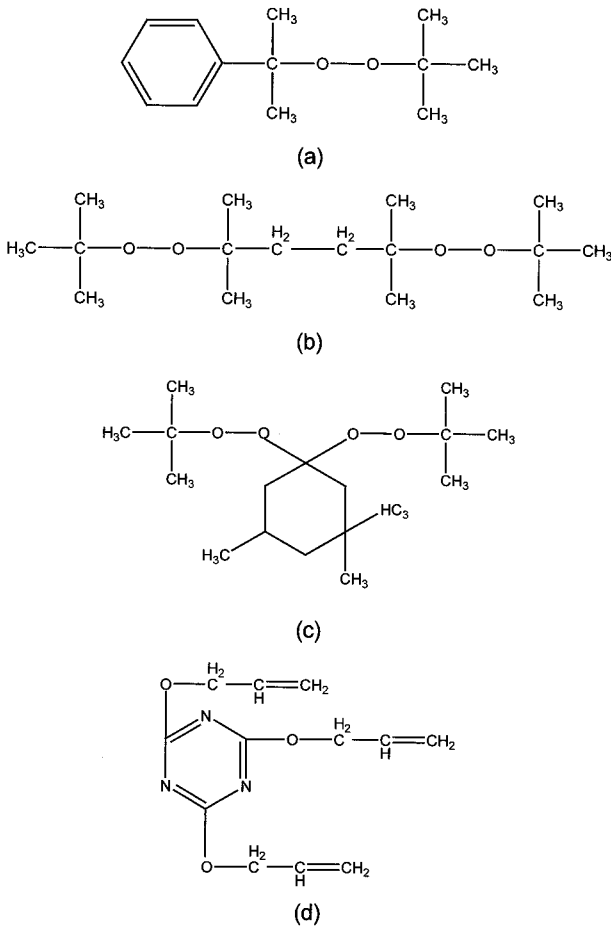


Figure 1. Chemical structure of peroxides and crosslinking acceleration agent used in the study: (a) PBP; (b) 25B40; (c) 3M40; (d) TAC.

를 사용하여 -100~-60 °C까지 5 °C/min의 조건으로 측정하였다. 가교 시 점도변화와 탄성을 변화를 측정하기 위하여 PHYSICA사의 Universal Dynamic Spectroscopy (Model: UDS-200)를 사용하였으며 이때 시료는 가교제가 분해되지 않는 100 °C 이하에서 가교제 및 가교 촉진제를 각 0.3 wt% 혼합한 EVA(21%) 시료를 제조하고 이를 직경이 30 mm이고 두께를 2 mm인 디스크로 만들어 사용하였다. 가교 EVA의 기계적 특성은 LLOYDE사의 만능재료시험기 (UTM model: LR-10K)를 사용하여 KS M 3006 규정에 따라 최대강도, 인장강도, 신율을 측정하였다.

결과 및 토론

가교제 종류에 따른 EVA 가교. Figure 2에 EVA에 PBP를 0.3 wt% 첨가하여 160 °C에서 등온 가교시켰을 때 반응 시간에 따른 internal mixer 내부의 토크 값의 변화를 나타내었다. 반응시간이 증가함에 따라 토크 값이 증가함을 보이며 이는 믹서에서 EVA의 등온 혼합 시 가교반응이 진행되고 있음을 반증한다. 그림에서 보는 바와 같이 VA 함량이 낮을수록 상대적 토크 값이 크며 짧은 시간 내에 토크 값이 최대가 됨을 알 수 있다. 이는 EVA에 VA 함량이 적을수록 즉 에틸렌의 함량이 많을수록 가교가 더 잘 일어나고 있음을 의미한다. 초기의 토크 값의 급격한 증가는 EVA 펠렛이 용융화되는 과정에서 점도의 급격한 변화의 결과이며 토크 값이 최대가 된 후의 토크 값의 감소는 가교 반응이 완료된 후 믹서 내에서의 viscous heating에 의한 점도 감소의 결과로 해석할 수 있다. 토크 값이 최대가 되는 시간을 살펴보면 15%의 VA 함량을 갖는 EVA의 경우 8분에서 VA 함량이 40%로 증가되면 15분으로 증가됨을 알 수 있다. 이러한 현상은 VA 함량이 증가될수록 peroxide가 공격할 수 있는 에틸렌의 H의 수가 감소하여 가교 반응을 위한 라디칼 형성이 감소되기 때문인 것으로 사료된다.

Figure 3에 가교제의 화학적 구조가 가교 반응에 미치는 영향을 살펴보기 위하여 VA 함량이 21%인 EVA를 사용하여 가교제의 종류에 따른 토크 값의 변화를 나타내었다. Figure 3(a)에서 보는 바와 같이 한 개의 peroxy group을 가지고 있는 PBP의 경우 8분 정도에서 토크의 최대값을 갖는 반면 두 개의 peroxy group을 가지며

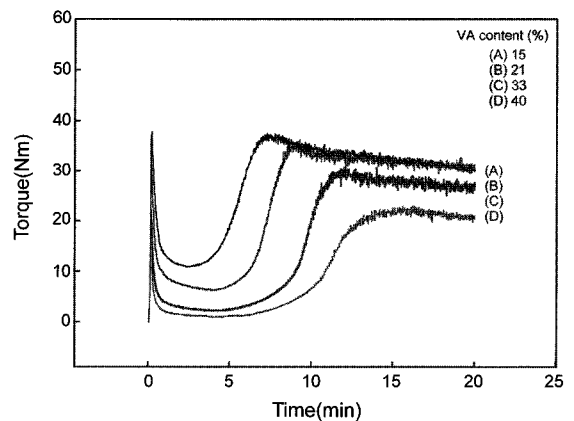


Figure 2. Torque variation as a function of vinyl acetate content in the crosslinking reaction of EVA at 160 °C.

aliphatic 구조를 갖는 25B40의 경우, PBP에 비하여 상대적으로 느리지만 토크 값이 증가하는 것으로 보아 가교 반응이 일어나는 것을 알 수 있으며 aromatic 구조를 갖는 3M40는 토크 값의 변화가 상대적으로 적음을 알 수 있다. 이러한 원인은 한 개의 peroxy group을 갖는 가교제가 두 개의 peroxide group을 갖는 가교제에 비해 상대적으로 적은 에너지로도 가교제를 분해시켜 가교속도를 증가시키기 때문이라고 사료되며 이러한 결과는 J. T. Kim의² 연구결과와도 일치한다. 이로부터 가교제의 화학적 구조가 가교 반응에 직접적인 영향을 미침을 확인할 수 있었다.

Figure 4에 가교 촉진제로 사용한 triallyl cyanurate(TAC)가 가교 반응에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PBP의 경우, 가교가 시작하는 시간이 약 1분 정도 빨라진 것을 알 수 있으나 가교 촉진제가 토크 값에는 커다란 영향을 미치지 않는 반면 상대적으로 분해속도가 느린 25B40의 경우 약 11분 정도에서 최대 피크가 발현하는 것으로 보아 가교 반응이 가교 촉진제에 의하여 빨리 일어남을 알 수 있다. 이러한 결과는 가교 촉진제가 가교제의 분해를 촉진하여 EVA에 라디칼 형성을 짧은 시간 내에 유발시켜 가교 반응이 촉진되었음을 의미한다. 하지만 aromatic 구조를 갖고 있는 3M40의 경우 토크 값에 변화가 거의 없음을 알 수 있다.

Figure 5는 사용 가교제에 의한 EVA의 가교 정도를 EVA에 THF

용매를 팽윤시켜 EVA 시료의 체적 변화로 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 순수 EVA의 경우 가교된 EVA에 비하여 THF의 팽윤이 많음을 알 수 있다. 이는 EVA에 부분 가교가 일어남에 따라 용매에 대한 안정성이 높아짐에 기인한다. 따라서, 용매에 의한 체적의 변화를 측정함으로써 EVA의 가교 정도를 상대 비교할 수 있을 것으로 판단된다. 앞에서 토크 변화로서 확인된 바와 같이 상대적으로 가교가 잘 일어나는 한 개의 peroxy group을 갖는 PBP를 가교제로 사용한 경우가 두 개의 peroxy group을 갖는 25B40과 3M40를 사용한 EVA에 비하여 체적의 변화가 적으므로 보아 가교정도가 높음을 알 수 있다. 또한, PBP의 경우와 비교하여 체적의 변화 차이는 상대적으로 작지만 aliphatic 구조를 갖는 25B40을 사용한 경우가 aromatic 구조를 갖는 3M40을 사용한 경우보다 체적의 변화가 적음을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 가교제의 화학적 구조가 EVA 가교에 직접적인 영향을 미침을 다시 한 번 알 수 있었다. Figure 5(b)에 가교 촉진제가 가교 정도에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PBP의 경우 가교 촉진제가 EVA의 가교도에 커다란 영향을 미치지 못하는 반면 25B40의 경우 팽윤에 의한 부피의 변화가 감소하는 것으로 보아 가교 정도를 증가시켰음을 알 수 있다. 하지만 상대적으로 경직된 구조를 갖고 있는 3M40의 경우 오히려 체적이 증가되는 것으로 보아 EVA의 가교 정도를 감소 혹은 EVA의 주

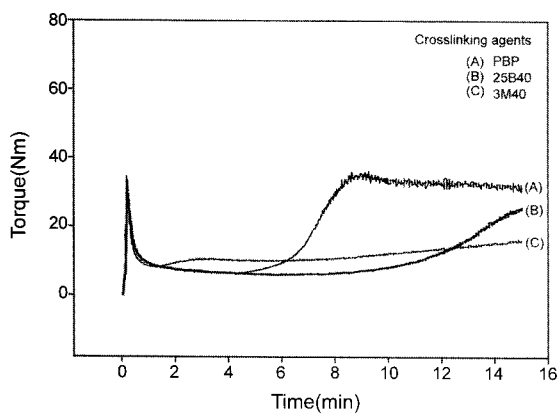


Figure 3. Effect of chemical structure of crosslinking agent on EVA(21%) crosslinking reaction at 160 °C.

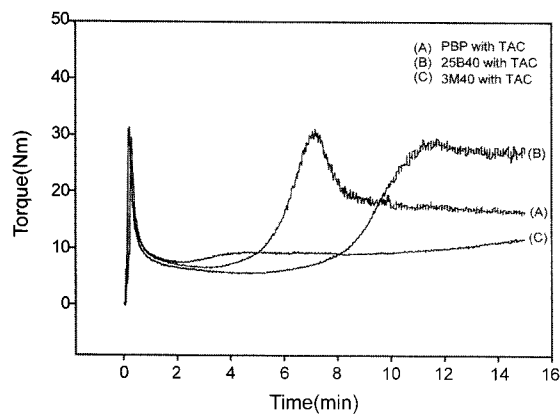


Figure 4. Effect of crosslinking acceleration agent on EVA(21%) crosslinking reaction at 160 °C.

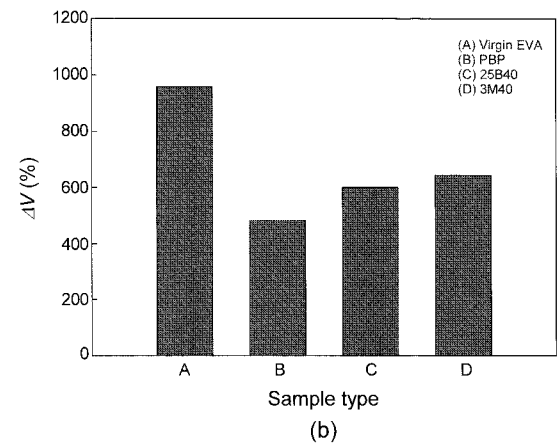
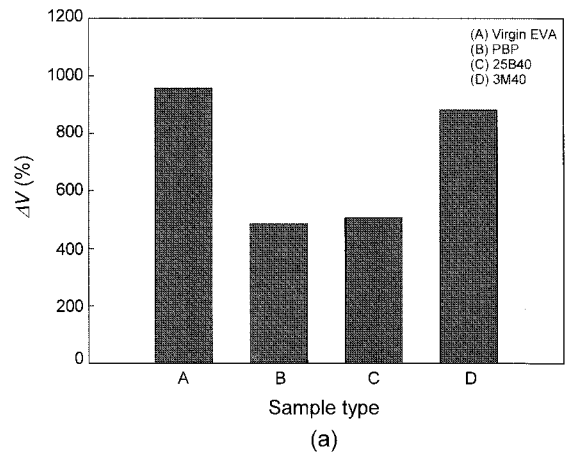


Figure 5. Swelling ratio of crosslinked EVA(21%) by various peroxides (a) without crosslinking acceleration agent; (b) with crosslinking acceleration agent.

사슬의 분해에 기인하는 것으로 유추된다. 이와 유사한 결과가 J. T. Kim의² 연구에도 보고된 바 있다.

가교 EVA의 물성변화. 반응 용융 가공에 의해 가교된 EVA의 열적 특성, 점탄성 특성 그리고 기계적 특성 변화를 Table 1과 Figures 6, 7에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 EVA는 비닐 아세테이트기와 에틸렌기에 기인된 용융 피크가 각각 52.3 °C와 75.1 °C에서 발현하는 것을 확인할 수 있다. PBP를 가교제로 사용하여 가교된 EVA의 경우 49.5 °C와 69.5 °C에서 25B40를 가교제로 사용하여 가교된 EVA는 40.1 °C와 70.8 °C 그리고 3M40를 사용하여 가교된 EVA는 40 °C와 71.8 °C에서 용융피크를 보여 가교에 따른 용융 온도가 다소 감소함을 알 수 있었으며 용융엔탈피 또한 다소 감소를 보이거나 그 차이가 크지 않음을 알 수 있다. 이는 가교에 의한 EVA의 결정화도 감소에 의한 결과로 해석할 수 있다.

Table 1. Thermal Properties of Crosslinked EVA(21%)

Sample type	T_m (°C)		ΔH_m (J/g)
Virgin EVA	52.3	75.1	61.1
EVA with PBP	49.5	69.5	59.4
EVA with 25B40	40.1	70.8	58.3
EVA with 3M40	40.0	71.8	58.7

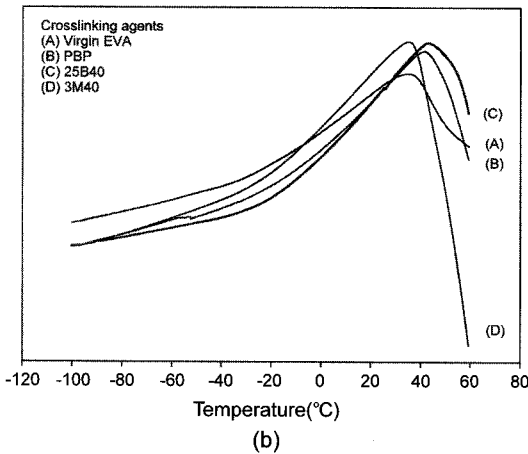
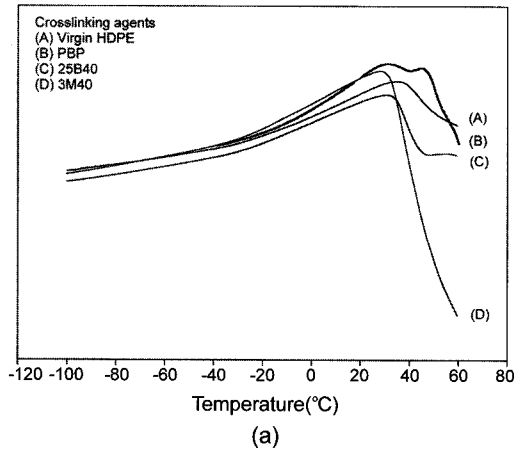


Figure 6. Thermal mechanical properties of crosslinked EVA (21%) by (a) peroxides without crosslinking acceleration agent; (b) peroxides with crosslinking acceleration agent.

Figure 6에 열기계분석기를 이용한 시료의 유리전이온도 근처의 팽창 현상을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PBP를 첨가한 경우 유리전이온도가 다소 증가한 것을 알 수 있으며 순수한 EVA에 비해 softening point가 모두 낮아진 것을 알 수 있었으며 plastic deformation point가 더 빨리 시작함을 알 수 있다. 이러한 이유는 가교에 따른 망상구조의 증가로 인한 것이며 가교촉진제를 넣은 경우도 이와 유사한 현상을 나타냄을 확인하였다.

Figure 7에 가교제 및 가교 촉진제의 첨가에 따른 용융점도의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 가교제가 분해되는 온도인 160 °C 근방에서 점도가 급격하게 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 가교제가 분해되어 라디칼이 형성되면서 EVA 내의 결합을 끊고 망상구조를 형성하기 때문이다. 또한 Figure 6에서 확인된 바와 같이 가교정도가 높은 PBP와 25B40를 가교제를 사용하는 경우 점도의 증가 폭이 상대적으로 높음을 알 수 있다. 가교 촉진제를 첨가한 경우에도 이와 유사한 현상을 보이며 PBP와 25B40의 경우 점도 증가가 가교 촉진제의 첨가에 의하여 일어남을 확인할 수 있었다.

가교제의 종류에 따른 기계적 물성. Figure 8(a)에 순수한 EVA에 각각 다른 peroxy group을 갖는 가교제를 첨가하였을 때의 기계

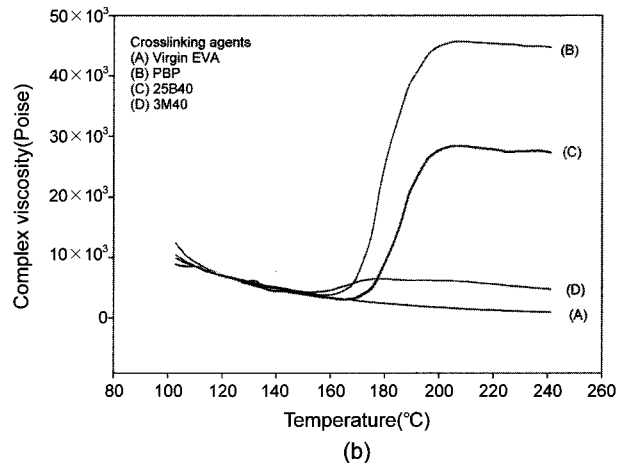
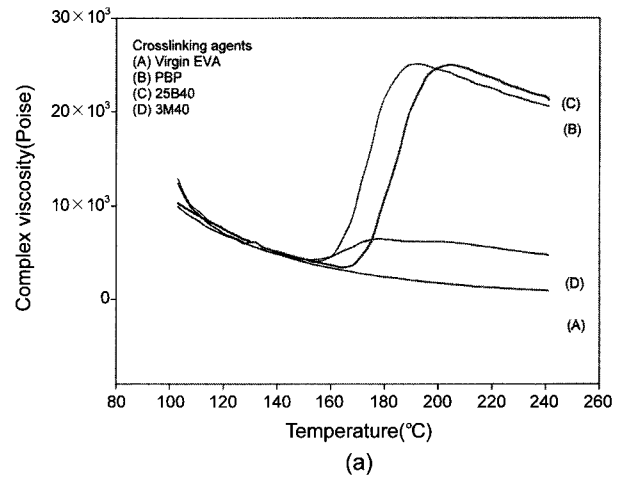


Figure 7. Complex viscosity of crosslinked EVA (21%) by (a) peroxides without crosslinking acceleration agent; (b) peroxides with crosslinking acceleration agent.

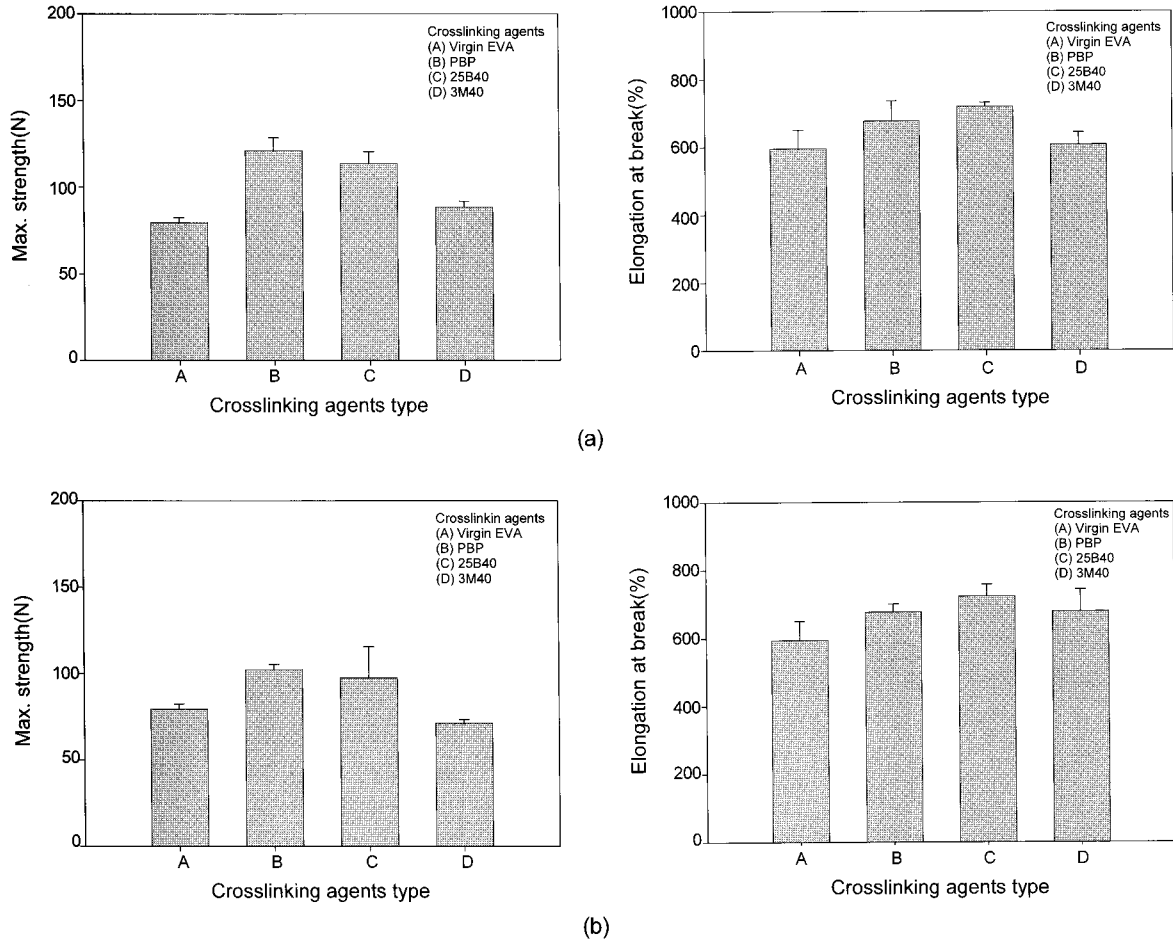


Figure 8. Enhancement of mechanical properties of crosslinked EVA(21%) by (a) peroxides without crosslinking acceleration agent; (b) peroxides with crosslinking acceleration agent.

적 특성을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 한 개의 peroxy group을 갖는 가교제인 PBP를 사용한 경우 인장강도가 가장 우수함을 알 수 있었다. 또한, 두 개의 peroxy group을 갖는 가교제 중에서도 25B40을 첨가하였을 때 PBP와 유사한 최대강도를 갖는 것을 알 수 있었다. 일반적으로 과산화물 가교제를 사용하여 가교시킬 경우 최대강도가 증가하면 신율은 감소하는데 반해 EVA를 가교시킬 경우 최대강도가 증가하여도 신율이 감소하지 않는 현상을 확인할 수 있었다. 이러한 원인은 인장강도 증가의 원인이 가교에 의한 결과이며 따라서 가교 EVA의 고무적인 성질의 증가에 의하여 신율이 함께 증가하는 것으로 사료된다. Figure 8(b)는 가교 촉진제를 첨가한 경우 기계적 특성을 나타낸 것이다. 가교촉진제를 첨가하지 않은 경우와 비교해 보면 인장강도는 다소 감소함을 알 수 있다. 즉, 가교 촉진제가 가교 반응에 영향을 미치는 동시에 EVA의 분해도 유발하여 이에 따른 기계적 강도의 감소를 초래함을 알 수 있다. 그 결과, 본 연구에서 사용한 가교 촉진제는 가교 시간의 단축과 aliphatic 가교제의 가교를 촉진시키는 역할을 하나 EVA의 분해에도 영향을 미쳐 다소간의 기계적 물성의 감소를 초래함을 알 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 다른 화학적 구조를 갖는 과산화물 가교제가 EVA의

가교에 미치는 영향과 이에 따른 가교 EVA의 물성 변화를 살펴본 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Peroxide 가교제를 EVA에 첨가하여 용융 반응 시켰을 경우 믹서 내의 토크 값이 급격하게 증가하는 것으로 보아 EVA의 부분 가교 반응이 일어남을 확인하였으며 한 개의 peroxy group을 가지고 있는 PBP를 첨가할 경우 두 개의 peroxy group을 갖는 25B40과 3M40보다 가교제의 분해속도가 빨라 가교가 더욱 잘 일어남을 알 수 있었다.
- 2) 가교 촉진제로 사용한 TAC은 PBP와 25B40의 의한 가교시간을 단축시키나 가교 정도에는 크게 영향을 미치지 못하는 반면 aromatic 가교제인 3M40의 경우 오히려 가교 반응을 감소시킴을 알 수 있었다.
- 3) 가교된 EVA의 내부 구조가 망상구조화 되면서 용융온도와 용융 엔탈피가 감소하였고 연화점이 낮아짐을 확인할 수 있었다. 또한, 용융점도 역시 가교제가 분해되면서 라디칼을 형성시켜 부분 가교가 일어나는 시점부터 급격하게 증가하여 EVA의 흐름성을 감소시키는 것을 알 수 있었다.
- 4) 가교된 EVA는 가교에 의하여 인장강도가 증가되며 동시에 신율도 증가됨을 알 수 있으나 가교 촉진제를 첨가할 경우 인장강도는 다소 감소함을 확인할 수 있었다.

감사의 글: 이 연구는 2008년도 단국대학교 대학연구비 지원으로 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. M. Jung, *Lucky Polym. Technol.*, **23**, 10 (1992).
2. J. T. Kim, W. J. Son, W. H. Kim, and B. H. Ann, *Elastomer*, **36**, 1 (2001).
3. Y. T. Sung, C. K. Kim, H. S. Lee, J. S. Kim, H. G. Yoon, and W. N. Kim, *Polymer*, **46**, 11844 (2005).
4. D. Klemperer and K. C. Frisch, *Handbook of Polymeric Foams and Foam*, New York, p. 252 (1991).
5. B. M. Walker, *Handbook of Thermoplastic Elastomer*, Marcel Dekker Inc., New York, 1982.
6. S. J. Kim, B. S. Shin, J. L. Hong, W. J. Cho, and C. S. Ha, *Polymer*, **42**, 4073 (2001).
7. E. S. Nasr and A. A. Abdel-Azim, *Polymer Advanced Technology*, **7**, 3 (1992).
8. R. Hagen, L. Salmen, and B. Stenberg, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **12**, 34 (1996).
9. L. Gonzales, A. Rodriguez, A. Macros, and C. Chamorro, *Rubber Chem. Technology*, **2**, 69 (1996).
10. S. Lee, H. Pawlowski, and A. Y. Coran, *Rubber Chem. Technology*, **5**, 67 (1994).
11. A. K. Bhowmick and T. Inoue, *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 49 (1993).
12. S. Sajjadi, S. Keshavarz, and M. Nekomanesh, *Polymer*, **18**, 37 (1996).