

선택적 용해와 수소 핵자기공명분광법을 이용한 EVA/LDPE 블렌드의 조성 분석법

신은정 · 서예진 · 김석윤 · 박도윤 · 정찬호* · 유효연[†] · 안상두[†]

중앙대학교 화학과, *현대자동차 재료분석팀

(2022년 7월 25일 접수, 2022년 8월 17일 수정, 2022년 8월 26일 채택)

Composition Analysis of EVA/LDPE Blends Using Selective Dissolution and ¹H NMR Spectroscopy

Eun Jeong Shin, Yejin Seo, Seok Yoon Kim, Doyoon Park, Chan Ho Jeong*, Hyo-Yeon Yu[†], and Sangdooh Ahn[†]

Department of Chemistry, Chung-Ang University, Seoul 06974, Korea

*Materials Technology & Analysis Team, Hyundai Motors Company, Hwaseong-Si 18280, Korea

(Received July 25, 2022; Revised August 17, 2022; Accepted August 26, 2022)

초록: 본 연구에서는 사이클로헥산 용매의 선택적 용해 특성을 이용하여 poly(ethylene-co-vinyl acetate)(EVA)/low-density polyethylene(LDPE) 블렌드의 배합 비율을 결정하고 ¹H NMR 분광법을 이용하여 용해된 EVA의 비닐 아세테이트(VA) 함량도 산출할 수 있는 조성 분석법을 개발하였다. 이러한 분석법을 다양한 비율로 제작된 EVA/LDPE 혼합물 및 블렌드 시료에 적용한 결과, 분리된 가용성 부분과 불용성 부분의 무게 비율이 EVA와 LDPE 배합 비율의 97-109% 수준으로 얻어졌다. 또한 가용성 부분의 VA 함량은 배합에 사용된 EVA의 VA 함량과 비교하여 혼합물 시료에서는 평균 0.6 wt%, 블렌드 시료에서는 평균 1.9 wt% 수준의 차이로 산출되었다. 이러한 결과를 통하여 선택적 용해법과 ¹H NMR 분광법을 함께 적용하는 방법이 EVA/LDPE 블렌드의 조성 분석에 적합한 것임을 확인하였다.

Abstract: In this study, a compositional analysis method was developed that can determine the mixing ratio of poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA)/low density polyethylene (LDPE) blend using the selective dissolution properties of cyclohexane solvent and also determine the vinyl acetate (VA) content of dissolved EVA using ¹H NMR spectroscopy. As a result of applying this analysis method to EVA/LDPE mixture and blend samples prepared in various ratios, the weight ratio of the separated soluble and insoluble parts was obtained at the level of 97-109% of the EVA and LDPE mixing ratio. Compared to the VA content of EVA used for formulation, the VA content of soluble part was calculated with an average difference of 0.6 and 1.9 wt% in the mixture and blend samples, respectively. These results confirmed that the method of applying the selective dissolution and ¹H NMR spectroscopy together is suitable for the composition analysis of the EVA/LDPE blend.

Keywords: poly(ethylene-co-vinyl acetate)/low density polyethylene blend, selective dissolution, compositional analysis, nuclear magnetic resonance spectroscopy.

서 론

Poly(ethylene-co-vinyl acetate)(EVA)는 폴리올레핀계열에 속하는 고분자로 에틸렌과 비닐 아세테이트(VA)의 공중합체이다. EVA는 폴리에틸렌(PE)에 VA가 무작위로 도입됨으로써 에틸렌 사슬의 결정도가 감소하고, PE에 비하여 극성이 높아지게 된다.¹ 따라서 EVA의 물리·화학·기계적 물성은 VA

의 함량에 따라 크게 달라질 수 있는데, 일반적으로는 VA 함량이 증가할수록 유연성과 탄성이 증가하는 것으로 알려져 있다.² EVA는 VA의 함량 4-40 wt% 범위에서 제조되는데, 이 함량에 따라 포장재, 절연재, 핫멜트 접착제, 약물전달용 고분자 등 다양한 용도로 사용된다.³ 이러한 EVA는 투명성, 접착성, 성형가공성, 저온에서의 우수한 인성(toughness) 등의 여러 특징들 때문에 그 자체로도 활용도가 높지만 low density polyethylene(LDPE), high density polyethylene(HDPE), polypropylene(PP), polyamide 6(PA 6) 등과 같은 여러 고분자 소재와의 블렌드로도 널리 사용된다. EVA와의 좋은 상용성(compatibility) 때문에 함께 사용되는 대표적 소재 중 하나인

[†]To whom correspondence should be addressed.
hyoyeonyu@gmail.com, ORCID[®] 0000-0002-1094-5564
sangdooh@cau.ac.kr, ORCID[®] 0000-0003-3803-9210
©2022 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

LDPE를 EVA와 블렌딩하면 성형 시 유동성 및 저온에서의 내충격성 향상에 효과적인 것으로 알려져 있다.^{4,6} EVA/LDPE 블렌드의 물성은 여러 가지 요인에 따라 달라질 수 있지만, 구성 고분자인 EVA와 LDPE의 배합 비율이 가장 중요한 요인이다. 예를 들어 EVA의 함량이 증가하면 결정도는 감소되고,⁷ 연신율(elongation)과 인장강도(tensile strength)는 강화되는 것으로 알려져 있다.^{8,9}

이와 같이 공중합체와 블렌드의 조성이 제품의 품질 및 특성에 직접적으로 연관되어 있기 때문에 이를 정확하게 평가하는 것이 매우 중요하다.⁶ 크로마토그래피, 열분석, 원소분석, Fourier-transform infrared spectroscopy(FTIR), nuclear magnetic resonance(NMR) 등의 다양한 기법들이 고분자의 조성 분석에 활용되고 있다.¹⁰⁻¹⁴ EVA의 VA 함량은 주로 열분석, FTIR, NMR 등을 이용하여 분석되었다. EVA를 구성하는 VA 작용기는 에틸렌 작용기와 열적 혹은 분광학적 거동의 차이가 있기 때문에 비교적 간단하게 공중합체의 조성 비율을 결정할 수 있다.¹⁵⁻¹⁷ 그러나 EVA/LDPE 블렌드 경우에는, 구성 고분자가 에틸렌 사슬을 공통으로 가지고 있기 때문에 기존의 분석법으로는 두 고분자의 특성 신호를 완전히 구별할 수 없어서, 배합 비율을 구하는데 어려움이 있다. 가장 효과적인 분석법인 NMR 기법에서도, EVA/LDPE 블렌드 제조에 사용된 EVA의 VA 함량을 알고 있는 경우에만 ¹H NMR 스펙트럼에서 EVA와 LDPE로부터 기인한 에틸렌 사슬의 신호의 크기를 각각 구별할 수 있고, 이를 이용하여 두 고분자의 배합 비율을 알 수 있다. 따라서 EVA의 VA에 함량에 대한 정보가 없다면 EVA/LDPE 블렌드의 배합 비율을 ¹H NMR 기법 만으로는 분석할 수 없다.

이러한 문제를 해결할 수 있는 접근 방법 중 하나는 물리적·화학적 특성 차이를 이용하여 두 성분 고분자를 분리하는 것이다. 용해도의 차이를 이용한 선택적 용해법(selective dissolution)은 비교적 간단한 방법으로, 특정 고분자만 용해하고 다른 고분자는 용해하지 않는 용매를 사용하여 고분자를 물리적으로 분리하는 것을 의미한다.¹⁸ 고분자 블렌드의 조성 분석을 위하여 선택적 용해법을 적용할 때 가장 중요한 점은 적절한 용매 시스템을 결정하는 것이다. 단량체의 화학 구조, 중합체의 분자량 등 다양한 요인이 고분자의 용해도에 영향을 미치는데, “like dissolves like”와 같은 일반적인 규칙이 고분자의 용해도에도 적용될 수 있다.¹⁹ 예를 들어, 클로로포름은 acrylonitrile-butadiene-styrene(ABS) 수지와 폴리카보네이트와 같은 극성 고분자를 잘 용해시키는 반면 비극성인 폴리올레핀은 거의 용해시키지 않는다. 따라서 블렌드를 구성하는 고분자의 화학 구조 사이에 극성 차이가 클수록 선택적 용해법을 적용하였을 때 분리도가 좋을 수 있다. 그러나 단량체 화학 구조의 차이에도 대부분의 고분자는 높은 분자량으로 인하여 낮은 용해도를 나타내므로 선택적 용해를 적용할 수 있는 경우는 상당히 제한적일 수 있다. 그럼에도 불구하고

하고 선택적 용해법은 ABS 수지를 구성하는 rubber, SAN, BD-g-SAN 등의 상(phase) 분리 분석, PGA/PLS 블렌드 조성 분석, PVC-coated PET fiber의 분리 분석 등에 사용되었다.²⁰⁻²²

본 연구에서는 선택적 용해법과 ¹H NMR 분광법을 이용하여 EVA/LDPE 블렌드의 배합 비율과 EVA의 VA 함량을 동시에 결정할 수 있는 효과적인 조성 분석법 개발하고자 한다. 먼저, 고분자의 내화학성 및 용해도에 대한 차트와 선행 연구^{4,23,24} 참고하여, VA 작용기의 도입으로 상대적으로 내화학성이 낮아진 EVA를 잘 녹이면서 LDPE는 녹이지 않는 용매들을 선정하였다. 해당 용매들을 EVA와 LDPE 고분자 시료에 적용하여 선택적 용해에 적절한지 확인하였고, 그 결과 사이클로헥산을 최적의 용매로 선택하였다. 다양한 조성을 갖는 EVA/LDPE 혼합물과 블렌드 시료를 제작하여 개발된 조성 분석법을 적용하는데 사용하였다. 선택적 용해로 얻은 분리된 부분들의 무게 비율과 ¹H NMR 분석을 통하여 산출한 EVA의 VA 함량을 시료 제작에 사용한 원료의 조성비와 비교하여 기법의 적절성과 정확도를 평가하였다. 그리고 개발된 분석법을 EVA/LDPE 블렌드 제품의 조성 분석에 적용하였고, 사양 정보와의 비교를 통하여 제안된 기법의 실제 적용 가능성과 적합성을 점검하였다. 이와 같이 선택적 용해법과 ¹H NMR 분광법을 함께 이용하면 EVA/LDPE 블렌드의 배합 비율과 배합에 사용된 EVA의 VA 함량을 동시에 효과적으로 분석할 수 있다는 것을 확인하였다.

실 험

시약 및 재료. 연구에 사용된 시약 cyclohexane(HPLC grade, 99.7%), chloroform(HPLC grade, 99.8%), acetaldehyde(ACS reagent, ≥99.5%), ethylbenzene(HPLC grade, 98.0%), methanol(HPLC grade, >99.9%), xylene(HPLC grade, 99.0%)은 MERCK(Seoul, South Korea)에서 구입하였고 별도의 정제 과정 없이 사용하였다. 또한, ¹H NMR 측정을 위한 용매로는 1,1,2,2-tetrachloroethane-*d*₂(TCE-*d*₂, ≥99.5 atom% D)를 사용하였다.

VA 함량이 18, 25, 40 wt%인 EVA와 함께 LDPE(density range 0.910-0.940 g cm⁻³) 고분자 시료들도 MERCK에서 구입하였다. EVA와 LDPE의 배합비를 알고 있는 블렌드 제품 시료 3점은 현대자동차에서 제공받았다. 모든 고분자 시료들은 극저온 분쇄기(SPEX, USA)를 사용하여 분말 형태로 만든 후에 80 °C의 오븐에서 1시간 동안 건조한 후에 사용하였다.

EVA/LDPE 혼합물 및 블렌드 시료 제조. 분석 방법의 개발 및 검증을 위하여 분말 형태의 EVA와 LDPE의 무게를 정확히 측정된 후, 물리적으로 혼합하여 EVA/LDPE 혼합물 시료를 제작하였다. 본 연구에 사용된 저울은 ML204t/00(Mettler Toledo, Switzerland) 모델로, 최대 용량은 220 g, 해독도(readability)는 0.1 mg이다. VA이 함량이 각각 18, 25, 40

wt%인 3가지 EVA와 LDPE의 혼합 비율을 각각 30/70, 50/50, 70/30(%wt/wt)로 하여 총 9가지 서로 다른 조성의 혼합물 시료를 제조하였다.

시험에 사용될 EVA/LDPE 블렌드 시료의 제작에는 solution blending 방법이 이용되었다.²⁵ 블렌드 시료도 혼합물 시료와 동일한 비율로 총 9가지를 준비하였다. 블렌드 제조를 위하여 일정 비율로 혼합한 EVA와 LDPE 분말 총 5 g을 측량한 후, 200 mL의 자일렌 용매를 가하고 110 °C에서 1 시간 동안 가열하였다. 이때, 용매의 증발을 방지하기 위하여 시계접시를 이용하여 입구를 막아주었다. 또한 가열하는 동안 교반기를 이용하여 시료가 균일하게 혼합될 수 있도록 하였다. 가열이 끝난 후에는 생성된 EVA/LDPE 블렌드의 빠른 침전을 유도하기 위하여 3-5 °C로 냉각된 메탄올 300 mL를 가하였다. 필터 페이퍼를 사용하여 침전물에서 용매를 제거하였고, 이렇게 제조된 블렌드 시료를 80 °C 오븐에서 약 48시간 동안 충분히 건조한 후에 사용하였다.

선택적 용해 시험. 200 mg의 시료를 바이알(vial 1)에 넣고 15 mL의 사이클로헥산 용매를 가한 뒤, 초음파 분산기(Shinhan, South Korea)를 이용하여 30분 동안 시료를 충분히 용해시켰다. 이 용액을 3500 rpm에서 30분간 원심분리(LABOGENE, South Korea)하면 용매에 녹지 않은 시료는 침전된다. 상층액을 분리하여 빈 바이알(vial 2로 표기)에 따로 모으고, 침전물에 대하여 위의 과정을 2회 더 반복하였다. 이 때, 3회 반복하여 얻은 모든 상층액을 하나의 바이알(vial 2)에 모았다. 실험에 사용한 모든 바이알은 깨끗하고 건조된 상태로 하였고, 빈 바이알의 무게는 0.1 mg까지 측정하여 기록하였다. 상층액과 침전물에 남아있는 용매는 질소 농축기(Sunileyela, South Korea)를 이용하여 제거하였다. 건조가 완료된 후, 상층액과 침전물이 들어있던 바이알의 무게를 0.1 mg까지 정확하게 측정한 뒤, 미리 측정된 빈 바이알의 무게를 빼 줌으로써 각 층으로 분리된 고분자의 무게를 알 수 있다. 각 시료에 대하여 3회 반복 실험을 진행하였다.

¹H NMR 측정. NMR 측정을 위해 시료를 TCE-d₂ 용매에 녹여서 50 mg mL⁻¹ 정도의 농도가 되도록 준비하였다. 용해된 시료들을 5 mm o.d. NMR 튜브에 넣은 후, VNS 600MHz NMR(Varian, USA) 기기를 이용하여 분석하였다. 모든 ¹H NMR 스펙트럼은 펄스 각도(pulse angle) 45°, 스캔 수(number of scans) 64회, 측정 간 대기시간(delay time) 10 s, 측정 온도 100 °C의 조건 하에서 얻었으며, 화학적 이동(chemical shift)은 TCE-d₂ 용매 신호(δ=6.0 ppm)를 기준으로 설정하였다.

결과 및 토론

선택적 용해법을 위한 용매 선택. EVA/LDPE 블렌드의 조성 분석을 위한 선택적 용해법에서 가장 중요한 것은 상대적

으로 내화학성이 낮은 EVA를 잘 녹이면서 LDPE는 녹이지 않는 용매를 찾는 것이다. EVA와 LDPE의 용해와 관련된 선행 연구 및 내화학적 차트들을 참고하여 해당 조건을 만족하는 용매로 사이클로헥산, 클로로포름, 아세트알데히드, 에틸벤젠 등을 선정하였다.^{4,23,24} 이들 용매 중에 아세트알데히드는 내화학적 차트에 따르면 EVA를 잘 녹이는 용매로 알려져 있으나, 실제 실험 결과 상당 부분의 EVA를 녹이지 못하였다. 반면에 에틸벤젠은 EVA 뿐만 아니라 LDPE도 많이 녹이는 것으로 나타나 선택적 용해법에 적절하지 않았다. 클로로포름은 EVA를 효과적으로 녹이면서 LDPE는 거의 녹이지 않는 선택성 높은 용매이지만, LDPE보다 밀도가 높아 고분자를 가라앉히지 못하는 단점이 있어 선택적 용해법에 적용할 수 없었다. 선택적 용해법에서는 원심분리를 이용하여 용매에 녹은 고분자와 녹지 않은 고분자를 분리하는 것이 필요하기 때문에, LDPE가 용매에 가라앉지 않으면 두 고분자를 물리적으로 분리하기 매우 어렵기 때문이다.

사이클로헥산은 EVA를 잘 녹이지만 LDPE는 거의 녹이지 않고 밀도도 적합하여, 선택적 용해법에 가장 적절한 용매로 확인되었다. 사이클로헥산에서 EVA와 LDPE의 용해도를 평가하기 위하여, EVA와 LDPE 개별 고분자에 대하여 선택적 용해법을 적용한 후에 회수율을 확인하였다. EVA와 LDPE의 회수율(*R*, recovery)은 식 (1), (2)를 이용하여 각각 구하였다.

$$R_{EVA}(\%) = \frac{m_{\text{soluble}} - m_{\text{vial2}}}{m_{EVA}} \times 100 \quad (1)$$

$$R_{LDPE}(\%) = \frac{m_{\text{insoluble}} - m_{\text{vial1}}}{m_{LDPE}} \times 100 \quad (2)$$

식에서 *m*_{EVA}과 *m*_{LDPE}는 용해에 사용된 EVA와 LDPE의 무게이고, *m*_{vial1}과 *m*_{vial2}는 실험에 사용된 빈 바이알들의 무게이다. 사이클로헥산에 의해 선택적 용해가 적절하게 이루어졌다면 원심분리 후에 EVA는 상층액에, LDPE는 침전물로 존재하게 된다. 따라서 상층액의 용매를 기화시켜 완전히 제거한 바이알의 무게(*m*_{soluble})에서 원래 빈 바이알의 무게를 빼주어 회수된 EVA의 무게를 산출하였다. LDPE의 경우에는, 침전물에 잔류하는 용매를 충분히 제거한 바이알의 무게(*m*_{insoluble})에서 빈 바이알의 무게를 빼주어 녹지 않고 회수된 무게로 산출하였다.

Table 1. Recovery of EVA and LDPE in Cyclohexane

Sample	Recovery (%) ^a
EVA (VA 18 wt%)	98.9±0.3
EVA (VA 25 wt%)	98.7±0.7
EVA (VA 40 wt%)	99.7±0.2
LDPE	99.4±0.3

^aEach value is the mean for three repeated measurements with standard deviation.

VA 함량이 다른 3가지 EVA와 LDPE에 선택적 용해법을 적용하였을 때, Table 1에 제시된 것과 같이 회수율이 98.7-99.8%로 산출되었다. 이는 EVA가 사이클로헥산에 충분히 녹아서 상층액으로 거의 모두 이동하는 반면에 LDPE는 사이클로헥산에 녹지 않고 대부분 침전물로 남아 있다는 것을 의미한다. 또한 VA 함량이 40 wt%로 상대적으로 높은 EVA는 사이클로헥산에 매우 쉽게 용해되고 회수율도 높은 것으로 확인되었다.

혼합물의 분리와 조성 분석. 사이클로헥산을 이용한 선택적 용해법의 적절성을 확인하기 위하여 조성 정보를 정확히 알고 있는 EVA/LDPE 혼합물 시료에 먼저 적용하였다. 시료를 녹인 용액을 원심 분리한 후 상층액과 침전물을 각각 취하여 용매를 모두 제거한 후 가용성 부분(soluble part)과 불용성 부분(insoluble part)을 분리하여 얻었다. 사이클로헥산 용매에 대한 개별 고분자의 회수 실험 결과를 고려하면(Table 1 참조) 혼합물 시료의 가용성 부분은 대부분 EVA로 불용성 부분은 LDPE로 가정할 수 있다. 이것은 Figure 1에 도시된 것과 같이 혼합물 제조에 사용된 EVA 및 LDPE 원료의 ¹H NMR 스펙트럼과 사이클로헥산 용매에 의해 분리된 가용성 부분과 불용성 부분의 ¹H NMR 스펙트럼의 상대적 비교를

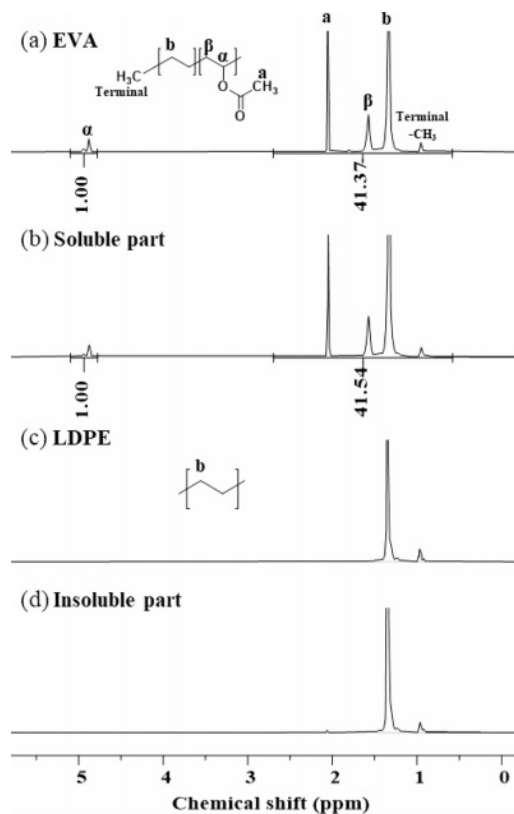


Figure 1. ¹H NMR spectra of (a) EVA (VA 25 %wt/wt); (c) LDPE; (b) the soluble part; (d) the insoluble part in cyclohexane after selective dissolution for an EVA/LDPE 50/50 (%wt/wt) mixture sample. All spectra were obtained in TCE-*d*₂ at 378 K.

통하여서도 확인할 수 있었다. 특히, 가용성 부분의 ¹H NMR 신호들의 정량적 분석을 통해 선택적 용해법을 이용한 분리가 제대로 이루어졌는지 검증할 수 있을 뿐만 아니라, 혼합물 혹은 블렌드에 제작에 사용된 EVA의 VA 함량을 결정할 수 있다.

Figure 1(a)에 제시된 것과 같이, EVA의 ¹H NMR 스펙트럼에서 에틸렌 신호(-CH₂-)는 1.34 ppm, VA의 CH₃ 신호[-CH₂-CH(COOCH₃)-]는 2.05 ppm, VA의 CH 신호[-CH₂-CH(COOCH₃)-]는 4.88 ppm에 각각 나타난다.^{26,27} 이때, VA의 함량은 식 (3)을 이용하여 간단하게 산출할 수 있다.

$$VA(\text{wt}\%) = \frac{M.wt_{[VA]} \times I_{[VA]}}{(M.wt_{[VA]} \times I_{[VA]}) + (M.wt_{[E]} \times I_{[E]})} \times 100 \quad (3)$$

이 식에서 $M.wt_{[VA]}$ 와 $M.wt_{[E]}$ 는 각각 VA와 에틸렌 단량체의 분자량으로 86.09 g mol⁻¹과 28.5 g mol⁻¹이다. $I_{[VA]}$ 와 $I_{[E]}$ 는 각각 VA와 에틸렌 그룹 신호의 단위적분비로, 해당 신호의 적분값을 수소원자 개수로 나누어 얻는다. 먼저, VA의 경우에는 다른 신호들에 영향을 받지 않고 독립적 위치에 나타나는 CH 수소 신호를 특성 신호로 이용하여 단위적분비($I_{[VA]}$)를 얻었다. 그리고 에틸렌 그룹의 단위적분비($I_{[E]}$)는 0.5-2.5 ppm 영역 신호의 전체 적분값에서 해당 영역에 나타나는 VA 작용기의 5개 수소 원자 신호[-CH₂-CH(COOCH₃)-]의 적분값을 뺀 후, 에틸렌 그룹의 수소원자 개수인 4로 나누어 구하였다.

Table 2에 9가지 서로 다른 조성비를 갖는 EVA/LDPE 혼합물 시료에 선택적 용해법과 ¹H NMR 실험을 적용하여 얻은 결과를 정리하였다. 분리된 가용성 및 불용성 부분의 무게 비율을 원래의 혼합 비율과 비교하면 0.2-1.2% 포인트의 차이가 발생하였고, 이것을 식 (1)과 (2)를 이용한 회수율로 계산하면 97-104% 수준이다. ¹H NMR 실험으로 얻은 가용

Table 2. The Results of Composition Analysis for the EVA/LDPE Mixture Samples Using the Selective Dissolution and ¹H NMR Spectroscopy

Mixture samples		Selective dissolution	¹ H NMR
VA content in EVA (wt%)	EVA/LDPE mixing ratio (%wt/wt)	Soluble/insoluble part ratio (%wt/wt) ^a	VA content in soluble part (wt%) ^a
18	30/70	31.2(0.3)/68.8(0.3)	17.0(0.2)
	50/50	50.2(0.5)/49.8(0.5)	17.8(0.1)
	70/30	70.9(0.7)/29.1(0.7)	17.9(0.4)
25	30/70	30.9(0.4)/69.1(0.4)	24.3(0.3)
	50/50	50.3(0.1)/49.7(0.1)	24.9(0.5)
	70/30	70.4(0.6)/29.6(0.6)	25.0(0.3)
40	30/70	30.6(0.3)/69.4(0.3)	38.3(0.1)
	50/50	50.3(0.4)/49.7(0.4)	38.9(0.6)
	70/30	71.4(0.5)/28.6(0.5)	39.3(0.0)

^aThe mean (standard deviation) of three replicates.

성 부분의 VA 함량은 혼합물 제작에 사용된 EVA 원료의 VA 함량과 비교하면 평균 0.6 wt% 그리고 최대 1.7 wt%의 차이로 작게 검출되었다. 이를 정확도로 표시하면 94-100% 수준이다. 시료의 혼합 비율과 비교하여 가용성 부분의 비율이 불용성 부분보다 상대적으로 조금 높게 관측된 것은 혼합물 중에 미량의 저분자량 LDPE가 EVA와 함께 녹아 나온 것으로 예상된다.^{28,29} 이러한 결과는 가용성 부분의 VA 함량이 전체적으로 작게 관측되는 것과 LDPE 배합비가 클수록 VA 함량이 상대적으로 더 작게 관측되는 것으로도 확인할 수 있다.

이러한 결과를 통하여, 사이클로헥산 용매를 이용하여 EVA/LDPE 혼합물을 선택적으로 용해하여 분리하는 방법이 구성 고분자들의 배합 비율을 분석하는데 적절하다는 것을 알 수 있었다. 또한, 가용성 부분에 대한 ¹H NMR 분석을 통하여 용해도 차이에 의한 분리가 효과적으로 이루어졌음을 확인할 수 있었고, 시료 제작에 사용된 EVA의 VA 함량도 비교적 정확하게 산출할 수 있었다.

블렌드의 분리과 조성 분석. 일반적으로 고분자 블렌드는 그 제조 과정에서 열과 압력에 노출되기 때문에 구성 고분자 사슬 간의 화학적 변화가 발생할 수 있다.³⁰ 따라서, EVA/LDPE 블렌드에 선택적 용해법을 적용하는 경우에 단순 혼합물에서와는 조금 다른 거동이 나타날 수 있다. 본 연구에서는 solution blending 방법을 이용하여 혼합물 시료와 동일한 고분자 조성을 갖는 9가지 EVA/LDPE 블렌드 시료를 제작하여 분석에 사용하였다.

Figure 2는 VA 함량이 25 wt%인 EVA와 LDPE가 50/50

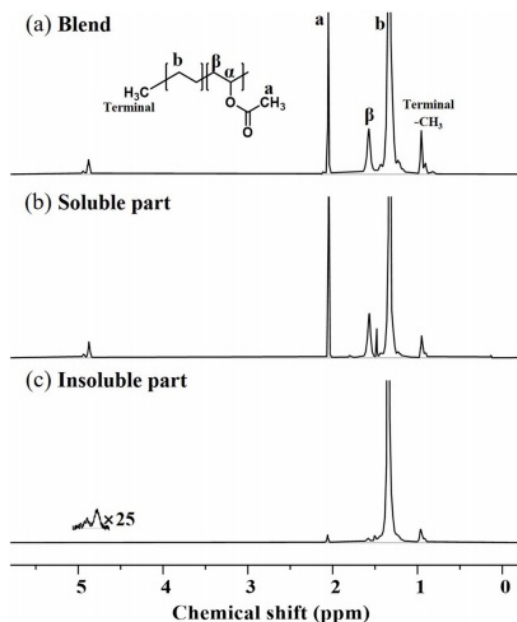


Figure 2. ¹H NMR spectra of (a) blend; (b) soluble part; (c) insoluble part in cyclohexane after selective dissolution for EVA/LDPE 50/50 (%wt/wt) blend sample. Note the VA content of EVA used was 25 wt%.

(%wt/wt) 비율로 배합된 블렌드 시료와 이 블렌드를 사이클로헥산에서 선택적으로 분리하여 얻은 가용성 부분 및 불용성 부분의 ¹H NMR 스펙트럼을 보여주고 있다. 블렌드 시료의 경우에도 혼합물 시료에서와 같이 선택적 용해법에 의해 비교적 잘 분리된 것을 확인할 수 있다. 다만, 불용성 부분에 일부 VA 특성 신호(2.05, 4.88 ppm)가 동일한 조성을 갖는 혼합물 시료에서보다는 조금 더 크게 관측된 것을(Figure 2(c)) 알 수 있다.

서로 다른 조성비를 갖는 9가지 블렌드 시료에 사이클로헥산을 용매로 하는 선택적 용해법을 적용하여 얻은 EVA/LDPE 성분의 무게 비율 결과와 가용성 부분에 대한 ¹H NMR 실험으로 산출한 VA 함량 분석 결과를 Table 3에 정리하였다. 분리된 가용성 및 불용성 부분의 무게 비율은 블렌드 제작에 사용된 고분자 배합 비율과 비교하면 0.1-2.7% 포인트의 차이가 발생하였고, 두 부분의 회수율은 97-109% 범위로 나타났다. 이는 고분자 실험 과정의 오차를 고려하면 적정할 수준이지만, 동일한 혼합물의 경우와 비교하면 다소 큰 편차이다. 또한 가용성 부분의 회수율이 불용성 부분보다 조금 크게 나타났던 혼합물의 경우와 달리, 블렌드 시료에서는 불용성 부분의 회수율이 대부분 높게 나타났다. 또한, 가용성 부분의 VA 함량을 분석한 결과도 블렌드 제조에 사용된 EVA 원료의 VA 함량과 비교하여 90-98% 수준으로(평균 1.9 wt%, 최대 2.8 wt% 차이) 산출되었다.

이러한 결과는 블렌드 시료의 경우에 선택적 용해 과정에서 가용성 부분과 불용성 부분에 교차 오염이 조금 더 크게 발생했기 때문이다. 이는 블렌드 제조 과정에서 개별 고분자의 미세구조 변환과 분해(degradation) 그리고 EVA 및 LDPE 사슬 간의 상호작용에 의한 것으로 예측된다.²⁵ 특히, 불용성

Table 3. The Results of Composition Analysis for the EVA/LDPE Blend Samples Using the Selective Dissolution and ¹H NMR Spectroscopy

Blend samples		Selective dissolution	¹ H NMR
VA content in EVA (wt%)	EVA/LDPE blending ratio (%wt/wt)	Soluble/insoluble part ratio (%wt/wt) ^a	VA content in soluble part (wt%) ^a
18	30/70	29.9(0.5)/70.1(0.5)	16.2(1.2)
	50/50	48.5(2.5)/51.5(2.5)	16.3(1.2)
	70/30	67.3(2.5)/32.7(2.5)	16.6(0.1)
25	30/70	30.4(1.5)/69.6(1.5)	22.6(1.1)
	50/50	48.5(1.4)/51.5(1.4)	22.8(0.4)
	70/30	69.1(0.4)/30.9(0.4)	23.5(0.4)
40	30/70	29.3(0.1)/70.7(0.1)	37.2(1.0)
	50/50	48.7(0.4)/51.3(0.4)	37.4(0.6)
	70/30	68.0(0.6)/32.0(0.6)	39.3(0.1)

^aThe mean (standard deviation) of three replicates.

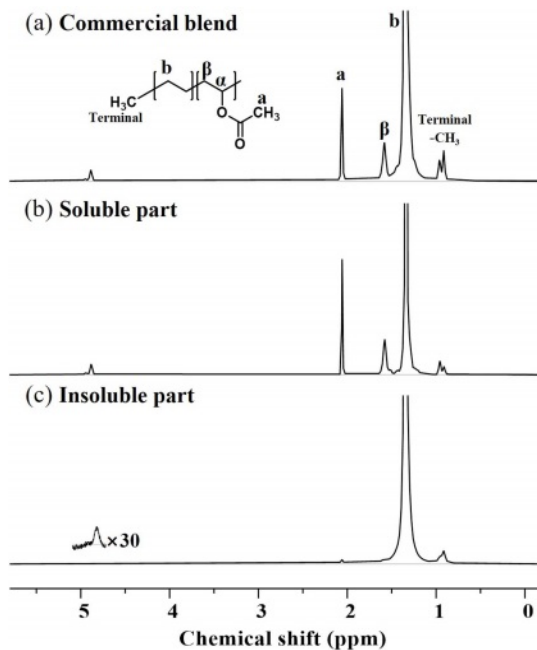


Figure 3. ^1H NMR spectra of (a) blend; (b) soluble part; (c) insoluble part in cyclohexane after selective dissolution for EVA/LDPE 50/50 (%wt/wt) commercial blend sample.

부분의 회수율이 조금 더 크게 나타난 것은 사슬 간의 가교 반응 등으로 인하여 소량이지만 Figure 2(c)에서와 같이 일부 EVA가 녹지 않았을 가능성을 보여준다.

동일한 VA 함량을 갖는 EVA로 제조된 블렌드 시료의 경우에 혼합물에서와 같이 LDPE의 비율이 적을수록 가용성 부분에서의 VA 함량이 커지는 것으로 나타났다. 또한 VA 함량이 높은 EVA를 사용할수록 가용성 부분의 VA 함량에 상대적으로 높게 산출되었다. 이것은 혼합물에서와 같이 낮은 분자량을 갖는 LDPE의 일부가 가용성 부분으로 녹아 나왔기 때문으로 해석된다.

이와 같은 분석결과는 EVA/LDPE 블렌드 시료 제작과정에서 구성 고분자의 구조가 부분적으로 변화될 수 있기 때문에 배합에 사용된 고분자들의 조성을 정확히 판별하는 데에 어려움이 있음을 보여준다. 하지만, 선택적 용해법과 ^1H NMR 분석을 통하여 블렌드 시료의 화학적 특성을 이해할 수 있고, 90% 이상의 정확도 범위에서 세부적인 조성 정보를 확인할 수 있다는 것을 보여주었다.

이러한 분석법의 실제 제품에 대한 적용 가능성을 확인하기 위하여, 산업현장에서 사용되는 EVA/LDPE 블렌드 제품 시료 3점을 확보하여 동일한 선택적 용해법과 ^1H NMR 기법을 적용하여 조성 분석을 수행하였다. 이 블렌드 제품들은 EVA와 LDPE의 배합 비율은 알려져 있으나 사용된 EVA의 VA 함량에 대한 정보가 없는 시료들이다. 블렌드 제품 시료와 가용성 부분 및 불용성 부분의 ^1H NMR 스펙트럼을 도시

Table 4. The Results of Composition Analysis for the Commercial EVA/LDPE Blend Samples Using the Selective Dissolution and ^1H NMR Spectroscopy

Commercial samples	Selective dissolution	^1H NMR
EVA/LDPE mixing ratio (%wt/wt)	Soluble/insoluble part ratio (%wt/wt) ^a	VA content in soluble part (wt%) ^a
30/70	30.2(1.1)/69.8(1.1)	14.5(0.3)
50/50	39.5(0.6)/60.5(0.6)	14.9(0.2)
70/30	48.5(1.0)/51.5(1.0)	16.7(0.2)

^aThe mean (standard deviation) of three replicates

한 Figure 3에서는, 직접 제작한 블렌드 시료에서와 같이 불용성 부분의 스펙트럼에서 미량의 VA 특성 신호가 관측되었다.

Table 4에 제시된 제품 시료 분석결과에서 확인할 수 있는 것과 같이, 선택적 용해법으로 분리된 가용성 부분과 불용성 부분의 회수율은 98-104%로 직접 제작한 블렌드 시료의 경우와 비슷한 결과가 얻어졌다. 그리고, 가용성 부분의 VA 함량이 14.5-16.7 wt%로 EVA 배합 비율이 증가할수록 큰 값을 나타내는데, 이것 역시 직접 제작한 블렌드 시료와 동일한 경향이였다. 따라서, VA 함량이 상대적으로 조금 낮게 산출되는 블렌드 시료의 분리 특성을 제품에도 고려하면, 이 블렌드 제품 제조에 사용된 EVA의 VA 함량은 15-18 wt%로 추정할 수 있을 것이다.

결론

본 연구에서는 선택적 용해법과 ^1H NMR 분광법을 이용한 EVA/LDPE 블렌드의 조성 분석 방법을 개발하고, 다양한 시료에 적용하여 그 적절성을 검증을 하였다. 내화성이 낮은 EVA 만을 선택적으로 용해시키기 위한 용매로 사이클로헥산을 선정하였고, 이를 이용한 선택적 용해법을 9가지 서로 다른 조성을 갖는 EVA/LDPE 혼합물과 블렌드 시료들에 적용하였다. 용해도 차이에 의해 분리된 가용성 부분과 불용성 부분의 무게 비율은 배합에 사용된 EVA와 LDPE 비율과 비교하여 혼합물 시료에서 97-104% 그리고 블렌드 시료에서 97-109% 정도로 분석되었다. 그리고 ^1H NMR 분석을 통하여 산출된 가용성 부분의 VA 함량은 배합에 사용된 EVA의 VA 함량과 비교하여 혼합물 시료에서는 평균 0.6 wt%, 블렌드 시료에서는 평균 1.9 wt% 수준의 차이로 나타났다.

또한, 개발된 분석법의 활용가능성을 점검하기 위하여 배합 비율만 알고 있는 EVA/LDPE 블렌드 제품 시료에 대한 분석을 수행하였다. 그 결과, 배합 비율에 대한 회수율이 98-104%로 적절히 분리가 되었고, 배합에 사용된 EVA의 VA 함량은 15-18 wt%라는 것을 알 수 있었다. 이러한 실험 과정을 통하여 선택적 용해법과 ^1H NMR 분광법을 같이 사용하는 조성 분석법이 EVA/LDPE 블렌드의 구성 고분자 배합 비

을과 EVA의 VA 함량을 비교적 정확히 평가할 수 있다는 것을 확인하였다.

감사의 글: 이 논문은 2020년도 중앙대학교 연구장학기금 지원에 의한 것임.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

참 고 문 헌

- Allothman, O. Y. Processing and Characterization of High Density Polyethylene/Ethylene Vinyl Acetate Blends with Different VA Contents. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2012**, 2012, 635693.
- Henderson, A. M. Ethylene-vinyl Acetate (EVA) Copolymers: A General Review. *IEEE Electr. Insul. Mag.* **1993**, 9, 30-38.
- Fink, J. K. *Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics: Polyolefins and Styrenics*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, 2010.
- Pham, N. T.-H. Characterization of Low-density Polyethylene and LDPE-based/Ethylene-vinyl Acetate with Medium Content of Vinyl Acetate. *Polymers* **2021**, 13, 2352.
- Takidis, G.; Bikiaris, D.; Papageorgiou, G.; Achilias, D.; Sideridou, I. Compatibility of Low-density Polyethylene/Poly(ethylene-co-vinyl acetate) Binary Blends Prepared by Melt Mixing. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 90, 841-852.
- Vasile, C. *Handbook of Polyolefins*; CRC Press: Vadodara, 2000.
- Patel, R. M. Polyethylene. In *Multilayer Flexible Packaging*; John R. Wagner, J., Ed.; Elsevier: Texas, USA, 2016; pp 17-34.
- Khonakdar, H. A.; Jafari, S.; Haghghi-Asl, A.; Wagenknecht, U.; Häussler, L.; Reuter, U. Thermal and Mechanical Properties of Uncrosslinked and Chemically Crosslinked Polyethylene/ethylene Vinyl Acetate Copolymer Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, 103, 3261-3270.
- Mittal, V. *Functional Polymer Blends: Synthesis, Properties, and Performance*. CRC Press: Boca Raton, 2012.
- de los Santos-Villarreal, G.; Elizalde, L. E. Polymer Spectroscopy and Compositional Analysis. In *Handbook of Polymer Synthesis, Characterization, and Processing*; Enrique Saldívar-Guerra, E. V.-L., Ed.; Wiley Online Library: Hoboken, 2013; pp 335-354.
- Kim, S.; Yu, H. Y.; Jeong, C. H.; Choi, E.; Ahn, S. Composition Analysis of Grafted ABS and its Blend Copolymers Using a Combination of ¹H NMR Spectroscopy and Nitrogen Element Analysis. *Bull. Korean. Chem. Soc.* **2021**, 42, 1251-1258.
- Lim, Y.; Jeong, C. H.; Lee, K. H.; Kim, Y.; Yu, H.-Y.; Ahn, S. The Content Analysis of Hydrazide-Based Formaldehyde Reducing Agent for POM Using H-1 NMR Spectroscopy. *Polym. Korea* **2019**, 43, 289-294.
- Pasch, H. Chromatographic Investigations of Macromolecules in the Critical Range of Liquid Chromatography: 3. Analysis of Polymer Blends. *Polymer* **1993**, 34, 4095-4099.
- Pasch, H.; Rode, K. Chromatographic Investigations of Macromolecules in the Critical Range of Liquid Chromatography, 10. Polymer Blend Analysis Using a Viscosity Detector. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 197, 2691-2701.
- Meszlényi, G.; Körtvélyessy, G. Direct Determination of Vinyl Acetate Content of Ethylene-vinyl Acetate Copolymers in Thick Films by Infrared Spectroscopy. *Polym. Test.* **1999**, 18, 551-557.
- Koopmans, R.; Van der Linden, R.; Vansant, E. Quantitative Determination of the Vinylacetate Content in Ethylene Vinyl-acetate Copolymers—A Critical Review. *Polym. Eng. Sci.* **1982**, 22, 878-882.
- Son, C. E.; Choi, S.-S. Characterization of Poly(ethylene-co-vinyl acetate)(EVA) Using Thermal Analytical Techniques. *Elastomers and Composites* **2019**, 54, 61-69.
- Manrich, S.; Santos, A. S. *Plastic Recycling*; Nova Science Pub Incorporated: Utrecht, 2009.
- Miller-Chou, B. A.; Koenig, J. L. A Review of Polymer Dissolution. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 1223-1270.
- Gesner, B. Phase Separation of Some Acrylonitrile-butadiene-styrene Resins. *J. Polym. Sci., Part A: Gen. Pap.* **1965**, 3, 3825-3831.
- You, Y.; Youk, J. H.; Lee, S. W.; Min, B.-M.; Lee, S. J.; Park, W. H. Preparation of Porous Ultrafine PGA Fibers via Selective Dissolution of Electrospun PGA/PLA Blend Fibers. *Mater. Lett.* **2006**, 60, 757-760.
- Grause, G.; Hirahashi, S.; Toyoda, H.; Kameda, T.; Yoshioka, T. Solubility Parameters for Determining Optimal Solvents for Separating PVC from PVC-coated PET Fibers. *J. Mater. Cycles Waste Manag.* **2017**, 19, 612-622.
- Ehrenstein, G. W.; Pongratz, S. *Resistance and Stability of Polymers*; Hanser: Munich, 2013.
- Baur, E.; Ruhrberg, K.; Woishnis, W. *Chemical Resistance of Commodity Thermoplastics*; William Andrew: San Diego, USA, 2016.
- Hosier, I. L.; Vaughan, A. S.; Swingler, S. G. An Investigation of the Potential of Ethylene Vinyl Acetate/Polyethylene Blends for Use in Recyclable High Voltage Cable Insulation Systems. *J. Mater. Sci.* **2010**, 45, 2747-2759.
- Ren, Y.; Chen, Z.; Du, H.; Fang, L.; Zhang, X. Preparation and Evaluation of Modified Ethylene-vinyl Acetate Copolymer as Pour Point Depressant and Flow Improver for Jiangnan Crude Oil. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, 56, 11161-11166.
- Pham, Q. T.; Petiaud, R.; Llauro-Darricades, M.-F.; Waton, H. *Proton & Carbon NMR Spectra of Polymers*; CRC Press: Lyon, 2019.
- Gentekos, D. T.; Dupuis, L. N.; Fors, B. P. Beyond Dispersity: Deterministic Control of Polymer Molecular Weight Distribution. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 1848-1851.
- Nunes, R. W.; Martin, J. R.; Johnson, J. F. Influence of Molecular Weight and Molecular Weight Distribution on Mechanical Properties of Polymers. *Polym. Eng. Sci.* **1982**, 22, 205-228.
- Sazali, N.; Ibrahim, H.; Jamaludin, A.; Mohamed, M.; Salleh, W.; Abidin, M. Degradation and Stability of Polymer: A Mini Review. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2020**, 788, 012048.

출판자 공지사항: 한국고분자화학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.