J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 20, No. 4, August 2009, 459-463

단 신

Poly(vinyl acetate-co-ethylene) 에멀젼 물성에 대한 가소제 효과

최용해 · 이원기†

부경대학교 응용화학공학부
(2009년 5월 15일 접수, 2009년 6월 24일 채택)

Effect of Plasticizer on Physical Properties of Poly(vinyl acetate-co-ethylene) Emulsion

Yong-Hae Choi and Won-Ki Lee†

Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
(Received May 15, 2009; accepted June 24, 2009)

본 논문에서는 poly(vinyl acetate-co-ethylene) (VAE) 에멀젼에 가소제로 많이 사용되는 di-butyl phthalate (DBP)를 혼합하여 가소제 함량에 따른 물성 변화를 고찰하였다. 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter) 측정으로부터 건조한 필름의 유리전이온도(T_g)를 측정한 결과, 가소제 함량의 증가에 따라, T_g는 감소하는 경향을 나타내었고 반면에 에멀젼의 점도는 가소제 함량의 증가와 더불어 증가하였다. 이러한 결과는 건조한 필름상태에서 가소제는 고분자사슬의 상호작용을 방해하여 T_g를 감소시키며 에멀젼 상에서는 가소제가 에멀젼 입자 내로 침투하여 swelling시킴으로써 입자크기가 증가하고 점도를 상승키는 것으로 나타났다. 기계적 물성은 가소제의 함량이 증가할수록 저하되었으나 내수성은 증가되는 결과를 얻었다.

In this study, physical properties of poly(vinyl acetate-co-ethylene) (VAE) emulsion were investigated by adding different amounts of di-butyl phthalate (DBP) which is a common plasticizer of VAE. The glass transition temperature (T_g) of the dried plasticized VAE emulsion film, which measured by Differential Scanning Calorimeter, was decreased with increasing the DBP contents while the viscosity of the plasticized VAE emulsion was increased with the DBP contents. These results suggest that the plasticizer in the dried VAE film can prevent the strong interaction between chains, resulted by the decrease of T_g. In the emulsion, however, the particle sizes were swelled by the penetration of plasticizers and then its viscosity increased with the DBP content. When the DBP was added, the mechanical properties of the plasticized VAE films, such as tensile strength, elongation and creep resistance, were decreased while the water resistance was increased.

Keywords: *Vinyl acetate-co-ethylene, emulsion, butyl phthalate, plasticizer*

1. 서 론

가소화란 고분자에 가공성을 부여하는 방법으로 크게 외부 가소화 및 내부 가소화로 구분된다. 외부가소화의 경우, 대부분 액상의 가소제를 사용하며 고분자와의 상용성에 따라 1차, 2차 가소제로 나누어지는데 1차 가소제는 가소화율이 뛰어난 반면 2차 가소제는 가소화율은 약간 떨어지나 최종 제품에 특수한 성질을 부여하기 위해 소량 사용된다. 이러한 외부 가소화 방법은 가소화효율, 경제성, 간편함 등의 잇점으로 널리 이용되고 있다[1-8]. Table 1에 일반적인 phthalate계 가소제의 특성 및 용도를 나타내었다. Poly(vinyl chloride) (PVC)는 C-Cl bond의 쌍극자에 의하여 강하게 분극되어 결합되어 있기 때문에 딱딱하고 가공이 어려운 단점이 있다. 대부분의 가소제는 고분자 사슬과 결합하기 쉬운 극성부와 고분자 사슬의 간격을 넓히고 우연성을 부여하는 비극성부로 구성되어 있다. 따라서 가소제를 첨가한 PVC를 가열하면 분자 사슬의 운동성이 증가하여 사슬의 간격이 넓어지게 되고 이곳에 가소제가 들어가 사슬의 분극부와 가소제의 극성부가 강하게 결합함으로써 냉각 후에도 가소제는 고분자 사슬의 상호작용력을 감소시켜 PVC에 유연성을 부여하게 된다. 반면에 상온에서 유연성을 갖는 단량체와 공중합을 통하여 가소제의 첨가없이 유연성을 부여하는 방법을 내부 가소화라고 한다. 내부 가소화 수지는, 그 특성이 영구 열가소성, 항산화성, 무독성이며 내약품성이 우수하며 환경 호르몬의 일종인 가소제를 사용하지 않으므로 환경 친화적인 방법이다[9].

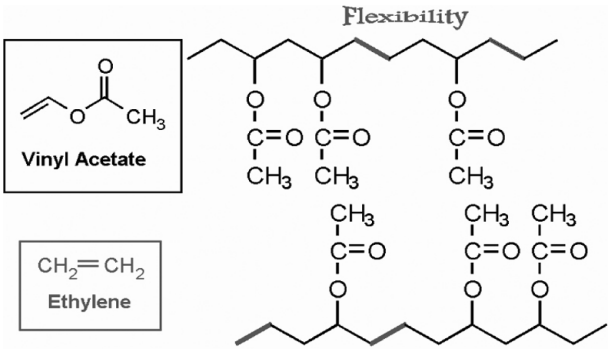
Poly(vinyl acetate) (PVAc) 에멀젼은 국내에서 대표적인 범용 접착제용 에멀젼으로 나무용 접착제 혹은 합지나 지관용 바인더 등에 널리 사용되고 있는 제품이다. PVAc 에멀젼은 비닐계 고분자 체인에 아세테이트 기능기가 붙어있는 구조로 아세테이트 기능기는 매우 단단하고, 강한 성질을 갖게 하는 역할을 하고 있다. 아울러 아세테이트 기능기끼리의 강한 상호 인력에 의해 고분자 체인과 체인사이의 간격이 매우 조밀하게 됨으로써, 다른 에멀젼과 비교하여 높은 고형분과 높은 분자량을 갖고 있는 에멀젼 제조가 가능하다[10-14].

Poly(vinyl acetate-co-ethylene) (VAE) 에멀젼은 Scheme 1과 같이 PVAc에멀젼에 사용되는 vinyl acetate와 유연한 ethylene을 공중합하

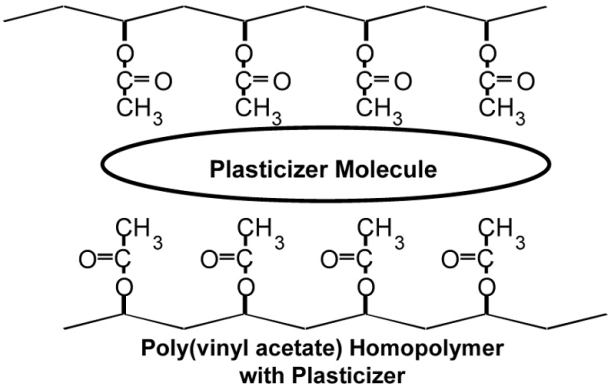
† 교신저자 (e-mail: wonki@pknu.ac.kr)

Table 1. Characteristics of Various Plasticizers

Chemical	Structure	Remark	Application
Di 2-ethyle hexyl phthalate	$C_6H_4(COO_8H_{17})_2$	Compatibility	Wide use
Diiso nonyl phthalate	$C_6H_4(COO_9H_{16})_2$	Low volatility Viscosity stability	Cable compounds Silent for auto
Diiso decyl phthalate	$C_6H_4(COO_{10}H_{12})_2$	Thermal stability Anti-fogging	Cable compound In-side parts of auto
Dibutyl phthalate	$C_6H_4(COO_4H_9)_2$	Compatibility Operation at low temp.	Adhesives Paints



Scheme 1. Poly(vinyl acetate-co-ethylene) structure and effect of plasticizer.



Scheme 2. Limitations of plasticizer in PVAc homopolymers.

여 내부 가소화한 수지로, PVAc 에멀젼보다 소수성 물질에 대하여 접착력이 우수하고, 내수성, 유연성이 있는 접착제의 특성을 갖고 있다. VAE에멀젼 중합의 반응 메커니즘 및 기본적인 특성은 압력을 제외하고 PVAc와 유사하다[13].

VAE 에멀젼은 다음과 같은 장점을 가지고 있다[16].

- 유연한 접착제를 만들 때, 외부 가소제를 사용하지 않더라도 자체적으로 이미 내부 가소화되어 있어 가소화제의 사용에 따라 물성변화(예를 들면, plasticizer migration)를 해결할 수 있다.
- 에틸렌이 일부 첨가되더라도 전체 고분자 체인의 형태는 바뀌지 않으므로, PVAc 에멀젼이 갖고 있는 “강한 응집강도”를 유지하면서도, 유연한 에멀젼 성능을 지닐 수 있다.
- 투입하는 에틸렌의 양을 조정함으로써 쉽게 에멀젼의 유리전이온도(T_g)를 다양하게 변화 시킬 수 있고, 이를 통해 여러 가지 응용분야에 최적인 에멀젼 제품을 제조할 수 있다.

본 연구에서는 VAE 에멀젼을 제조시 사용하는 보호 콜로이드로인 poly(vinyl alcohol) (PVOH)를 사용하여 제조된 내부 가소화된 VAE 에멀젼에 추가적으로 외부 가소화 시켜 DSC, DI-DCP, UTM 등을 사용하여 물성변화를 관찰하였다. 내부 가소화 되어 있는 VAE 에멀젼에 외부 가소화하는 이유는, 현재 사용되고 있는 VAE 에멀젼의 경우 ethylene이 약 15%이며 T_g는 0 ℃로 산업체에서 요구하는 -20～-30 ℃의 T_g를 가진 제품과는 거리가 있다. Ethylene함량을 증가하여 내부 가소화율을 높인 제품이 생산되고 있으나, 제조과정의 어려움으로 인한 비용의 상승으로 아직 널리 사용되고 있지를 않고 있다. 따라서, 상대적으로 저렴하게 가소화를 더 진행 시킬 수 있는 외부 가소화를 선호하고 있는 실정이다.

Table 2. Basic Properties of DBP

	Spec
Color (APHA)	25 ↓
specific gravity (20/20 ℃)	1.048 ± 0.003
Acid value (KOH mg/g)	0.05 ↓
Ester value	403 ± 3
Refractive index (nD25)	1.491 ± 0.003
Thermal stability (wt%)	0.30 ↓
specific resistance (Ωcm, 30 ℃)	3.0 × 109 ↑

2. 실 험

2.1. 재료

혼합에 사용된 VAE 에멀젼은 한국에어프로덕트(주)의 제품(제품명: Airflex EP706)으로 고형분 55%이며 고형분 100% 기준으로 VAc의 함량 83%, ethylene 함량이 17%이며 점도는 3,850 cPs (by Brookfield viscometer RV at 25 ℃, 20 rpm, No.4 Spindel)인 제품을 사용하였다. Toluene에 불용성분이 83% 정도로 일부 그라프트가 되어 있는 VAE 에멀젼을 사용하였다. 가소화제로서 애경유화(주)의 dibutyl phthalate (DBP)를 사용하였고, 물성은 Table 2와 같다. VAE 에멀젼인 Airflex EP706에 애경유화(주)의 DBP를 중량비로 각각, 2, 4, 6, 8, 10 wt% 투입하여, 400 rpm으로 1 h 교반하여, 24 h 경과 후 물성을 측정하였다. DBP 첨가량을 10%를 최대한 이유는 산업체에서 최대 사용량이 5% 정도로 사용하고 있어 약 2배인 10%까지만 혼합 실험을 하였다.

2.2. 물성분석

2.2.1. 유리전이온도(Glass transition temperature, T_g)

VAE 에멀젼의 건조한 필름을 얻기 위하여 유리판 위에 에멀젼을 도포 후 실온에서 24 h 방치하여 1 mm 두께의 필름을 형성시킨 다음, TA instrument사의 Differential scanning calorimeter (DSC) TA-10을 이용하여 20 ℃/min의 승온속도로 측정하였다.

2.2.2. 점도(Viscosity)

25 ± 0.5 ℃로 유지되는 항온조에 3 h 이상 방치 후 Brookfield사의 RV + Ⅱ을 이용하여 20 rpm으로 점도를 측정하였다.

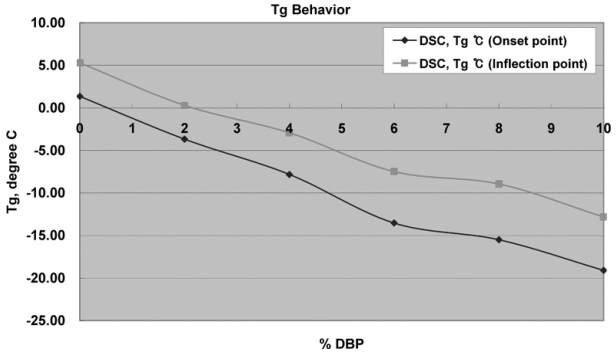


Figure 1. T_g behaviors of VAE emulsions with different weight % of DBP.

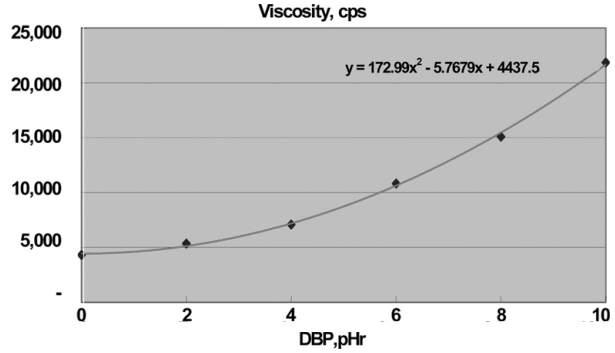


Figure 2. Viscosities of VAE emulsions with different weight % of DBP.

2.2.3. 입자크기 측정

가소제 첨가 후, swelling된 입자의 크기를 측정하기 위하여 Brookhaven사의 Disc Centrifuge 방식인 DI-DCP를 사용하였다.

2.2.4. 내열성(Heat creep resistance)

Cotton에 VAE 에멀젼을 40 g/m^{2}로 도포 후 24 h 상온에서 건조 후 77 ℃로 유지되는 건조기에서 500 g 추를 이용하여 3 h 동안 떨어지는 길이를 측정하였다.

2.2.5. 신율(Elongation) 및 인장강도(Tensile strength)

유리판 위에 0.5 mm 두께로 VAE 에멀젼을 도포 후, 실온에서 24 h 방치하여 필름(두께 : 0.26 mm)을 형성시킨 다음, Instron사의 인장기를 이용하여 신율과 인장강도를 측정하였다.

2.2.6. 가교도(crosslinking density) 측정

건조된 필름을 톨루엔에서 48 h 동안 환류시켜 남아있는 고분자로부터 가교된 양을 측정하였고, 용해되지 않은 고분자의 건조 전후의 무게 비율로 Swell Index을 측정하여 crosslinking density를 계산하였다.

2.2.7. 접착력

Cotton에 40 g/m^{2}을 도포 후, 24 h 동안 상온에서 건조후 Instron사의 인장기를 이용하여 상온과 내수접착력을 180^o Peel strength 방법으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

VAE 에멀젼은 hot melt 및 신발용 insole용 등으로 사용되는 poly (ethylene-co-vinyl acetate) (EVA)수지와는 구별하여 사용된다. VAE 에멀젼은 유화중합을 거쳐 합성한 제품으로 약 85%의 VAc와 약 15% 정도의 ethylene으로 이루어진 수지이고, EVA수지는 벌크중합을 거쳐 생산되는 제품으로 전체 수지중의 약 80～90%가 ethylene이고 나머지, 20～10%가 VAc이다. Ethylene은 경제적인 이점을 가진 단량체이며 고분자의 T_g를 낮추는 데 효율적으로 이용되고 있다[11]. 시판되는 VAE 에멀젼은 고형분 대비 12～20%의 ethylene을 함유하고 있으며 T_g는 0～20 ℃ 범위이다. 일반적으로 VAE 에멀젼은 VAc 모노머를 유화제로 하여 보호 콜로이드와 함께 물 속에서 분산시키고 ethylene을 가압하여 반응시키면 유백색의 점도가 높은 VAE 에멀젼이 얻어진다[12]. 공중합된 에멀젼은 ethylene의 함량에 따라 내부 가소화율이 결정되며 ethylene함량이 증가할수록 T_g는 감소하는 경향을 나타낸다.

가소제 함량에 따른 VAE 에멀젼 필름의 T_g 영향을 고찰하기 위하여 DSC를 이용하여 측정한 결과를 Figure 1에 나타내었는데 DBP 첨가량이 증가하면 T_g가 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 가소제의 첨가로 인하여 고분자 사슬간의 인력이 감소하여 유동성을 증가 시킨다는 것을 확인 할 수가 있었다. 일반적인 가소제의 이론을 보면, 가소제가 고분자의 Free volume에 위치하여 사슬간의 인력을 저하시켜므로 낮은 온도에서도 유동성이 증가하여 T_g가 저하 되는 것으로 나타난다고 보고되어 있으며[1-10], 본 연구에서 가소제 함량의 증가에 따른 T_g의 감소는 가소제가 고분자사슬 내에 균일하게 분포하고 있음을 의미한다.

Figure 2는 가소제인 DBP의 함량에 따른 VAE 에멀젼의 점도 변화를 나타내었는데 DBP가 증가함에 따라 점도가 증가함을 알 수 있었고 실험으로부터 얻어진 가소제인 DBP 함량에 따른 VAE 에멀젼 점도와의 상관관계는 다음과 같이 나타낼 수가 있다.

[Y = 172.99x2 - 5.7679x + 4437.5]

일반적으로 T_g가 감소하면 점도도 감소하는 결과를 나타내는데 본 연구에서는 상이한 결과를 나타내었다. 여기서 T_g 측정은 건조한 필름을 사용하였고 점도는 에멀젼 상의 용액을 이용하였다. 따라서 가소화제 첨가에 따른 에멀젼 내의 입자크기 변화를 고찰하기 위하여 입자크기의 측정결과를 Figure 3과 Table 2에 나타내었다. DBP 첨가량이 증가할수록 입자내부로 침투하는 DBP함량이 증가하여 입자가 Swelling 되면서 점점 커지는 것을 확인 할 수가 있었다. 이러한 결과는 오일상인 가소제가 VAE 에멀젼 입자 내에 위치하여 입자를 swelling 시킨다는 가설과 잘 일치한다[15]. 가소제를 VAE 에멀젼에 첨가하면 가소제는 PVOH로 보호되어 있는 VAE 에멀젼 입자내로 침투함으로써 입자가 Swelling 되어 입자크기가 증가하는 결과를 원자간력 현미경 이미지와 개략도를 Figure 4에 나타내었다. 가소제 첨가 전에 비하여 가소제 첨가 후에 swelling에 의하여 표면거칠기가 감소하였고 입자의 크기도 증가한 것을 나타낸다. 따라서, 가소제 함량의 증가에 따른 에멀젼 내의 입자크기 증가는 에멀젼의 점도를 상승시키는 요인으로 판단 할 수 있다. 일반적으로 PVC에 가소제 첨가하면 사슬간의 상호작용력을 감소시켜 PVC의 유동성 향상과 T_g 감소를 나타낸다[1-10]. 따라서, PVC에 가소제의 첨가는 점도를 저하 시킨다고 하였으나 에멀젼의 경우, 이와 반대로 입자로 단단하게 이루어져 있던 고분자 사슬들이 가소제의 첨가로 swelling되어 입자크기가 증대되어 서로 엉켜 전단응력을 증가시킴에 따라 유동성이 감소하여 점도를 상승하는 것으로 판단된다.

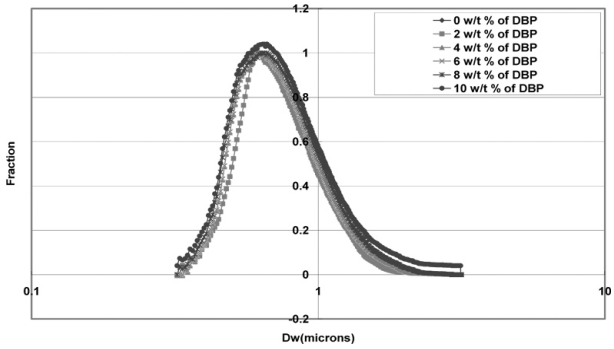


Figure 3. Particle sizes of VAE emulsions with different weight % of DBP.

Table 3. Particle Sizes of VAE Emulsions with Different Contents of DBP

	0 w/t% of DBP	2 w/t% of DBP	4 w/t% of DBP	6 w/t% of DBP	8 w/t% of DBP	10 w/t% of DBP
Dn	0.632	0.62	0.635	0.643	0.638	0.637
Dw	0.85	0.842	0.869	0.882	0.881	0.896
Polydispersity	1.345	1.358	1.369	1.372	1.381	1.407

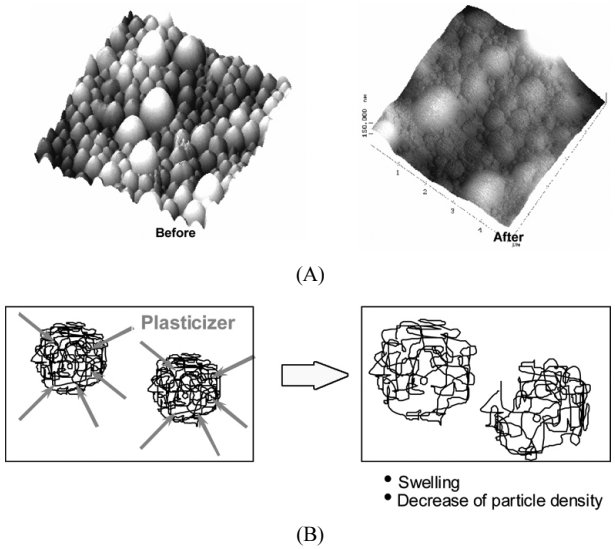


Figure 4. Atomic force microscopic images (A) before and after adding plasicizer and schematic representation (B) of plasticizer-adding emulsion particles which lead the increase of flexibility due to the decrease of intermolecular attraction between the polymer chains.

건조된 필름을 Instron사의 인장기를 이용하여 인장강도와 신율을 측정한 결과를 Figure 5에 나타내었다. 가소제의 함량이 증가하면서 T_g와 마찬가지로, 분자간의 인력이 저하 되면서 인장강도와 신율이 감소되는 현상을 확인하였다. 응집력의 저하는 가교도를 측정함으로써 확인 할 수 있는데(Figure 6), 가교도는 용제불용성으로 측정하였고, 가소제가 증가 할수록 용제 불용성이 감소되는 것을 확인 할 수 있었다.

Figure 7은 가소제 함량에 따른 접착력 측정결과로서 가소제의 함량이 증가 할수록 분자간의 상호작용력이 감소하면서 접착력이 저하됨을 알 수 있고, 상대적으로 오일상의 증가로 인하여 내수성이 증가하여 내수 접착력이 증가함을 확인 할 수 있다. 이러한 응집력 저하는 내열성에 영향을 미쳐 Creep resistance가 저하됨을 확인 할 수가 있었다(Figure 8).

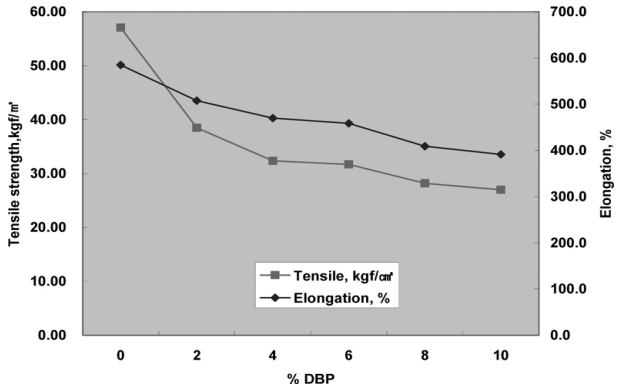


Figure 5. Tensile strength and elongation of EVA films with different weight % of DBP.

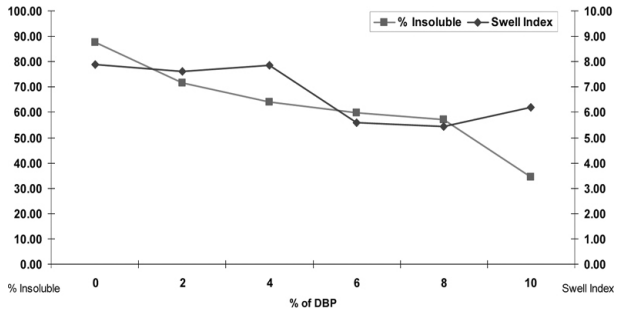


Figure 6. Toluene-insoluble weight % and swelling index of VAE films with different weight % of DBP.

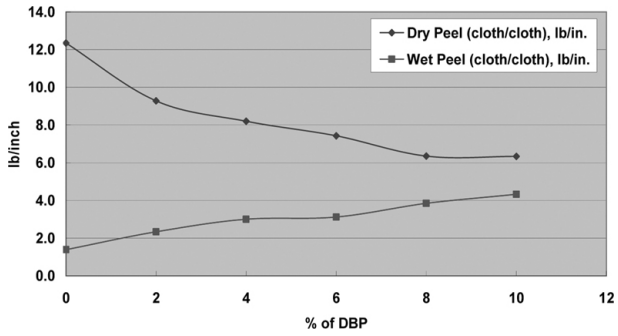


Figure 7. Dry and wet peel strengths of VAE films with different weight % of DBP.

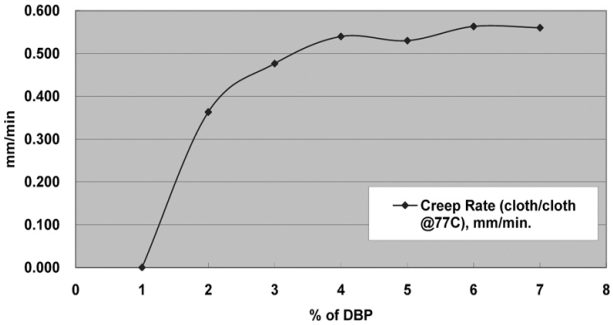


Figure 8. Creep ratio of VAE films with different weight % of DBP at 77 ℃.

4. 결 론

VAE 에멀젼에 가소제 첨가시 가소제는 VAE 에멀젼 입자 내로 침투함으로써 고분자 사슬간의 상호작용력을 약화시켜 건조한 필름의 T_g를 감소시켰다. 반면에 가소제의 증가는 일반적인 결과로 달리 에멀젼의 점도를 상승 시켰는데 이러한 결과는 가소제가 입자내부로 침투함으로서 입자가 Swelling되어 입자간의 전단응력이 증가하여 점도를 상승시키는 것으로 나타냈다. 가소제 첨가에 따른 건조한 필름의 T_g감소는 사슬의 유동성을 증가(응집력의 저하)시켜 인장강도 및 신율과 같은 기계적 강도의 저하를 야기하였다. 이러한 가소제의 첨가는 고분자 사슬간 상호작용력의 약화로 접착력과 내열성이 저하되는 결과를 얻었지만, 상대적으로 Oil phase의 증가와 입자들이 Swelling 되면서 조밀한 필름의 형성으로 내수성이 증가됨을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 2008학년도 부경대학교 연구년 교수 지원사업에 의하여 연구되었으며 지원에 감사드립니다(PS-2008-052).

참 고 문 헌

1. H. Y. Won and I. W. Kim, *Polymer Science and Technology*, **6**, 101 (1995).
2. R. Hyppola, I. Husson, and F. Sundholm, *Int. J. Pharm.*, **133**, 161 (1996).
3. D. Hutchings, S. Clason, and A.Sake, *Int. J. Pharm.*, **104**, 203 (1994).
4. H. F. Mark, N. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, and J. I. Kroschwitz, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 3, 498, John Wiley & Sons, Inc., New York (1985).
5. L. Krauskopf and W. Arndt, Plastics Additives and Modifiers Handbook, Van Nostrand Reinhold Co., Inc., New York (1992).
6. C. S. Chern, *Progress in Polymer Science*, **31**, 443 (2006).
7. B. G. Woo, Recent Plastic Materials, 54, Dae Kwang Press (1995).
8. B. A. Gruber, M. S. Vratsanos, and C. D. Smith, *Macromol. Symp.*, **155**, 163 (2000).
9. M. L. Cerrada, R. Benavente, E. Pérez, and J. M. Pereña, *J. Polym. Sci.: Part B; Polym. Phys.*, **38**, 573 (2000).
10. P. J. Scott, A. Penlidis, and G. L. Rempel, *J. Polym. Sci.*: *Part A; Polym. Chem.*, **31**, 2205 (1993).
11. P. J. Scott, A. Penlidis, and G. L. Rempel, *J. Polym. Sci.*: *Part A; Polym. Chem.*, **31**, 403 (1993).
12. L. M. Robeson and M. S. Vratsanos, *Macromol. Symp.*, **155**, 117 (2000).
13. G. Arzamendi and J. M. Asua, *Znd. Eng. Chem. Res.*, **30**, 1342 (1991).
14. J. L. Gardon, *J. Polym. Sci., Part A-I: Polym. Chem.*, **6**, 665 (1968).
15. J. W. McGinity, Aqueous polymeric coatings for pharmaceutical dosage forms, 2nd Ed., 14, Marcel Dekker, New York (1997).
16. R. J. Lorenz and C. L. Daniels, *Adhesives Age*, **41**, 34 (1998).