

## EVA의 Vinyl Acetate 함량변화에 따른 열적-기계적성질 연구

전 용 구 · 김 재 경 · 함 덕 순 · 김 진 석

국방과학연구소

(1991년 1월 31일 접수)

### Thermal and Mechanical Behavior of EVA Depending on Vinyl Acetate Content

Young-Gu Cheun, Jae-Kyoung Kim, Derk-Soon Ham, and Jin-Seuk Kim

Agency for Defence Development, P. O. Box 35, Daejeon 300-600 Korea

(Received January 31, 1991)

**요 약 :** 본 연구에서는 비닐아세테이트 함량에 따른 EVA의 물성변화를 조사하였다. 이때 DSC를 사용하여 열적성질을 조사하였고, 기계적성질은 Instron과 RMS를 사용하여 측정하였으며, 접촉각 측정기를 이용하여 표면에너지를 측정하였다. 비닐아세테이트 함량이 증가함에 따라서 유리전이 온도는 일정하였고, 결정생성속도가 가장 빠른 온도는 낮아졌으며, 극성표면에너지는 증가하였다. EVA-31의 경우 10°C에서 재결정하면 80% 재결정시간은 약 400min 정도였다. 복합화약으로 압축성형된 EVA-15와 -31 사이에 압축강도의 차이는 없었으며, EVA-15의 연신율은 9%였으나 -31의 연신율은 5%였다.

**Abstract :** The present study was undertaken to investigate the effects of vinylacetate content on the properties of EVA. Their thermal and mechanical properties were investigated by DSC, Instron and RMS, respectively. Their surface properties were measured with contact anglo-meter. The glass transition temperature was not changed with vinylacetate content. Maximum crystallization rate temperature was decreased, and the polar surface energy was increased with increasing of vinylacetate content. In the case of VA 31%, 80% recrystallization time at 10°C was 400min. There are no appreciable change of the compressive strength of the VA 15% and 31%, but elongation of the VA 15% was 9% and that of the VA 31% was 5%.

#### 서 론

복합화약의 결합제로 사용되고 있는 poly(ethylene vinylacetate)(이하 EVA)는 에틸렌 단량체와 초산비닐(vinyl acetate, 이하 VA) 단량체를 공중합하므로서 생성되는 열가소성탄성체이다.<sup>1</sup>

이와같이 합성된 EVA의 물리적성질은 중합방법과 VA 함량에 따라 달라진다. VA 함량이 낮은 EVA는 저밀도폴리에틸렌과 비슷한 성질을 나타내고, VA 함량이 높은 EVA는 고무와 같은 성질을 나타낸다. 일반적으로 EVA는 VA의 함량이 0.5에서 90wt%까지의 여러 종류가 있으며, VA 함량이 증가할수록 결정

화도가 낮아지고, 유연해지므로 연신률이 좋아지며, 내후성이 저밀도폴리에틸렌(LDPE)보다 매우 우수하여 코팅재료나 핫 멜트접착제, 전선절연체등 많은 분야에 활용되고 있다.<sup>2</sup>

VA함량에 따른 EVA의 물리적 성질의 변화는 VA의 첨가에 의한 결정화도의 감소에 의해 나타나며, 또 용융상태로부터 재결정시킬 경우 원래 상태로 결정이 생성되는데 소요되는 시간은 결정화도에 따라서 달라진다. 이때 용융상태로부터 재결정시킬 경우 시간에 따라서 결정화도가 변하므로 기계적성질도 변하게 된다.<sup>3,4</sup>

본 연구에서는 용융상태에서 재결정 온도에 따른 재결정속도와 최대결정화 온도를 계산하고, DSC를 통하여 온도와 시간에 따른 결정화도를 조사하였고, 이들의 재결정이 결합제로서 복합화약에 미치는 영향을 조사하였으며, 열처리 전후의 동적-기계적성질을 조사하였다.

이들 결과를 이용하여 압축용 복합화약을 압축성형할 때 압축성형온도의 조건을 설정하고, 결합제인 EVA의 재결정에 의한 복합화약의 기계적성질의 변화등에 관한 연구를 수행하여 압축성형화약(pressed-PBX) 개발의 성형조건 및 기계적성질에 기초자료가 되고자 한다.

## 실험방법

본 실험에서는 VA 함량이 각각 5, 10, 15, 18, 31%인 5종류의 EVA를 사용하였으며, 이들은 앞으로 VA 함량에 따라서 EVA-05, EVA-10, EVA-15, EVA-18, EVA-31로 표시한다. EVA-31은 USI Chemicals의 제품을 사용하였고, EVA-05, -10, -15, -18은 한양화학의 제품을 사용하였다. 이들의 조성확인인 <sup>1</sup>H-NMR(Bruker 300MHz)을 사용하여 확인하였고, TMS(Tetramethyl Silane)을 기준물질로 실험하였다. 또한 원소분석을 통하여 VA함량을 측정하였고, VA함량에 따른 용융지수는 MFI(Melt Flow Index)를 이용하여 측정하였다. 용융지수는 190°C에서 EVA를 녹인 다음 MFI 표준노즐을 통하여

10분 동안 흘러내려 오는 시료의 무게로 표시하였다. 이와같이 측정된 용융지수를 이용하여 VA함량을 알고 있는 EVA로부터 측정된 용융지수로부터 작성한 검정곡선(calibration curve)으로부터 VA함량을 확인하였다.

열적성질은 METTLER사의 DSC-40을 이용하여 실험하였다. 시료는 약 5mg을 사용하였으며, 승온속도는 10°C/min으로 실험하였다. 열처리 실험은 시료를 DSC 도가니에 넣고 온도조절이 가능한 오븐(FISHER, Model 349)을 사용하였다.

분자량 측정은 Waters사의 GPC(Gel Permeation Chromatography)를 이용하였으며, column은 pore size가 서로 다른, 즉 10<sup>3</sup>, 10<sup>4</sup>, 10<sup>5</sup>, 10<sup>6</sup>Å의  $\mu$ -styragel이 충전된 4개의 column을 연결하여 상온에서 측정하였고, 용매로는 THF를 사용하였으며, flow rate는 1ml/min, 시료의 농도는 0.2g/dl, injection volumn은 0.5ml이었다. 이때 표준물질은 단분산 시료인 polystyrene(이하 PS)을 사용하였다. 고체충진제인 고평화약, RDX(cyclo-1,3,5-trimethylene-2,4,6-trinitramine)에 EVA를 피복하는 방법은 water-slurry 방법을 이용하여 EVA를 5% 피복하였고, 피복되어진 상태를 조사하기 위하여 전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다. 동적-기계적 특성 시험은 RMS-800/RDS II를 사용하였으며, 주파수는 1Hz로 하고 -160°C~100°C의 온도범위에서 자동 tension을 이용하였으며, strain은 0.1%로 실험하였다. 시료는 150°C에서 compression molding press를 이용하여 두께 3mm 판으로 제작하였으며, 시편은 직육면체(6cm×1.3cm×0.3cm) 형태로 채취하였다. EVA로 피복된 RDX의 경우 EVA-15는 100°C, EVA-31의 경우 70°C에서 압력 20,000psi로 각각 압축하여 disc로 압축성형한 후 위의 EVA 시편과 같은 규격으로 시편을 채취하여 시험하였다.

EVA의 인장시험은 만능시험기(INSTRON 1193)를 사용하여 crosshead speed 10mm/min으로 수행하였다. 시편은 T.L형의 dog-bone 시편을 사용하였다. 압축강도시험은 EVA로 피복된 RDX 시료를 몰드에 넣어서 압축압력 20,000psi, EVA-31의 경우

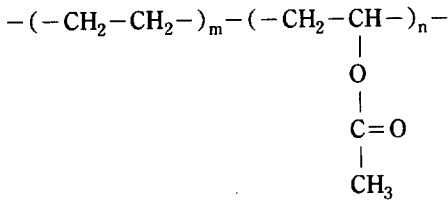
70°C, EVA-15의 경우 100°C, dwell time 2분으로 하여 실린더형(D=10mm, L=6mm)으로 성형된 시편을 사용하여 실험하였다.

RDX와 EVA의 계면결합력을 측정하기 위하여 angrometer(Micrometrics Instrument Co. Model 1501)를 사용하여 표면에너지를 측정하였으며, 이때 표준용매로서 증류수와 formamide를 사용하였다.

**결과 및 고찰**

**Ethylene Vinylacetate(EVA)의 화학적 구성**

본 실험에서의 <sup>1</sup>H-NMR을 사용하여 조성을 확인하였고 화학적 구조는 아래와 같다.



m, n : 반복 단위

Fig. 1과 Fig. 2에 EVA의 <sup>1</sup>H-NMR 도표를 나타내었으며, <sup>3-5</sup> 피크(1), 피크(2), 피크(4)의 적분비를 이용하여 VA의 함량을 계산한 결과 Table 1과

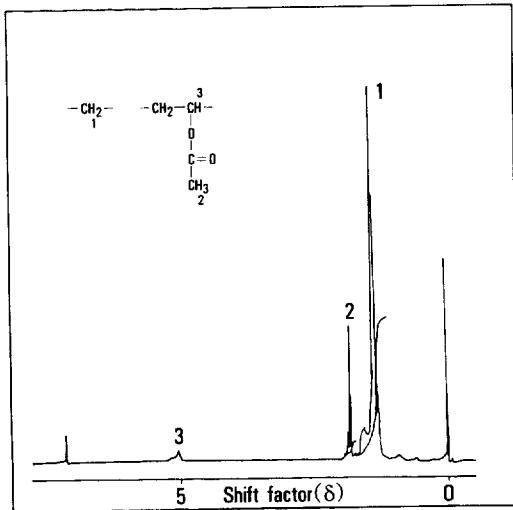


Fig. 1. <sup>1</sup>H-NMR spectra of EVA(VA 31%).

같이 제품의 규격과 거의 일치하는 결과를 얻을 수 있었다.

또 이들 결과를 확인하기 위하여 MFI(Melt Flow Index)와 원소분석을 이용하여 측정된 VA%를 아래 Table 2에 나타내었다.

이들 결과에서 보면 원소분석을 제외한 실험 결과는 일치함을 볼 수 있다. 원소분석에서 비닐아세테이트 함량이 모두 높게 나왔는데, 이는 원소분석 자체의 오차로 판단된다.

GPC를 이용하여 분자량을 측정한 결과, EVA-31

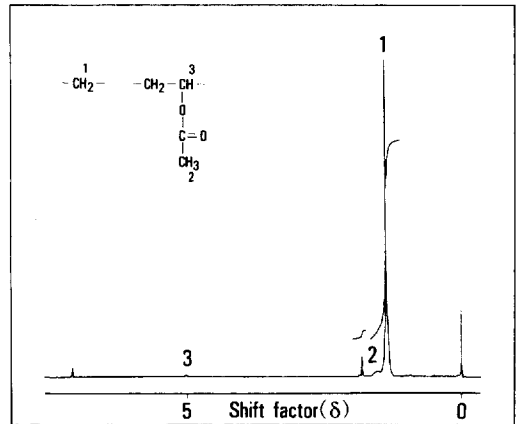


Fig. 2. <sup>1</sup>H-NMR spectra of EVA(VA 15%).

Table 1. <sup>1</sup>H-NMR Results of EVA-15 and EVA-31

Sample	(1)+(2) : (4) Ratio	Vinylacetate Content(%)
EVA-15	theoretical	22.5 : 1
	experimental	22.6 : 1
EVA-31	theoretical	9.9 : 1
	experimental	10.6 : 1

Table 2. MFI and CHN Results of EVA-15 and EVA-31

Sample	Results			
	CHN Analysis		MFI	
	C/H/N	VA%	INDEX	VA%
EVA-5	84.3/12.3/3.4	6.1	2.3	5
EVA-10	81.9/12.1/6.0	9.1	2.0	10
EVA-15	81.4/11.6/7.0	18.8	1.5	15
EVA-31	76.6/10.5/12.0	34.7	26.0	31

의  $\bar{M}_w$ 는 PS 표준물질을 기준으로 하였을 때 79,700 정도이며 다 분산도( $PD = \bar{M}_w / \bar{M}_n$ )가 5.13의 큰 값을 보여 이 물질이 라디칼중합에 의하여 만들어졌음을 알 수 있다. 한편 EVA-31 이외의 나머지 시료는 25°C에서는 적절한 용매를 찾을 수 없어서 분자량측정에 실패하였다.

**열적-기계적 성질 분석(Thermal-Mechanical Analysis)**

DSC를 사용하여 열처리 전후의 결정화도의 변화를 조사하여 Fig. 3과 4에 나타내었으며, Table 3에는 이들의 열분석 결과(first run)를 종합하여 나타내었다.

위 Table 3에서 이론적인  $T_m$  ( $T_{m,theo}$  in Table 3) 에틸렌 공중합체에 일반적으로 적용되는 Flory의 식을 이용하여 계산하였다.<sup>5</sup>

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H} \ln X \quad (2)$$

여기서  $T_m^0$ 은 폴리에틸렌의 용융점인 410°K이고, X는 공중합체 내에서 에틸렌의 몰분율이다. 이론적 녹는점이 실험에 의해 나타난 용융점보다 낮게 나타난 것은 아세테이트 그룹 이외에 폴리에틸렌에는 branch point가 존재하기 때문에 결정화도가 낮아지기 때문이다.

Table 3에 나타난 바와 같이 무정형의 비닐아세테이트 함량이 5wt%에서 31wt%로 증가함에 따라 결정화도가 작아지며, 용융점도 104.5°C에서 55.8°C로

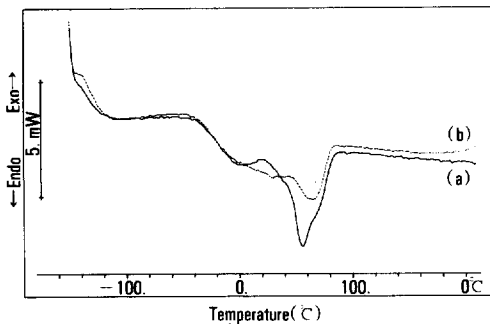


Fig. 3. DSC thermograms of EVA(VA 31%) : (a) first scanning, (b) second scanning.

낮아진다. 이러한 결정화도의 차이는 결정이 녹았다가 다시 생성되는데 소요되는 시간을 각각 다르게 하며, 결과적으로 재결정 소요시간에 따라 화학의 기계적 성질이 결정되므로 이에 대한 고찰은 매우 중요하다.

에틸렌계의 고분자에서는  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ 의 세개의 전이가 나타나는 것으로 알려져 있다.  $\alpha$ 전이는 에틸렌의 결정상과 관련이 깊으며, 이 값은 폴리에틸렌의 120°C로부터 비닐아세테이트 함량이 증가하면 전이온도는 점점 낮아지며 피크의 크기도 감소한다. 이것은 비 결정성 성분의 첨가에 의하여 결정의 크기와 양이 감소하기 때문이다.  $\beta$ 전이는 폴리에틸렌의 무정형상의 branch point와 이와 같은 역할을 하는 비닐아세테이트그룹과 밀접한 관계가 있다. 본 실험결과에서 보면 비닐아세테이트 함량이 5~31%로 변하여도  $T_g$ 가 거의 일정하게 유지되고 있음을 알 수 있다. 순수한 비닐아세테이트의  $T_g$ 는 약 30°C 정도로 알려져 있으며 여기에 에틸렌 단위체가 첨가되면  $T_g$ 가

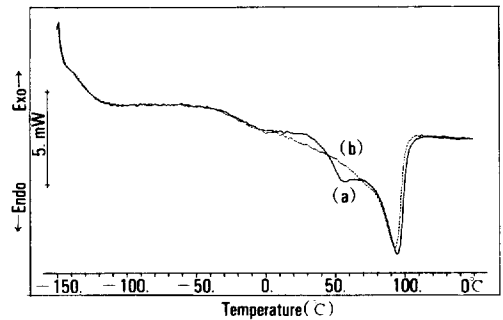


Fig. 4. DSC thermograms of EVA(VA 15%) : (a) first scanning, (b) second scanning.

Table 3. DSC Data for EVA used in this Study

Results	Sample			
	EVA-5	EVA-10	EVA-15	EVA-31
$T_m, \text{ experi}(\text{°C})$	104.5	99.4	90.4	55.8
$T_m, \text{ theo}(\text{°C})^*$	129.5	121.8	113.6	84.1
$H_f(\text{J/g})$	118.7	99.9	79.6	41.2
$T_g(\text{°C})$	-19.5	-18.3	-22.1	-22.6
$C_p(\text{J/g})$	0.36	0.38	0.54	0.72

\*from eq'n (2)

계속 낮아져서 에틸렌이 30%일 때 약  $-20^{\circ}\text{C}$ 까지 내려온다. 여기에 에틸렌이 더 첨가되어도  $T_g$ 는  $-20^{\circ}\text{C}$ 로 계속 유지되고 있음을 알 수 있다. 이러한  $\beta$ 전이의 특이성에 대하여 Reding등<sup>6,7</sup>은 비닐아세테이트 함량이 증가함에 따라서 무정형상의 조성은 거의 일정하게 유지되므로  $T_g$ 는 일정하게 유지된다고 하였다. 그러나 Nielsen은 무정형상의 조성에 의한 영향보다는 에틸렌이 많은 구역의 결가지의 운동에 의한 영향이라고 설명하였다.<sup>8</sup>

비닐아세테이트 농도가 높은 값에서 낮은 값으로  $\beta$ 전이온도를 외삽하면  $-115^{\circ}\text{C}$ 가 된다. 그러므로  $\beta$ 전이의 외삽은 폴리에틸렌의  $\gamma$ 값과 동일하며, 이것은 고분자 세그먼트의 주사슬의 운동에 의한 것이다.

Fig. 3과 4에 나타난 열분석 결과를 관찰하면 first scanning하였을 때의 용융열을 100%로 하였을 때, second scanning의 용융열과 비교하면 EVA-15는 82.3%, EVA-31은 31.5%의 결정의 생성됨을 볼 수 있다. 이와같은 결정화도의 변화는 Fig. 5와 6에 나타난 바와 같이 인장강도시험을 하였을 경우 인장강도의 저하를 가져온다. 연신을 500%를 기준하여 비교할 경우 EVA-15는 열처리 전후에 거의 같은 강도를 나타냈으나 EVA-31은 60% 정도의 강도저하(110 bar $\rightarrow$ 45bar)가 나타났다. 위의 결과에 의하면 EVA-15의 경우 결정화속도가 빨라 열처리과정의 영향이 거의 없는데 비해 EVA-31의 경우 결정화속도가 느려 열처리과정의 영향이 매우 큼을 알 수 있다.

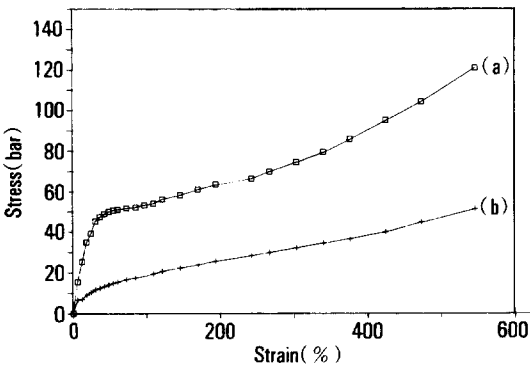


Fig. 5. Stress-strain curves for EVA(VA 31%) : (a) annealed sample, (b) quenched sample.

EVA-15의 경우 열처리 후 급냉한 시료는 열처리에 의하여 결정이 다소 감소하였기 때문에 초기의 인장강도는 약간 낮으나 연신율이 높아짐에 따라서 사슬의 재배열에 의한 결정화(Strain Reduced Crystallization)에 의하여 인장강도는 거의 같아진다. 본 실험에서는 EVA의 재결정 시간을 측정하기 위하여 시간에 따른 피크의 면적을 계산하였다. Fig. 7과 8에는 시료를  $120^{\circ}\text{C}$ 에서 용융시킨 후  $0^{\circ}\text{C}$ 로 급냉시킨 다음  $10^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하여 시간에 따른 피크의 변화를 나타낸 것이다. 이때 약 400분이 경과하였을 때 결정의 80%가 생성되며 나머지 20%가 생성되는데 긴 시간이 필요함을 알 수 있다.

일반적으로 결정화는 결정핵의 생성과 결정의 성장에 의존하고, 고분자재료의 구조적인 규칙성(St-

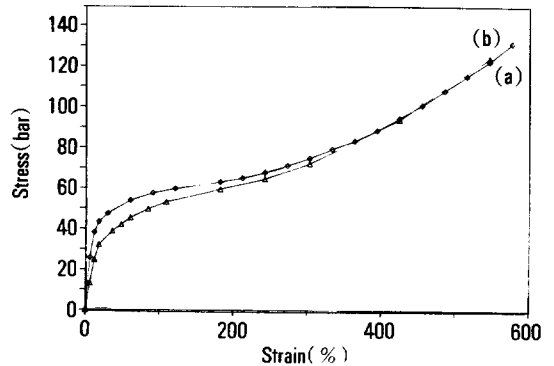


Fig. 6. Stress-strain curves for EVA(VA 15%) : (a) annealed sample, (b) quenched sample.

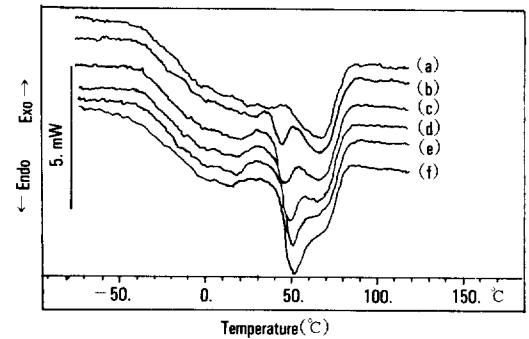


Fig. 7. DSC thermograms of annealed EVA(VA 31%) at  $10^{\circ}\text{C}$  as a function of annealing time : (a) 0 hr, (b) 0.5hr, (c) 3.5hrs (d) 42hrs, (e) 121hrs, (f) 1300hrs.

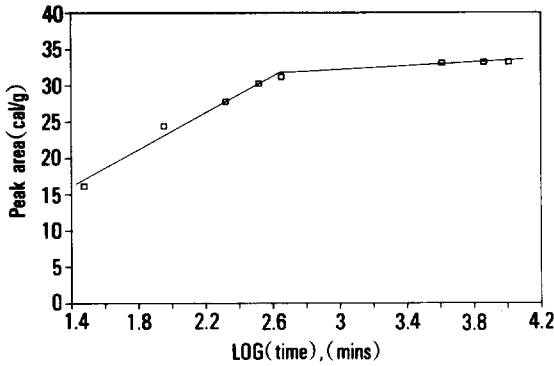


Fig. 8. DSC endothermic peak area changes with annealing time at 10°C.

ructural Regularity)은 이 두 속도에 크게 영향을 준다. 이때 성장속도(Linear Growth Rate,  $v$ )는 다음 두 요소로써 나타낼 수 있다.

a. 최대 성장속도( $V_{max}$ , at  $T_k$ )

b. 성장곡선(Growth Curve)의 접선에 의해서 얻을 수 있는 온도  $T_1$ ,  $T_2$

Mandelkern은 결정의 성장속도를 다음의 식으로 표현하였으며,<sup>9</sup> 이 식으로부터 계산한( $V/V_m$ )와 온도를 Fig. 9에 나타내었다.

$$\log \frac{V}{V_0} = -2.3 \frac{T_m}{T} \left[ \frac{T_m}{T_m - T_g} + \frac{50}{T_m - T} \right] \quad (3)$$

여기서  $V_0 = 7.5 \times 10^8 \mu\text{m/s}$ 로 semicrystalline 고분자에 대한 일반상수이다.<sup>10</sup> 그리고 최대성장속도는 다음과 같이 표현하였다.

$$\log \frac{V_{max}}{V_0} = - \left[ 2.8 \frac{T_m}{T_m - T_g} + \frac{800}{T_m} \right] \quad (4)$$

위의 두 식에서 보면 결정의 성장속도는  $T_m$ 과  $T_g$ 에 의존하는 것을 알 수 있으며 이는 시료의 화학적 구조에 의하여 많은 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 본 실험에서는 DSC 실험결과로부터 위의 식을 사용하여 계산한 결과를 Table 4에 나타내었으며, Fig. 9에는 ( $V/V_m$ )를 온도의 함수로 나타내었다.

### 동적-기계적 성질 측정

결정성 고분자인 EVA의 경우 열이력(Thermal

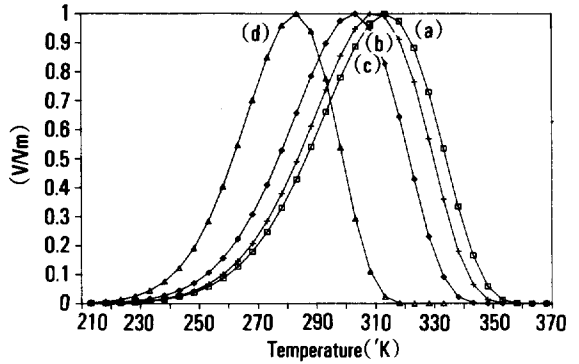


Fig. 9. A plot of ( $V/V_m$ ) vs temperature of EVA : (a) VA 5%, (b) VA 10%, (c) VA 15%, (d) VA 31%.

Table 4. Theoretical Value of Maximum Growth Rate and Growth Temperature

Results	Sample			
	EVA-5	EVA-10	EVA-15	EVA-31
$T_m(^{\circ}\text{C})$	104.50	99.40	90.40	55.80
$T_k(^{\circ}\text{C})$	-19.40	-18.36	-22.12	-22.52
$T_g(^{\circ}\text{C})$	40.16	37.35	30.28	13.33
$V_m(\mu\text{m}/\text{sec})$	$1.58 \times 10^{-7}$	$1.58 \times 10^{-8}$	$1.58 \times 10^{-8}$	$3.61 \times 10^{-10}$
$T_1(^{\circ}\text{C})$	-8.25	-10.27	-16.64	-29.15
$T_2(^{\circ}\text{C})$	74.53	69.66	60.66	35.85

History)은 동적-기계적성질에 매우 큰 영향을 미칠것으로 예상된다. 천천히 냉각시키거나 열처리된 시료는 급냉된 시료와 비교할 때 결정에 관련된  $\alpha$ 전이온도와 탄성률(modulus)을 증가시킨다.<sup>10</sup> 이와 같은 성질을 조사하기 위하여 본 실험에서는 일정한 frequency에서 온도에 따른 저장 탄성률( $G'$ )과 손실 탄성률( $G''$ )을 조사하였다. Fig. 10과 Fig. 11에는 EVA-15, 31%에 대한 동적-기계적성질 측정 결과인데, 전이구간으로서  $-150^{\circ}\text{C}$ ,  $-20^{\circ}\text{C} \sim 40^{\circ}\text{C}$ ,  $40^{\circ}\text{C}$  이상의 세구간으로 구분되어지는 특성구간이 나타나는데 다음과 같이 설명될 수 있다.  $-150^{\circ}\text{C}$ 에서는 주사슬의  $\text{CH}_2$ 에 관련된 미세운동이며,  $-20 \sim 40^{\circ}\text{C}$ 에서는 사슬의 세그먼트운동과 관련된 에너지 흡수으로써 이것이 유리전이 구간이다.  $40^{\circ}\text{C}$  이상의 구간에서는 결정의 용융과 관련이 있는 구간으로써 31%의 경우 결정화도가 낮으므로 열처리 전후의 변화가

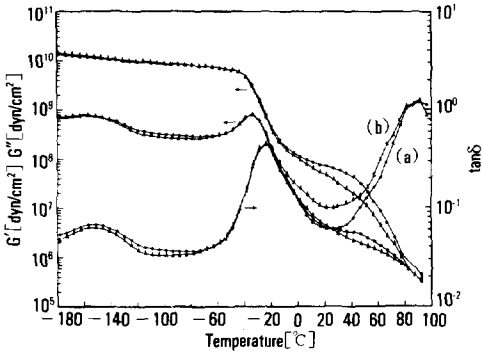


Fig. 10. Dynamic storage modulus( $G'$ ) and loss modulus( $G''$ ) of EVA(VA 31%) : (a) annealed sample, (b) quenched sample.

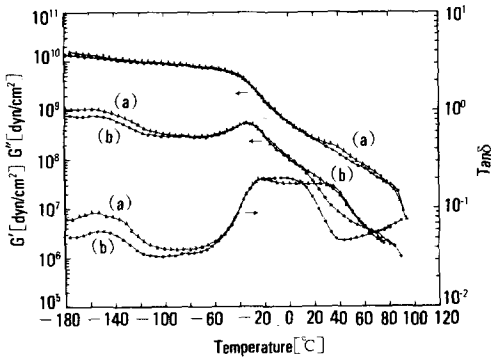
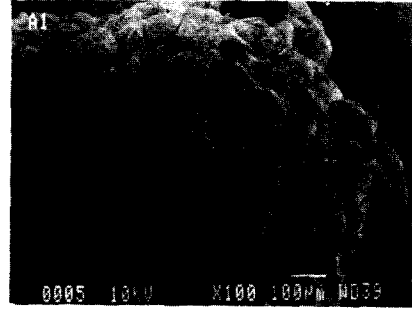


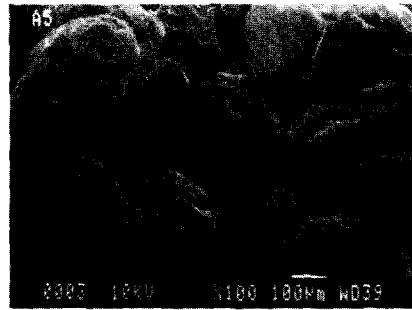
Fig. 11. Dynamic storage modulus( $G'$ ) and loss modulus( $G''$ ) of EVA(VA 15%) : (a) annealed sample, (b) quenched sample.

15%보다 적게 나타났다. EVA-31의 경우  $-45^{\circ}\text{C}$ 부터 modulus가 감소하며,  $-20^{\circ}\text{C}$ 부터 약  $40^{\circ}\text{C}$ 까지 고무와 같은 물리적성질을 나타내며,  $40^{\circ}\text{C}$ 부터는 modulus가 급격히 감소하는데, 이 온도구간 이상에서 가열압축(hot press)성형이 가능한 온도이다. EVA-15에서도 낮은 온도구간에서의 전이현상은 VA 31%와 유사하나 고무상의 영역이  $-20^{\circ}\text{C}$ 에서  $80^{\circ}\text{C}$ 까지 계속되며,  $80^{\circ}\text{C}$ 부터 용융상태가 시작된다. 이 온도구간을 기준으로하여 압축성형 가공온도를 설정할 수 있으며, VA함량이 많아지면 용융점이 낮아지므로 압축가공온도도 낮아짐을 알 수 있다.

Fig. 12에는 고풍화약인 RDX에 EVA-15, 31%을



(a)



(b)

Fig. 12. Scanning electron microphotographs of EVA coated RDX(mag.  $\times 100$ ) : (a) VA 15%, (b) VA 31%.

피복하였을 때 표면현상을 SEM으로 관찰하였다. 그림에서 VA 15%의 경우 동그랗게 생긴 동공이 많이 나타나 있는 것을 볼 수 있으나, 31%는 이와같은 현상을 나타내지 않았다. 이것은 VA의 함량이 적을 경우 극성인자인 비닐아세테이트가 적게 포함되어 있으므로 RDX와 EVA간의 접착력이 약화되어 RDX에 EVA를 피복하는 공정중에 RDX가 분리되어 있음을 알 수 있다. 또 이를 증명하기 위하여 Contact Anglometer를 이용하여 접촉각을 측정하여 RDX와 EVA의 계면접착력을 계산하였다. 계면접착력은 Kaelbe식을 이용하여 EVA의 표면에너지를 계산하였고, 이를 아래의 Table 5에 나타내었다.

이 결과에서 보면 비닐아세테이트 함량이 많아지면 극성표면에너지  $\gamma^p$ 의 값이 증가한다. RDX의 극성표면에너지를 고려할 때 이와같은 경향은 RDX와의 접착력이 향상될 것으로 판단되며 이는 SEM의 결과와도 일치한다.

**Table 5.** Comparison Data for Surface Energy of EVA and RDX

Sample	$\gamma^d$	$\gamma^p$	$\rho$
RDX <sup>11</sup>	19.0	24.1	43.1
EVA-15	12.4	16.0	28.4
EVA-18	11.1	16.9	28.0
EVA-31	7.8	18.6	26.4

Surface energy :  $\gamma$ (dyne/cm)

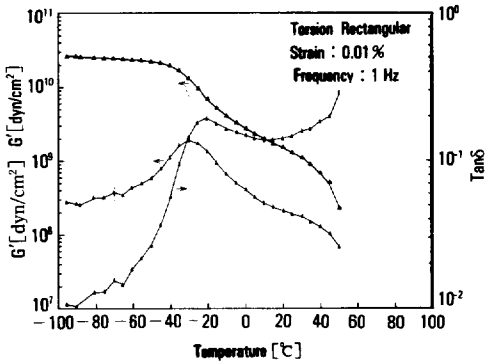
Reference solvent :

Water :  $\gamma^d=21.8$ ,  $\gamma^p=51.0$ ,  $\gamma=72.8$

Formamide :  $\gamma^d=39.5$ ,  $\gamma^p=18.7$ ,  $\gamma=58.2$

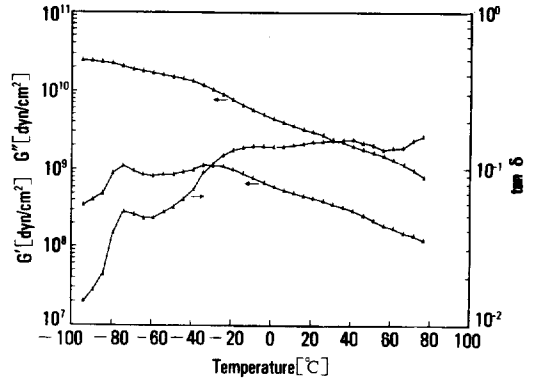
Kaelbe 식<sup>12</sup>

$$1 + \cos\phi = (2/\gamma_s)[(\gamma_s^d \gamma_1^d)^{1/2} + (\gamma_s^p \gamma_1^p)^{1/2}]$$

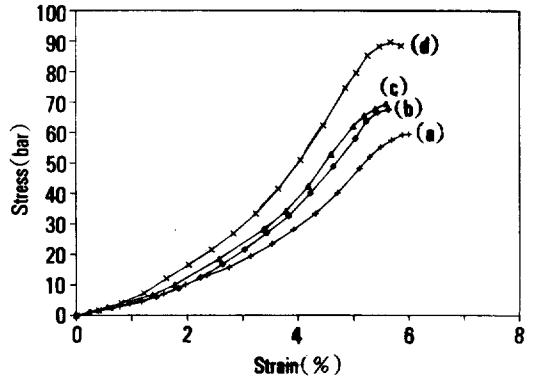


**Fig. 13.** Complex modulus of EVA(VA 31%) coated RDX.

Fig. 13과 14에는 RDX에 EVA를 피복한 시료를 disc 형태로 압축가공하여 동적-기계적성질을 측정 한 결과를 나타내었다. 결합제만을 사용하여 실험한 실험결과와 비교하여 보면 충전제인 RDX의 첨가에 의하여 modulus가 높게 나타났고, 충전제가 함유되어 있을 경우 전체 온도구간에 걸쳐서 계속적인 modulus변화가 일어나고 있음을 볼 수 있다. 이것은 온도상승에 의하여 충전제와의 계면결합력 약화에 따른 현상이다. 그리고  $-70^{\circ}\text{C}$  근처에서 새로운 damping 피크를 볼 수 있는데, 비닐의 함량이 많을 때 이 피크도 커지는 것을 볼 수 있다. 충전제가 함유되었을 때 결합제 자체에서는 나타나지 않았던 새로운 damping 피크가 나타나는 특이한 현상이 관찰되



**Fig. 14.** Complex modulus of EVA(VA 15%) coated RDX.



**Fig. 15.** Compressive Stress-strain of EVA(VA 31%) coated RDX as a function of time : (a) 0.5hr, (b) 19 hrs, (c) 93.5hrs, (d) 364hrs.

었다.

Fig. 15와 16에는 EVA로 피복된 RDX를 실린더 형태로 압축가공 후 시간의 경과에 따른 압축강도와 연신율을 측정하였다. 이것은 예열압축가공시 시료의 결정이 완전히 녹았다고 가정하면, 시간의 경과에 따라 재결정에 의한 압축강도의 변화를 나타내 주고 있다. 이때 최대연신율( $S_m$ )은 EVA-15, 31 모두다 약 300시간 경과 후 90 정도의 최고치를 나타냈으며, 최대연신율은 EVA-15인 경우 약 9~10%이고, EVA-31인 경우는 5~6%로 나타났다. 압축강도는 큰 차이를 보이지 않았으나 연신율에 있어서 EVA-15의 경우 더욱 더 높은 최대연신율을 나타



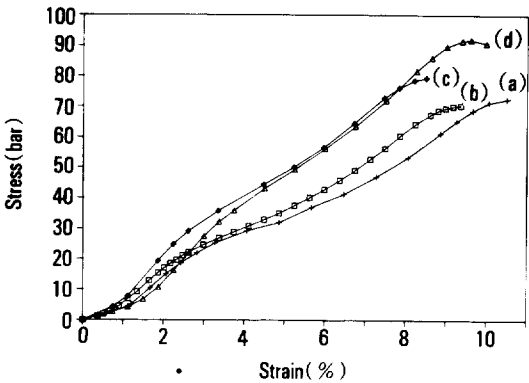


Fig. 16. Compressive Stress-strain of EVA(VA 15%) coated RDX as a function of time : (a) 0.5hr, (b) 19 hrs, (c) 93.5hrs, (d) 364hrs.

내었다. 화약은 고속비행시나 외부의 충격에 의한 균열이 생성되면 여러가지 부작용이 발생하므로 연신율이 큰 EVA-15가 복합화약조성에 더욱 적합하다.

### 결 론

압축용 복합화약의 결합제로 사용되는 EVA를 사용하여 고폭화약인 RDX와 혼합하였을때 VA의 함량 변화에 따른 열적-기계적 성질 및 표면특성을 연구하였다.

1. 비닐아세테이트 함량이 변하여도 유리전이온도는 약  $-20^{\circ}\text{C}$ 로 일정하게 유지되었다.
2. 최대재결정속도를 가지는 온도는 비닐아세테이트 함량이 많아지면 낮아진다.
3. VA 31%의 EVA경우  $10^{\circ}\text{C}$ 에서 열처리하면 약 40분이 경과하였을 때 결정의 80%가 생성되며 나머지 20%가 생성되는데 긴 시간이 필요하다.
4. 비닐아세테이트 함량이 증가하면 극성의 표면 에너지는 증가하나, 비극성 에너지가 감소하여 전체 표면에너지는 감소한다.
5. 압축강도는 EVA의 VA가 15%, 31%의 경우 모두 비슷하게 나타났으나, 연신율은 VA 15%가 9

%, 31%가 5%로 나타났다.

6. EVA로 피복된 RDX를 압축성형할 때 적절한 예열온도조건은 VA 31%는  $50^{\circ}\text{C}$ , 15%는  $80^{\circ}\text{C}$ 이상의 온도범위에서 압축성형이 가능하다.

위와같이 EVA의 VA 함량변화에 따른 열적-기계적 성질, 표면에너지분석등의 결과로부터 molding powder제조 및 압축성형에 의한 감도, 열적, 기계적 특성이 결합제 고유의 성질에 좌우되고 있음을 알 수 있으며, 복합화약에 적용할 때 특성을 예측할 수 있다.

### 참 고 문 헌

1. R. D. Brukhart and N. L. Zutty, *J. Polymer Sci., Part A*, **1**, 1137 (1963).
2. H. F. Mark, *Encyclopedia of Polymer Science*, **6**, 403, 1973.
3. T. K. Wu, *J. Polym. Sci., Part A-2*, **8**, 153 (1970).
4. T. K. Wu, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 901-911 (1974).
5. H. Y. Chen and M. E. Lewis, *Anal. Chem.*, **46**, 1394 (1974).
6. P. J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, **22**, 690 (1951).
7. F. P. Reding, J. A. Faucher, and R. D. Whitman, *J. Polymer Sci.*, **57**, 483 (1962).
8. F. P. Reding, J. A. Faucher, in R. A. V. Raff and K. W. Doak, eds., *Crystalline Olefin Polymers*, No. XX in High Polymers Series, Interscience Publishers, New York, Part I, Chap. 13, 1965.
9. L. E. Nielsen, *J. Polymer Sci.*, **42**, 357 (1960).
10. D. W. Vankrevelen, *Properties of Polymers*, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, p 433, 1976.
11. L. Nielson, Unpublished data, Monsanto CO.
12. D. K. Owens and R. T. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1141 (1969).