



Comparison of Vinyl Acetate Contents of Poly(Ethylene-co-Vinyl Acetate) Analyzed by IR, NMR, and TGA

Eunha Kim and Sung-Seen Choi[†]

Department of Chemistry, Sejong University, 209 Neungdong-ro, Gwangjin-gu, Seoul 143-747, Korea

(Received January 2, 2015, Revised January 29, 2015, Accepted February 4, 2015)

Abstract: Vinyl acetate (VA) contents of poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) analyzed by infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic spectroscopy (NMR), and thermogravimetric analysis (TGA) were compared. Four grade EVAs supplied by Aldrich Co. and four grade EVAs manufactured by DuPont Co. were used. For IR analysis, VA contents were determined using calibration curve (absorbance ratio of $1739\text{ cm}^{-1}/2922\text{ cm}^{-1}$ or $609\text{ cm}^{-1}/1464\text{ cm}^{-1}$) of reference EVAs. Correlation coefficients of the calibration curves were not sufficiently high ($r^2 \leq 0.96$). For NMR analysis, VA contents were determined using peaks of CH_3 , CH_2 , and CH . VA contents determined by NMR analysis were less than those marked by suppliers more than 10%. For TGA, VA contents were determined using weight loss through deacetylation. VA contents determined by TGA were slightly different with those marked by suppliers. Difference in the VA contents determined by different analytical methods was discussed, and difference in the analytical results according to the EVA suppliers was also examined.

Keywords: EVA, analysis, IR, NMR, TGA

Introduction

Poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA)는 에틸렌과 비닐아세테이트(VA)의 공중합체이며 VA 함량에 따라 그 특성이 달라진다. VA 함량이 낮은 EVA는 열가소성 성질을 가지며, VA 함량이 높은 것은 고무 성질을 가진다. 일반적으로 EVA는 저밀도 polyethylene (LDPE)보다 극성이 크고 결정도가 낮으며 유연성과 저온 성질이 우수하여 상업적으로 광범위하게 사용된다. VA 함량이 6~12 wt%인 EVA는 내노화성이 우수해 코팅제로 널리 사용되며, VA 함량이 15~18 wt%인 EVA는 내열성이 우수해 polypropylene (PP)나 PE와 함께 혼합하여 필름으로 사용하고 있다. VA 함량이 30 wt% 이상인 EVA는 주로 접착제로 사용된다.¹ 한편, 에틸렌 함량이 10~25 wt%인 EVA는 polyvinylacetate (PVA)와 비교해 유리전이 온도가 감소하고 박리 강도가 증가하여 코팅이나 접착제 등에 사용된다.² 고분자의 사슬구조는 상구조(phase structure)와 물리적, 기계적 특성에 영향을 미치므로 미세구조와 물리적 특성 간의 관계를 규명하는 연구가 중요하다.

EVA의 VA 함량은 적외선분광법(IR), 핵자기공명분광법(NMR)과 열무게분석법(TGA) 등을 이용하여 결정할 수 있다. ASTM D5594-98(2012)에는 IR을 이용한 EVA의 VA 함량을 측정하는 방법이 제시되어 있다. 이 시험방법은 VA 함

량이 알려진 EVA 표준물질의 IR 스펙트럼에서 에틸렌 흡수 봉우리($4250, 2020, 720\text{ cm}^{-1}$)에 대한 VA 흡수 봉우리($1020, 609\text{ cm}^{-1}$)의 면적 비와 검량선을 구하여 VA 함량을 계산하는 방법이다. 하지만 표준 시료를 이용한 검량선의 상관성이 그다지 우수하지 않고 직선식을 제법 벗어나는 표준 시료들도 있어서 어느 정도 오차가 발생할 수 있다.

이 밖에도 IR을 이용해 EVA의 VA 함량을 분석하는 연구가 진행되었다. Koopmans 등은 고압 EVA의 VA 함량을 구하는 방법을 제시하였다.³ 두께가 $50\text{ }\mu\text{m}$ 이상인 EVA 필름은 1743 cm^{-1} 에 나타나는 카보닐기의 흡수 봉우리 세기가 너무 커 VA 함량을 구하기 어렵다. 3460 cm^{-1} 에 나타나는 카보닐기의 overtone 봉우리와 2678 cm^{-1} 에 나타나는 C-H 신축 진동 봉우리의 흡광도비를 이용하면 효과적으로 VA 함량을 결정할 수 있다. 반면, VA 함량이 33 wt% 이상인 경우 분석에 제한이 있다고 보고하였다. Meszlenyi 등은 EVA 필름의 두께가 $100\text{ }\mu\text{m}$ 이상일 때 IR 흡수 봉우리가 중첩되어 VA 함량 분석이 어려워지는 것을 극복하고자 하였다.¹ 3610 과 3460 cm^{-1} 에서 보이는 에틸렌과 VA의 overtone 봉우리는 EVA 필름의 두께가 두꺼워져도 봉우리가 분리되어 $100\sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ 두께의 EVA 필름의 VA 함량을 분석할 수 있다. 이와 같이 IR을 이용한 EVA의 VA 함량 분석은 시료의 VA 함량과 두께 등에 영향을 받는다. VA 함량이 낮은 EVA 용액은 상온에서 서로 응집하는 경향이 있어서 IR 분석에 어려움이 있다. 또한, IR 분석에는 적절한 EVA 표준물질이 없는 경우 VA 함량 분석에

[†]Corresponding author E-mail: sschoi@sejong.ac.kr

제약이 따른다.

NMR은 고분자의 미세구조 분석에 널리 사용하는 방법으로 서로 구별되는 양성자 봉우리의 세기를 통해 EVA의 VA 함량 분석이 가능하다. Poljansek 등은 EVA의 유화 공중합에서 반응 정도를 H-NMR 측정을 통해 분석하였다.² 에틸렌과 VA의 양성자수를 바탕으로 VA의 몰분율과 질량분율을 계산하였다. H-NMR 측정을 통해 얻은 VA 함량은 실제 소비된 에틸렌의 양과 Flory-Fox 식을 적용해 이론적으로 구한 값과 크게 다르지 않다고 보고하였다. NMR 측정을 통한 VA 함량 분석은 비파괴적이고 편리한 방법이지만, 고분자가 가교된 후에는 정확한 분석이 곤란한 단점이 있다.

TGA는 시료전처리 없이 측정이 가능한 장점을 가지며 고분자의 열적 안정성 연구에 널리 사용되고 있다. McGrattan 등은 TG/GC/IR 측정으로 EVA의 열분해 특성을 연구하였다.⁴ EVA는 연이은 두 단계로 분해되는데, 첫 번째 단계는 EVA에서 VA 작용기를 포함한 1,2-elimination에 의해 탈아세틸화(deacetylation) 반응이 일어나며, 탈아세틸화에 의한 무게 변화량을 VA의 질량으로 보정하면 VA 함량을 구할 수 있다. 두 번째 열분해 단계는 열분해 분위기가 비활성이나 활성이냐에 따라 달라진다. 비활성 분위기에서는 탈아세틸화에 의해 생성된 불포화 이중결합($\sim\text{C}=\text{C}\sim$)이 포함된 주쇄의 분해에 의해 발생하며, 활성인 공기 분위기에서는 연소 반응이 일어난다.

위에서 기술한 바와 같이, EVA의 VA 함량을 정량할 수 있는 분석 방법으로 IR, NMR, TGA를 들 수 있으나 각각 장단점을 갖고 있다. VA 함량이 다른 다양한 EVA를 위의 3가지 방법으로 분석하여 그 결과를 비교하면 분석 방법의 선택에 도움이 될 것이다. 본 연구에서는 다양한 미세구조를 갖는 EVA를 투과방식-FTIR과 액체 H-NMR 그리고 TGA로 분석하여 그 결과를 비교하였다. EVA 제조사별 특성을 감안하여 제조사가 다른 EVA를 사용하여 비교하였다. 제조사 표기 VA 함량과 분석 결과를 비교하였으며, 실험 결과로부터 각 분석 방법의 특징을 조사하였다.

Experimental

EVA는 듀폰사(DuPont Co.)의 EVA 770, EVA 450, EVA 360, EVA 265를 사용하였다. EVA 770, EVA 450, EVA 360, EVA 265의 표기 VA 함량은 각각 9.5, 18, 25, 28 wt%이다. 또한, 알드리치사(Aldrich Co.)에서 VA 함량이 다른 EVA 4종(12, 18, 25, 40 wt%, 각각 EVA 12, EVA 18, EVA 25, EVA 40이라 함)을 구입하여 분석하였다. 본 연구에서 사용한 EVA 8종에 대한 VA 함량을 Table 1에 나타내었다.

FTIR 분석용 시편은 EVA를 용매에 녹여 KBr window에 캐스팅(casting) 후 건조하여 준비하였다. 용매는 클로로폼과 톨루엔을 사용하였다. 듀폰사 EVA는 EVA 770만 톨루엔을 사용하였고 나머지 3종은 클로로폼을 사용하였다. 알드리치사

Table 1. Poly(Ethylene-co-Vinyl Acetate) Used in This Study

Sample	Supplier	VA content marked by supplier (wt%)
EVA 12	Aldrich Co.	12
EVA 18		18
EVA 25		25
EVA 40		40
EVA 770	DuPont Co.	9.5
EVA 450		18
EVA 360		25
EVA 265		28

EVA 중 EVA 12와 EVA 18은 톨루엔을 사용하였고, EVA 25와 EVA 40은 클로로폼을 사용하였다. 듀폰사 EVA는 EVA 30 mg을 용매 1.5 mL에 넣어 50~60°C에서 30분간 저어준 후 상온에서 2일간 다시 저어주면서 녹였다. EVA 용액 100 μL 를 KBr window ($d = 3.09 \text{ mm}$)에 캐스팅하여 상온에서 30분간 건조시킨 후 투과방식-FTIR을 측정하였다. 알드리치사 EVA의 경우, EVA 30 mg에 EVA 12, EVA 18, EVA 25는 용매 4.5 mL를 EVA 40은 용매 3 mL를 사용하였고 듀폰사 시료 용해 과정과 동일하게 진행하였다. 알드리치사 EVA 용액 50 μL 를 KBr window에 캐스팅하여 상온에서 30분간 건조시킨 후 투과방식-FTIR을 측정하였다. FTIR 장비는 Perkin Elmer 사의 Spectrum 100을 사용하였다.

액체 H-NMR 분석을 위한 시료 준비 과정과 정량 방법은 다음과 같다. 듀폰 EVA는 EVA 30 mg을 CDCl_3 1.5 mL에 녹였고, 알드리치사 EVA는 EVA 30 mg을 CDCl_3 3 mL에 녹였다. 나머지 EVA 용액 준비 과정은 FTIR용 용액 준비 과정과 동일하다. NMR 장비는 Bruker사의 Bruker Avance II 500을 사용하였다. Spectral width는 10,000 Hz, total data point는 32,768이며, scan 회수는 32로 측정하였다. VA 함량은 식 (1)~(3)을 이용하여 계산하였다.² 0.74~2.1 ppm 사이의 봉우리에 에틸렌 단량체의 양성자 4개와 VA 단량체의 양성자 5개가 나타나고 4.78 ppm에서 VA 단량체의 양성자 하나가 나타나므로, 식 (1)과 (2)를 이용하여 각 단량체의 몰비와 몰분율을 구할 수 있다. 분자량(에틸렌: 28.05, VA: 86.09)을 이용해 식 (3)의 질량분율을 구한다.

$$\frac{n(\text{ethylene})}{n(\text{VAc})} = \frac{I_{0.74-2.1\text{ppm}} - 5I_{4.78\text{ppm}}}{4I_{4.78\text{ppm}}} \quad (1)$$

$$X(\text{ethylene}) = \frac{n(\text{ethylene})}{n(\text{ethylene}) + n(\text{VAc})} \quad (2)$$

$$\omega(\text{ethylene}) = \frac{X(\text{ethylene}) \times M_{\text{ethylene}}}{X(\text{ethylene}) \times M_{\text{ethylene}} + X(\text{VAc}) - M(\text{VAc})} \quad (3)$$

TGA 분석을 위한 시료 준비 과정과 정량 방법은 다음과 같다. EVA 시료 5~10 mg을 취해 질소 분위기에서 25°C부터 700°C까지 20°C/min의 승온 조건으로 분석하였다. 질소 기체

흐름속도는 20 mL/min였다. 탈아세틸화에 의한 무게 감소분에 VA 질량을 보정한 인자를 곱해 VA 함량을 계산하였다. 보정인자 = VA 분자량($\text{CH}_2=\text{CHOCOCH}_3$, MW 86.09)/아세트산 분자량($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, MW 60.05) = 1.434.

Results and Discussion

Figure 1은 알드리치사와 듀폰사 EVA 중 각각 2종씩 총 4종 시료에 대한 FTIR spectra이다. 알드리치사와 듀폰사 EVA 중 표기 함량이 동일한 것은 VA 함량이 18 wt%와 25 wt%인 것 2가지가 있다. IR 스펙트럼에서 2922와 1464 cm^{-1} 의 봉우리는 각각 에틸렌 단량체의 CH_2 신축 진동과 굽힘 진동을 나타내며, 1739와 609 cm^{-1} 의 봉우리는 VA 단량체의 카보닐기 ($\sim\text{C}=\text{O}$) 신축 진동과 세로 흔들림 진동에 해당한다.^{1,3,6}

Figure 2에 제조사 VA 표기 함량에 따른 흡광도비(1739 $\text{cm}^{-1}/2922 \text{ cm}^{-1}$ 과 609 $\text{cm}^{-1}/1464 \text{ cm}^{-1}$)를 도식하였다. ASTM D5594-98(2012)에는 609 $\text{cm}^{-1}/1464 \text{ cm}^{-1}$ 흡광도비를 추천하고 있다. 카보닐기의 신축 진동 봉우리(1739 cm^{-1})는 세로 흔들림 진동(609 cm^{-1})보다 흡광도 세기가 크기 때문에 두꺼운 필름이나 VA 함량이 큰 EVA 분석에 잘 이용되지 않고 있다. Table 2에 Figure 2의 검량선의 곡선최적화 결과를 정리하였다. 흡광도비 1739 $\text{cm}^{-1}/2922 \text{ cm}^{-1}$ 도식의 경우, 듀폰사 제품의 기울기가 알드리치사 제품보다 더 크나 절편은 알드리치사 제품이 더 크다. 흡광도비 609 $\text{cm}^{-1}/1464 \text{ cm}^{-1}$ 도식의 경우, 반대로 기울기는 알드리치사 제품이 더 크고 절편은 듀폰사 제품이 더 크다. 곡선최적식(curve fitting equation)의 경우, 흡광도비 1739 $\text{cm}^{-1}/2922 \text{ cm}^{-1}$ 도식은 듀폰사와 알드리치사 시료 모두 거의 같은 상관계수를 나타내나, 흡광도비 609 $\text{cm}^{-1}/1464 \text{ cm}^{-1}$ 도식은 알드리치사 시료가 듀폰사 것보다 매우 우수한 상관성을 나타냈다. 흡광도비 1739 $\text{cm}^{-1}/2922$

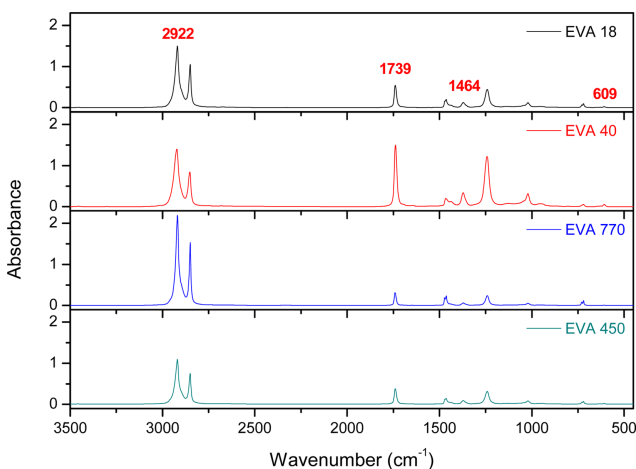


Figure 1. FTIR spectra of EVA 18, EVA 40, EVA 770, and EVA 450 (VA contents marked by suppliers are 18, 40, 9.5, and 18 wt%, respectively).

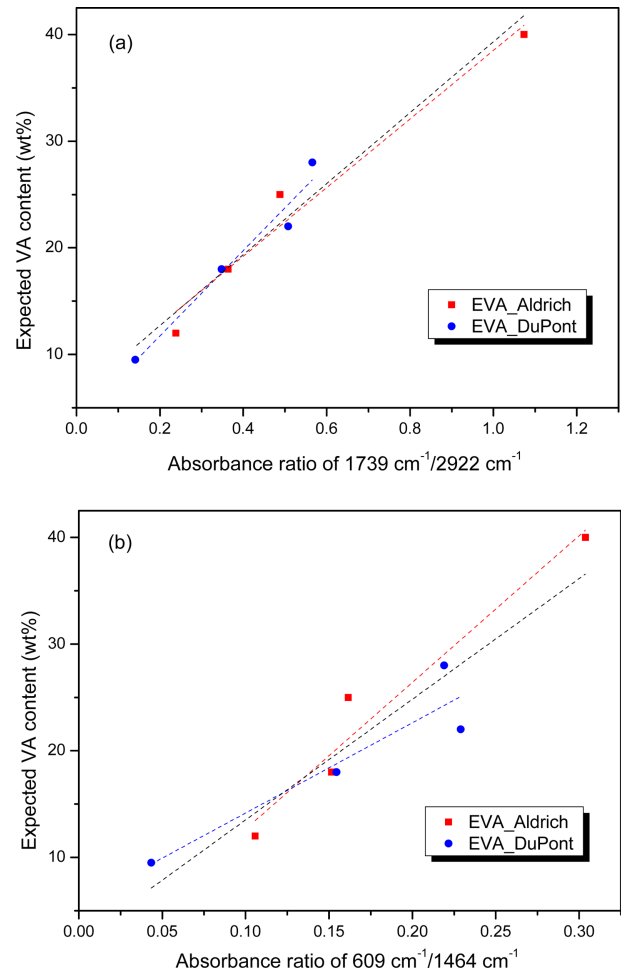


Figure 2. Variations of expected VA contents (marked by suppliers) with the absorbance ratio of 1739 $\text{cm}^{-1}/2922 \text{ cm}^{-1}$ (a) and of 609 $\text{cm}^{-1}/1464 \text{ cm}^{-1}$ (b) determined by IR analysis.

cm^{-1} 검량선의 상관계수는 흡광도비 609 $\text{cm}^{-1}/1464 \text{ cm}^{-1}$ 검량선의 상관계수보다 높았다. 두 제조사의 것을 합한 검량선은 기울기, 절편, 상관계수 등 모든 요소가 중간 정도의 값을 보였다. 이는 당연한 결과라 할 수 있다. IR을 이용한 VA 함량을 분석하는 경우에는 표준 시료를 사용했다는 점을 고려하면, 상관계수가 그다지 우수하지 않다고 할 수 있다. 따라서 표준 시료의 검량선을 이용한 미지 EVA 시료의 VA 정량

Table 2. Linear Curve Fitting Results of IR Absorbance Ratios Obtained from Figure 2

Absorbance ratio	Sample	Curve fitting equation
1739 $\text{cm}^{-1}/2922 \text{ cm}^{-1}$	EVA_Aldrich	$y = 32.1x + 6.36, r^2 = 0.96$
	EVA_DuPont	$y = 40.1x + 3.72, r^2 = 0.96$
	All EVAs	$y = 33.4x + 5.99, r^2 = 0.94$
609 $\text{cm}^{-1}/1464 \text{ cm}^{-1}$	EVA_Aldrich	$y = 137.5x - 1.09, r^2 = 0.96$
	EVA_DuPont	$y = 84.6x + 5.70, r^2 = 0.86$
	All EVAs	$y = 113.1x + 2.21, r^2 = 0.86$

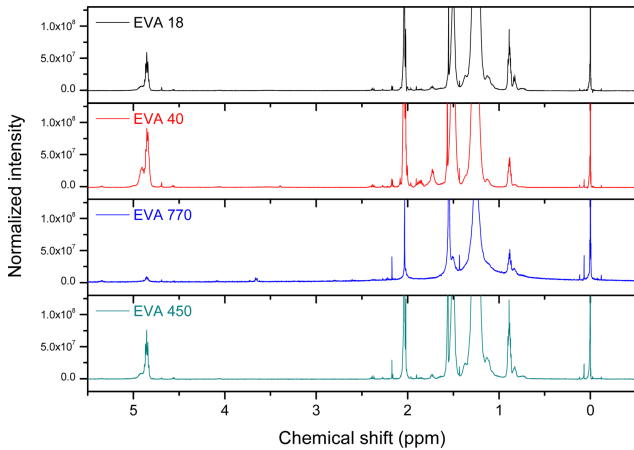


Figure 3. H-NMR spectra of EVA 18, EVA 40, EVA 770, and EVA 450 (VA contents marked by suppliers are 18, 40, 9.5, and 18 wt%, respectively).

에는 어느 정도 혹은 큰 오차가 발생할 가능성이 존재한다.

Figure 3은 VA 함량과 제조사가 다른 EVA의 H-NMR spectra이다. 4.85 ppm은 VA 단량체의 $\sim\text{CH}-(\sim\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-)$ 의 양성자에 해당되고, 1.59~1.86 ppm에 걸쳐 나타난 봉우리는 VA 단량체의 $\sim\text{CH}_2\sim$ 의 양성자에 해당된다. VA 단량체의 $\sim\text{CH}_3$ 의 양성자는 2.03 ppm에 나타난다. 에틸렌 단량체의 양성자 봉우리는 1.21~1.45 ppm에 나타나며, 0.88 ppm은 PE 결사슬의 메틸기에 해당된다.^{2,7} NMR 봉우리 적분 값과 식 (1)~(3)을 이용하여 각 EVA의 VA 함량을 계산하였으며, 그 결과를 Table 3에 정리하였다. NMR 분석으로 구한 VA 함량은 제조사 표기 함량보다 모두 10% 이상 작게 나왔다. 듀폰사 제품이 알드리치사 제품보다 오차가 더 크게 나왔다. EVA의 VA 함량은 합성 방법에 따라 어느 정도 달라질 수 있다고 알려져 있다. 일반 유화중합에 의해 제조한 EVA의 VA 함량은 미니유화중합에 의해 제조한 EVA의 VA 함량보다 상대적으로 작게 나타난다는 보고가 있다.⁷ 따라서 제조사의 EVA 합성 방법에 따라 VA 함량이 달라질 가능성이 있다는 것을 의미한다. NMR 분석 결과가 낮게 나온 이유 중 하나로 EVA가 NMR

Table 3. Vinyl Acetate Contents and Errors Obtained by NMR Analysis

Sample	Supplier	Expected VA (wt%)	NMR analysis results	
			VA (wt%)	Error (%)
EVA 12	Aldrich Co.	12	10.3	-14.2
EVA 18	Aldrich Co.	18	15.1	-16.1
EVA 25	Aldrich Co.	25	20.3	-18.8
EVA 40	Aldrich Co.	40	31.0	-22.5
EVA 770	DuPont Co.	9.5	7.0	-26.3
EVA 450	DuPont Co.	18	14.2	-21.1
EVA 360	DuPont Co.	25	18.0	-28.0
EVA 265	DuPont Co.	28	21.0	-25.0

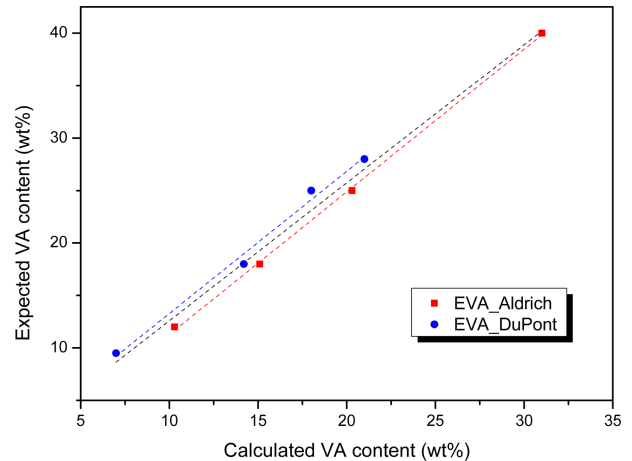


Figure 4. Variations of expected VA contents (marked by suppliers) with calculated VA content determined by H-NMR analysis.

용매에 일부 완전히 녹지 않았을 가능성을 들 수 있다. NMR 용매에 EVA를 완전히 용해시키기 위해 60°C 부근에서 30분간 녹인 후 다시 상온에서 2일간 더 용해시켜 투명한 상태로 만들었지만 육안으로 확인할 수 없는 작은 고분자 덩어리가 남아 있을 가능성을 배제할 수는 없을 것으로 본다.

Figure 4는 NMR 분석 결과와 제조사 표기 VA 함량과의 상관성을 조사하기 위해, x-축은 NMR 분석 결과로부터 구한 VA 함량으로 y-축은 제조사 표기 VA 함량으로 한 도식이다. 2개 제조사별로 구분한 직선최적화식과 8개 시료를 모두 합한 것 등 3개의 직선최적화식을 구하였으며, 그 결과를 Table 4에 요약하였다. 제조사 표기 함량이 매우 정확하고 분석 결과에 오차도 없다면, 이상적인 최적화식은 $y = 1.00x + 0.00$ 이 되어야 한다. 하지만 기울기는 30% 이상 벗어났고, 절편도 음의 값이고 알드리치사 시료는 더 크게 벗어났다. 두 제조사의 기울기는 동일하나 절편 값에서 큰 차이가 나타났다. 하지만 상관계수는 매우 우수하여 보정을 통해 VA 정량에 사용할 수 있을 것으로 여겨진다. 단, 제조사별 직선최적화식이 차이를 보이므로, 가능하면 동일한 방식으로 제조한 표준 시료를 사용하는 것이 오차를 줄일 수 있는 방법 중 하나라 할 수 있다.

Figure 5는 VA 함량과 제조사가 다른 EVA의 TGA 곡선이다. 356°C 부근에서 탈아세틸화 반응에 의한 무게 감소의 변곡점이 나타났다. TGA 곡선을 이용한 EVA의 VA 함량은 탈아세틸화 반응에 따른 무게 감소분으로 구할 수 있다.^{4,8} 보정인자 = VA 분자량/아세트산 분자량 = 1.434를 적용하여 EVA

Table 4. Linear Curve Fitting Results of NMR Analysis Obtained from Figure 4

Sample	Curve fitting equation
EVA_Aldrich	$y = 1.36x - 2.30, r^2 = 1.00$
EVA_DuPont	$y = 1.36x - 0.27, r^2 = 0.99$
All EVAs	$y = 1.31x - 0.56, r^2 = 0.98$

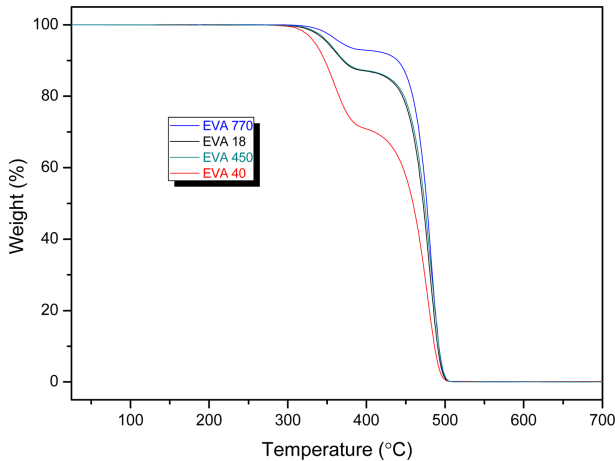


Figure 5. TGA curves of EVA 18, EVA 40, EVA 770, and EVA 450 (VA contents marked by suppliers are 18, 40, 9.5, and 18 wt%, respectively).

의 VA 함량을 구하였으며, 그 결과를 Table 5에 정리하였다. NMR 분석 결과와는 다르게 TGA 분석으로 구한 VA 함량은 제조사 표기 함량에 비해 큰 것도 있으며 작은 것도 있고, 제조사 표기 함량과 일치하는 경우도 있다. TGA 분석 결과에 대한 오차는 NMR 분석 결과보다 훨씬 작게 나타났다. 제조사 표기 함량이 신뢰성이 있다면, IR이나 NMR을 이용한 VA 함량 결정 방법보다 TGA를 이용하는 것이 분석 정확도를 높일 수 있는 방법이라 할 수 있다. 제조사별로 보면, 알드리치사 제품은 표기 함량보다 TGA 분석 결과가 작은 것과 큰 것이 섞여 있으나 듀폰사 제품은 동일하거나 크게 나왔다. 듀폰사 제품의 오차가 알드리치사 제품보다 더 작게 나왔다. VA 함량에 따른 결과를 보면, 전반적으로 VA 함량이 15 wt% 이하일 때 상대적으로 오차의 폭이 크게 나타났다. 이는 탈아세틸화 반응에 의해 발생한 불포화 사슬과 PE 주쇄는 서로 분해 메커니즘이 약간 다르며 가열 속도에 따라 낮은 온도에서는 서로 겹쳐 하나의 분해 곡선으로 보이고 더 높은 온도에서는 2개로 갈라져 보일 수 있기 때문으로 여겨진다.⁶

Figure 6은 TGA 분석 결과와 제조사 표기 VA 함량과의 상관성을 조사하기 위해, x-축은 TGA 분석 결과로부터 구한 VA

Table 5. Vinyl Acetate Contents and Errors Obtained by TGA

Sample	Supplier	Expected VA (wt%)	TGA results	
			VA (wt%)	Error (%)
EVA 12	Aldrich Co.	12	10.9	-9.17
EVA 18	Aldrich Co.	18	18.6	3.33
EVA 25	Aldrich Co.	25	24.6	-1.60
EVA 40	Aldrich Co.	40	41.8	4.50
EVA 770	DuPont Co.	9.5	10.2	7.37
EVA 450	DuPont Co.	18	18.4	2.22
EVA 360	DuPont Co.	25	25	0.00
EVA 265	DuPont Co.	28	28	0.00

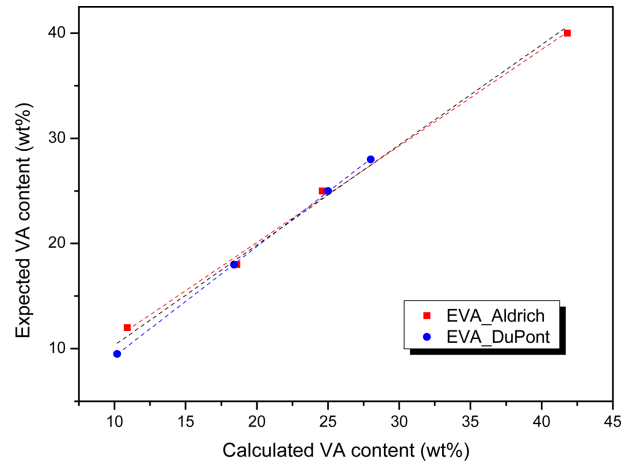


Figure 6. Variations of expected VA contents (marked by suppliers) with calculated VA content determined by TGA.

Table 6. Linear Curve Fitting Results of TGA Obtained from Figure 6

Sample	Curve fitting equation
EVA_Aldrich	$y = 0.92x + 1.76, r^2 = 1.00$
EVA_DuPont	$y = 1.04x - 1.14, r^2 = 1.00$
All EVAs	$y = 0.95x + 0.80, r^2 = 0.99$

함량으로 y-축은 제조사 표기 VA 함량으로 한 도식이다. NMR 결과와 마찬가지로 직선최적화식은 제조사별 그리고 8개 시료를 모두 합한 것 등 3개를 구하였으며, 그 결과를 Table 6에 요약하였다. 이상적인 최적화식은 $y = 1.00x + 0.00$ 이 되어야 하지만, 기울기와 절편이 약간씩 벗어나고 있다. 두 제조사 모두 직선식의 상관관계는 매우 우수하게 나타났다. 이상적인 최적화식 $y = 1.00x + 0.00$ 과 비교하면, 기울기와 절편 모두 듀폰사 제품의 결과가 알드리치사 제품의 결과에 비해 이상적인 최적화식에 더 근접한다. 듀폰사 제품과 알드리치사 제품의 기울기는 이상적인 최적화식에 각각 +4%와 -8% 벗어났다. 절편의 절대값은 알드리치사 제품이 더 크고, 알드리치사 제품의 절편은 양의 값이나 듀폰사 제품은 음의 값이다. TGA 결과도 제조사별로 다르게 나타나므로, VA 함량을 정량할 때는 제조사별 오차를 고려해야 한다.

Conclusion

EVA의 VA 함량을 정량하기 위해 투과방식-IR, 액체 H-NMR, 그리고 TGA로 분석하였으며, 그 결과를 비교하였다. VA 함량이 다른 듀폰사 EVA 4종과 알드리치사 EVA 4종 등 총 8종의 EVA를 사용하였다. IR 분석 결과는 ASTM5598-98에 제시된 방법으로 제조사 표기 VA 함량을 흡광도비($1739\text{ cm}^{-1}/2922\text{ cm}^{-1}$ 와 $609\text{ cm}^{-1}/1464\text{ cm}^{-1}$)의 함수로 도식하여 그 상관성을 조사하였다. 상관계수는 그다지 높지 않았으며, 흡

광도비 종류별은 물론이고 제조사별로 그 결과가 다르게 나타났다. 따라서, IR 검량선을 이용한 EVA의 VA 정량에는 어느 정도 오차가 수반될 것으로 예상된다. NMR을 이용한 VA 함량 분석은 H-NMR 봉우리 중 VA 단위체에서 나타나는 것과 에틸렌 단위체에서 나타나는 봉우리의 면적비를 이용하여 수행한다. NMR 분석 결과로 얻은 VA 함량은 제조사 표기 함량보다 10% 이상 작게 나왔으며, 듀폰사 것이 알드리치사 것보다 오차가 더 크게 나왔다. NMR 분석에서 발생할 수 있는 오차 중 하나는 EVA가 용매에 완전히 잘 녹지 않는다는 것이다. TGA를 이용한 VA 함량 분석은 VA 단위체의 탈에세틸화에 의한 무게 감소분을 이용하여 수행한다. TGA 분석 결과는 IR이나 NMR 분석 결과에 비해 오차가 적게 나타났다. TGA 결과는 듀폰사 것이 알드리치사 것보다 오차가 더 작게 나왔다. 제조사별 분석 결과가 다르게 나왔으므로, 표준 시료를 선택할 때는 가능한 동일 제조사의 것을 사용해야 오차를 줄일 수 있을 것으로 예상된다.

Acknowledgement

본 연구는 산업기술혁신사업[산업핵심기술개발사업](과제 번호: 10048308)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. G. Meszlenyi and G. Kortvelyessy, "Direct determination of vinyl acetate content of ethylene vinyl acetate copolymers in thick films by infrared spectroscopy", *Polym. Test.*, **18**, 551 (1999).
2. I. Poljansek, E. Fadjan, K. Burja, and D. Kukanja, "Emulsion copolymerization of vinyl acetate-ethylene in high pressure reactor-characterization by inline FTIR spectroscopy", *Prog. Org. Coat.*, **76**, 1798 (2013).
3. R. J. Koopmans, R. van der Linden, and E. F. Vansnat, "The characterisation of newly developed and promising hydrolyzed ethylene vinyl acetate copolymers", *J. Adhesion*, **11**, 191 (1980).
4. B. J. McGrattan, "Examining the decomposition of ethylene-vinyl acetate copolymers using TG/GC/IR", *Appl. Spectrosc.*, **48**, 1472 (1994).
5. G. Beyer, "Flame retardant properties of EVA-nanocomposites and improvements by combination of nanofillers with aluminium trihydrate", *Fire Mater.*, **25**, 193 (2001).
6. A. Marcilla, A. Gomez, and S. Menargues, "TG/FTIR study of the thermal pyrolysis of EVA copolymers", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **74**, 224 (2005).
7. J. Gue, K. Y. Choi, and F. J. Schork, "Miniemulsion copolymerization of ethylene and vinyl acetate", *Macromol. React. Eng.*, **3**, 412 (2009).
8. Z. Wenwei, Z. Xiaoguang, Y. Li, Z. Yuefang, and S. Jiazhen, "Determination of the vinyl acetate content in ethylene-vinyl acetate copolymers by thermogravimetric analysis", *Polymer*, **35**, 3348 (1994).