

에틸렌-초산비닐 공중합체의 공중합 조성이 복합체의 충격음 흡수성능에 미치는 영향¹

李賢鍾²

Influence of Chemical composition of Ethylene-Vinyl Acetate Copolymers on Impact Noise Damping of Composites¹

Hyun-Jong Lee²

요 약

본 실험에서는 화학조성이 다른 일련의 에틸렌/초산비닐 공중합체의 점탄성(또는 화학조성)이 목재/고분자/목재 샌드위치 복합체의 진동·충격음 흡수성능에 미치는 영향을 검토하였다. 그 결과는 다음과 같다. 복합체의 진동·충격음 흡수성능은 고분자의 분자 운동상태에 민감하다. 즉, 복합체의 진동·충격음 흡수성능 고분자가 시험온도에 있어서 유리전이 상태일 때(대략 초산 비닐 55~75%) 가장 크며, 고분자가 고무상태(초산비닐 47~20%) 또는 유리상태(초산비닐 100~87%)일 때는 작다. 또한 유리전이상태의 고분자 적층재는 약 6~12dB의 충격음 저감효과가 있었다.

ABSTRACT

This study was carried out to investigate the influence of viscoelastic properties(or chemical composition) of a series of ethylene-vinyl acetate copolymers on impact noise and vibration damping of wood/polymer/wood sandwich composites. The impact noise and vibration damping of composites were very sensitive to the state of molecular motion of polymer. The noise and vibration damping of composites were maximum when the polymer was under the glass transition(vinylacetate 55~75%) at the test-temperature, and minimum rubbery state(vinylacetate 47~20%) or glassy state(vinylacetate 100~87%). The polymer under glass transition reduced the impact noise by 6~12 dB.

Key words : viscoelastic damping materials, wood/polymer composite, ethylene-vinyl acetate copolymers, noise damping, glass transition state

¹ 접수 1999년 7월 12일 Received on July 12, 1999.

² 강원대학교 산림과학대학 임산공학과 Dept. of Wood Science and Technology, College of Forest Sciences, Kangwon National University, Chunchon 200-701, Korea

서 론

필자는 지금까지 고분자 적층재의 댄핑성능에 미치는 폴리머의 점탄성, 두께, 진동모드 등의 영향을 검토하여 목재에 진동·충격 흡수성능을 부여하기 위하여 사용하는 폴리머재료가 지녀야 할 조건을 명확히 하였다^{1,2,3)}. 또한 이 조건을 기초로 하여 비교적 안정한 탄성율을 지니면서 상온을 중심으로 넓은 온도(또는 주파수) 범위에서 비교적 높은 손실계수를 지니는 폴리머 재료를 IPNs화법, 폴리머 브렌드법, 가소화 등의 방법으로 제조하였으며, 이 폴리머를 적층한 복합체는 넓은 온도 범위에서 비교적 높은 댄핑성능을 지니는 것을 확인하였다^{4,5)}.

이와 같이 점탄성 폴리머 재료를 적층하는 것에 의해 목재의 장점을 살리면서 목재보다 상당히 높은 진동·충격음 흡수성능을 지니는 복합재료의 제조가 가능하다. 이러한 진동감쇠능력을 지니는 복합재료를 바닥재, 기계 지지대 등 충격에 의해 소음이 발생하는 곳에 방음 재료로서 사용하면 충격음은 상당부분 저감시킬 수 있을 것으로 생각된다.

그러나 이전 실험에서 제조한 폴리머는 진동·충격음 흡수성능은 우수하지만, 제조과정이 비교적 복잡하고, 목재와의 접착력이 약하여 복합재료 제조시 다른 접착제를 사용하여야 하는 번거로움이 있다. 또한 복합체의 진동흡수계수와 충격음 저감효과와의 관계를 명확히 할 필요가 있다.

본 실험에서는 실용적 측면에서 공중합 조성이 다른 일련의 에틸렌-초산비닐 공중합체를 적층한 복합체의 충격음압레벨과 공중합체의 화학조성 및 점탄성, 복합체의 댄핑계수와와의 관계를 조사하여, 접착성능과 진동·충격음 흡수성능을 겸비한 재료로서의 이용가능성을 검토하였다.

재료 및 방법

2.1 시료

폴리머 재료로서는 일련의 에틸렌-초산비닐 공중합체(이하 E-VAc공중합체)를 사용하였다. 목재는 자작나무의 정목편을 사용하였다. 복합체는 미리 일정 두께로 만든 E-VAc공중합체

를 목재사이에 적층한 후 120℃에서 열압하여 제조하였다.

댄핑계수 측정용에 사용한 복합체는 두께 2mm의 목재사이에 0.2mm의 E-VAc공중합체를 적층한 것으로 길이 50mm, 폭 10mm였다. 충격음의 음압레벨 측정용 복합체는 두께 5mm의 목재사이에 0.2mm의 공중합체를 적층한 것으로 길이 120mm, 폭 30mm였다.

또한 PVAc 및 E-VAc67 공중합체를 접착제로 사용하여 3층 합판을 제조하여 충격음의 음압레벨을 측정하였다. 각 목재층의 두께는 1.7mm, 폴리머층의 두께는 0.1mm, 크기는 150×150mm였다.

2.2 폴리머의 동적점탄성의 측정

E-VAc공중합체의 동적점탄성은 Rheovibron DDV-II(일본 동양볼드윈사)를 사용하여 주파수 110Hz, 승온속도 1℃/min의 조건에서 강제인장진동을 가하여 -100~180℃의 온도 범위에서 측정하였다.

2.3 복합체의 손실계수의 측정

복합체의 진동흡수계수는 Vibron DDV-III를 개조한 양단지지 중심하중에 의한 비공진 강제횡진동법을 사용하여 상기와 동일한 조건으로 측정하였다.

2.4 충격음의 음압레벨(dBA)의 측정

복합체의 충격음은 높이 20cm에서 무게가 다른 6종류의 동구를 복합체의 중앙부에 낙하시켜, 그 때 발생하는 충격음의 최대치를 10cm 떨어진 곳에 설치된 소음계(小野測器株式會社, LA-215)를 사용하여 측정하였다. 사용한 동구의 무게는 각각 1, 2, 3.5, 8.35, 16.35, 28.15g이었다. 또한 충격음의 주파수 분석에는 1/1·1/3 옥타브필터(小野測器株式會社, LA-021)를 사용하였다. 모든 음압레벨은 낮은 주파수의 음에 대해 상대적으로 감도가 낮은 인간의 귀의 특성을 고려한 측정치, 즉 A특성 음압레벨(dBA)이며, 5회를 측정하여 평균값을 취하였다.

결과 및 고찰

3.1 공중합체의 동적 점탄성에 미치는 공중합 조성의 영향

E-VAc공중합체는 모노머의 반응성비가 90℃에서 $\gamma_1=1.08$, $\gamma_2=1.07$ 인 것으로 판정할 때 거의 이상적으로 랜덤 공중합체를 형성하는 것으로 보아도 좋다⁶⁾. 그러나 에틸렌의 함량이 높아짐에 따라 에틸렌상의 부분적인 결정화에 의해 그 물성이 일반적인 랜덤코포리머와는 달리 복잡하게 변화하는 특징이 있다.

Fig.1에 110Hz에서 측정된 PVAc 및 E-VAc공중합체의 동적점탄성의 온도의존성 및 공중합조성의존성을 나타내었다. PVAc는 전형적인 무정형 선상고분자의 점탄성 거동, 즉 유리전이 온도역은 좁고, 유리전이역에서의 저장탄성을 E' 는 온도 상승에 따라 급격히 저하하였으며, 손실탄성을 E'' 의 분산도 샤프한 곡선을 나타내었다. E-VAc공중합체의 경우, 초산비율 47%(중량)까지는 E' -온도 곡선이 계통적으로 저온측으로 이동하였으나, 초산비율 42% 이하 즉, 에틸렌의 비율이 약 60%이상으로 되면 E' 의 저하는 완만해졌으며, 완만한 정도는 에틸렌의 비율이 증가할수록 증가하였다. 이것은 에틸렌의 비율이 증가할수록 에틸렌상이 부분적으로 결정화되기 때문으로 생각된다. 고분자의 결정은 무정형 고분자의 유리전이에 있어서 탄성을 곡선을 적어도 다음의 두 개의 메카니즘에 의해 변화시킨다. 그 하나는, 미세결정은 다수의 분자세그먼트를 결합시키는 것에 의해 가교결합과 같이 거동한다. 또 하나는, 미세결정은 고무상의 무정형 부분에 비해 상당히 높은 탄성율을 지니고 있기 때문에 무정형 매트릭스내에 단단한 충전재와 같은 거동을 나타낸다. 따라서 탄성율은 결정도화가 증가함에 따라 급속도로 증대된다.

손실탄성을 E'' 의 분산도 에틸렌 50%까지는 계통적으로 저온측으로 이동하였으나, 에틸렌 성분비 그 이상으로 되면 E'' 의 피크값이 낮아질 뿐 저온측으로 이동되지 않았다. 손실계수 $\tan \delta$ -온도 곡선도 마찬가지로 에틸렌 성분비 증가함에 따라 저온측으로 이동함과 동시에 낮은 값을 나타내었다. 이상의 결과로부터 고분자내의 미세결정은 분자운동을 속박하여 진동에너지를 열에너지로 전환시키는 능력을 저하시킴을 알 수 있었다.

Fig. 2에 손실탄성율의 최대치 온도 $T(E''_{max})$ 와 손실계수의 최대치 온도 $T(\tan \delta_{max})$ 의 공중

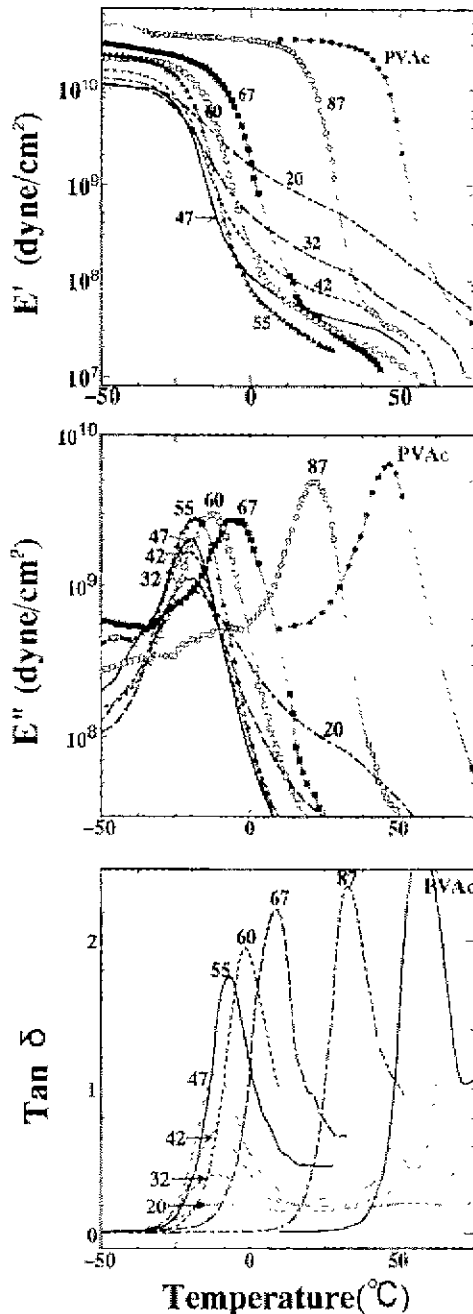


Fig. 1. E' , E'' and $\tan \delta$ vs. temperature for a series of E-VAc copolymer.

합 조성의존성을 나타내었다. 에틸렌 성분 약 50%까지는 $T(E''_{max})$ 와 $T(\tan \delta_{max})$ 는 거의 직선적으로 낮아져 일반적인 랜덤공중합체의 유

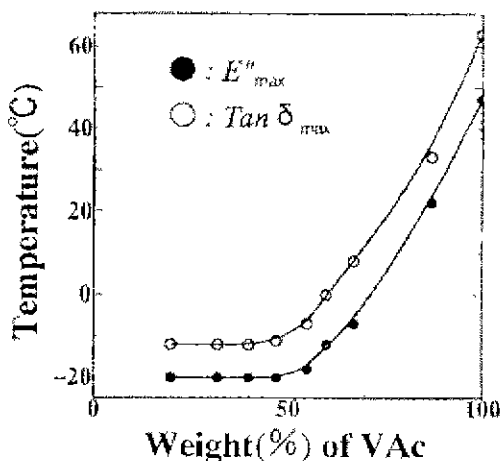


Fig. 2. Plot of $T(E''_{max})$ and $T(\tan \delta_{max})$ at 110Hz vs. weight(%) of vinyl acetate for E-VAc copolymers.

리전이온도식과 일치하지만, 그 이상의 조성에서는 거의 일정하게 되었다.

Fig.3에 E-VAc공중합체의 20°C에서의 E' , E'' 및 $\tan \delta$ 의 공중합조성의존성을 나타냈다. PVAc는 상온에서 유리상태로서 $3 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$ 의 저장탄성율을 나타냈으나, 공중합체내의 에틸렌의 비율이 증가함에 따라 탄성율이 저하하여 에틸렌 약 50% 전후에서 10^7 dyne/cm^2 정도의 가장 낮은 값을 나타냈다. 그러나 에틸렌의 비율이 50%이상으로 되면 에틸렌 상의 부분적인 결정화가 일어나 탄성율이 증가하여 에틸렌 80%의 공중합체는 $10 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ 의 탄성율을 나타냈다. 손실계수 $\tan \delta$ 는 에틸렌 25% 전후에서 최대값을 나타낼 것으로 추정되었다. 손실탄성율 E'' 는 에틸렌 15% 전후에서 최대치를, 50% 전후에서 최저치를 갖는 3차곡선을 나타냈다.

이상에서 살펴본 바와같이 E-VAc공중합체는 서로 상반되는 공중합 효과와 결정화 효과가 공존하여 그 물성이 50:50 조성을 기준으로 복잡하게 변화하였다. 이와 같은 성질은 일반적인 랜덤 공중합체에 있어서는 관찰되지 않는 이 공중합체의 특징이라 할 수 있다.

3.2 복합체의 충격음과 공중합 조성

복합체의 댐핑 효과를 조사하는 방법으로서 복합체의 손실계수 $\tan \delta_c$ 를 구하는 것이 일반

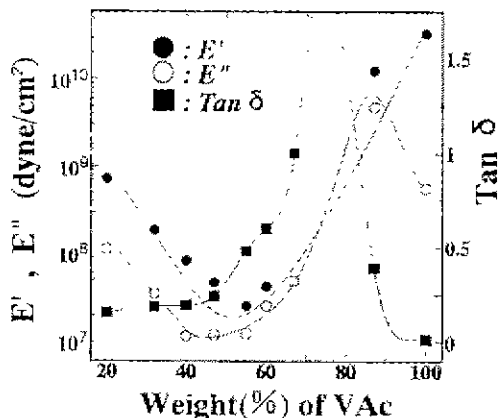


Fig. 3. E' , E'' and $\tan \delta$ at 20°C as a function of weight(%) of vinyl acetate for E-VAc copolymers.

적이다. 그러나 충격음의 저감을 목적으로 하는 경우는 복합체에 충격음을 가하여, 그 때 발생하는 충격음의 음압레벨을 측정하여 판단하는 것이 효과적이라 할 수 있다. 따라서 일련의 E-VAc공중합체를 목재사이에 적층한 복합체의 충격음의 음압레벨을 측정하여 폴리머의 점탄성 및 공중합 조성과의 관계를 조사하였다.

Table 1에 목재 및 E-VAc공중합체를 적층한 복합체의 충격음의 음압레벨과 폴리머의 동적 점탄성 특성 및 복합체의 손실계수를 나타냈다. 폴리머의 동적 점탄성 및 복합체의 손실계수는 20°C, 110Hz에서 폴리머의 경우는 인장진동을 가하여 측정한 결과이며, 복합체의 경우는 횡진동을 가하여 측정한 결과이다.

Table 1에서 보여지는 바와 같이 20°C에서 전형적인 선상 고분자의 유리상태의 탄성율을 나타내고 있는 PVAc 및 PE-VAc87공중합체를 적층한 복합체는 동일 두께의 목재와 유사하거나 약간 높은 충격음 음압레벨을 나타냈다. 충격음의 저감효과가 큰 것은 20°C에서 유리전이상태의 초산비닐 55-67%의 공중합체를 적층한 복합체로서 동일 두께의 목재보다 약 6~12dB 저하되었다. 또한 20°C에서 고무 영역을 나타내는 초산비닐 47%이하의 공중합체를 적층한 복합체의 충격음 저감효과는 약 3~6dB 정도로 유리전이 영역의 고분자를 적층한 복합체보다 낮았다.

Table 1. Relations among dynamic mechanical properties of polymer, loss factors and impact sound pressure levels in wood/polymer/wood composites.

Polymer layer	Dynamic mechanical properties		Loss factor (tan δ)	Impact sound pressure level(dB(A))					
	Tan δ	E' (×10 ⁸)		1	2	3	4	5	6
Wood	0.008	2000.0	0.008	88.5	90.1	91.0	92.2	93.0	92.5
PVAc	0.015	334	0.009	88.4	90.8	91.8	92.8	94.2	93.9
E-VAc87	0.39	124	0.060	88.4	90.6	91.9	92.6	92.8	92.3
E-VAc67	1.0	0.5	0.125	76.1	80.6	82.1	83.6	85.0	86.0
E-VAc60	0.6	0.42	0.108	76.4	80.0	81.8	83.6	85.8	85.0
E-VAc55	0.48	0.26	0.082	76.6	81.5	83.0	84.6	86.2	85.7
E-VAc47	0.24	0.5	0.055	79.2	83.2	84.5	85.6	87.7	87.5
E-VAc42	0.2	0.83	0.055	78.2	81.3	83.5	85.0	87.7	87.3
E-VAc32	0.19	1.85	0.055	81.2	84.3	86.1	87.0	88.6	88.7
E-VAc20	0.155	7.23	0.034	85.8	87.7	89.3	89.7	91.0	92.0

Fig 4에 폴리머의 점탄성, 복합체의 손실계수 및 복합체의 충격음의 음압레벨(dBA)과의 관계를 나타내었다. 복합체의 손실계수 tan δ는 폴리머의 tan δ에 의존하여 거의 직선적인 관계를 나타냈다. 또한 복합체의 충격음의 음압레벨은 폴리머의 tan δ 또는 복합체의 tan δ가 클수록 저하되어, 복합체의 tan δ가 0.1 전후로 되면 동일한 두께의 목재(tan δ 약 0.008)보다 충격강도에 따라 다르지만 최대 12dB의 충격음 음압레벨의 저하가 보여졌다.

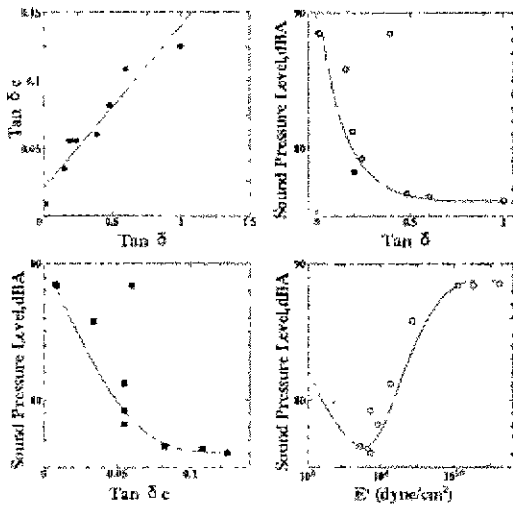


Fig. 4. Relationships between dynamic mechanical properties of polymer layer and impact-sound pressure level.

이상의 결과로부터 고분자 적층 복합체의 충격음은 진동흡수계수와 마찬가지로 고분자의 분자운동에 의존하는 것을 알 수 있었으며, 사용온도범위에서 마이크로브라운 운동이 활발한 유리전이 영역의 고분자를 사용하면 충격음 저감효과 또는 충격음 발생 억제효과가 큰 목질 복합체를 제조가 가능할 것으로 생각된다.

3.3 충격음의 주파수 의존성

충격소음 대책 또는 소음의 영향을 알기 위하여는 소음레벨의 측정단으로는 불충분하므로 일반적인 음향설계에서 대상이 되는 주파수 범위(80~8,000Hz)⁷⁾에서 충격음레벨의 주파수 분석을 행하였다.

Table 2에 목재 및 E-VAc공중합체를 적층한 복합체의 충격음레벨의 주파수 분석 결과를 나타냈다. 이것은 20℃에서 동구를 복합체의 중앙부에 낙하시켰을 때 발생하는 충격음레벨로서 5회의 평균치이다. 목재의 경우 샘플의 공진주파수(양단자유조건에서 1차 공진주파수는 약 3600Hz) 부근에서 음압레벨의 최대치를 나타냈다. 유리상태의 고분자인 PVAc 및 E-VAc87공중합체를 적층한 복합체의 경우는 전 주파수역에 있어서 동일 두께의 목재와 유사한 음압레벨을 나타냈다. 충격음 저감효과가 있는 VAc 67~30%의 공중합체를 적층한 복합체의 경우 음압레벨의 최대값을 나타내는 주파수가 저주파수측으로 이동하였다.

Fig 5에 PVAc 및 E-VAc67 공중합체를 적

Table 2. Frequency dependence on impact sound pressure levels(dBA) in wood and wood/polymer composites.

Polymer layer	Octave-band center frequency(Hz)								
	315	63	125	250	500	1000	2000	4000	8000
wood	40	45	45	48	54	63	76	90	75
PVAc	40	45	45	47	55	64	77	91	74
E-VAc87	40	45	44	45	55	63	76	91	73
E-VAc67	35	37	39	46	59	65	78	78	69
E-VAc60	36	38	39	47	59	65	79	75	70
E-VAc55	39	39	40	46	59	64	79	78	69
E-VAc47	40	44	45	46	59	65	83	78	70
E-VAc42	41	46	47	53	59	65	82	76	72
E-VAc32	43	49	48	58	59	65	84	75	72
E-VAc20	37	38	44	49	58	67	78	85	72

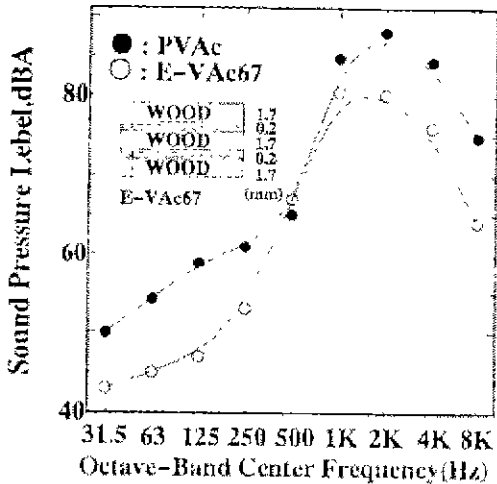


Fig. 5. Frequency spectra for impact-sound pressure levels of plywood.

층하여 제조한 3층 합판의 음압레벨의 주파수 분석 결과를 나타냈다. E-VAc67 공중합체를 적층한 3층 합판은 PVAc를 적층한 경우에 비해 음압레벨의 최대값을 나타내는 주파수에서 약 10dB의 저감효과를 나타냈으며, 음압레벨의 최대값을 나타내는 주파수는 저주파수역으로 이동하였다.

이상의 결과로부터 적층복합체에 있어서 고분자층은 모든 주파수역의 음압레벨을 저감시키는 것이 아니라, 주로 재료의 공진주파수 영역의 음압레벨을 저감시킴을 알 수 있었다. 따라서 충격음 흡수성 목질계 복합재료의 제조가 목적일 경우 사용온도 범위 뿐만 아니라 재료의 공진 주파수를 고려하여 고분자를 선택할 필요가 있다.

3.4 충격음의 온도 의존성

고분자 적층재의 진동 및 충격음 흡수는 가해지는 진동 또는 충격에너지가 고분자쇄의 분자운동에 의해 열에너지로 전환시키는 것으로 고분자층의 점탄성에 의존한다. 댐핑재료로 사용되는 고분자는 사용조건에서 유리전이상태이며, 유리전이영역에서 고분자의 점탄성은 온도변화에 따라 변화가 심하다. 따라서 적층재의 충격음 음압레벨도 온도변화에 따라 변화가 심할 것으로 생각된다.

Fig. 6에 상온부근에서 유리전이온도를 지니

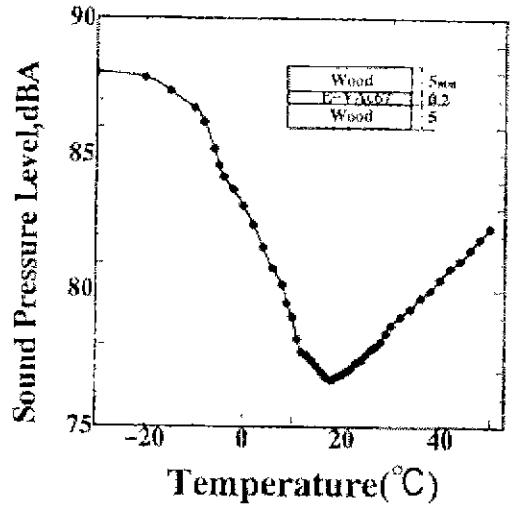


Fig. 6. Temperature dependence on impact-sound pressure level for wood/E-VAc67/wood sandwich composite.

는 E-VAc67을 적층한 복합체의 충격음 음압레벨의 온도의존성을 나타냈다. 고분자의 마이크로브라운 운동이 동결되어 유리상태를 나타내는 -20°C 이하에서의 음압레벨은 동일 두께 목재의 음압레벨과 거의 같았다. 복합체의 음압레벨은 폴리머의 유리전이영역에서 저하되기 시작하여 폴리머 및 복합체의 손실계수 최대값 온도(10°C)보다 약 8°C 높은 18°C 전후에서 최소값을 나타냈으며, 약 11dB이 저하되었다. 음압레벨의 최저값을 나타내는 온도와 손실계수 최대값 온도가 다른 것은 폴리머 및 복합체의 손실계수 측정 주파수가 110Hz였고, 복합체의 공진 주파수가 대략 2000~3000Hz이었던 것에 기인하는 것으로서, 일반적인 선형폴리머의 점탄성은 측정 주파수 한 자리수당 약 7°C 의 변화가 있는 것을 고려하면 거의 일치한다고 할 수 있다.

결론

본 실험에서는 E-VAc 공중합체를 사용하여 충격음 흡수성능을 지니는 기능성 목질복합재료의 제조를 목적으로 공중합체의 화학조성이 적층재의 손실계수 및 충격음의 음압레벨에 미치는 영향을 검토하였다. 그 결과를 정리하면 다음과 같다.

1. E-VAc 공중합체는 모노머의 반응성비로 볼 때 이상적인 랜덤 공중합체를 형성할 것으로 추측되지만 공중합 효과 및 이와 상반되는 결정화 효과가 공존하여 그 점탄성이 일반적인 랜덤 공중합체와는 달리 50:50 조성을 기준으로 복잡하게 변화되었다.

2. 복합체의 충격음 음압레벨의 저감효과와 손실계수($\tan \delta$ 및 $\tan \delta_c$)사이에는 정의 상관관계를 보였으며, 상온 부근에 유리전이 영역을 나타내는 초산비닐 55-67%의 공중합체를 적용한 복합체는 약 6~12dB의 충격음 저감효과를 나타냈다.

3. 충격음 음압레벨의 주파수 분석 결과 폴리머는 주로 재료의 공진주파수 영역의 최대음압레벨을 저감시키는 것으로 나타났다.

4. 충격음 흡수성 목질 복합재료의 제조가 목적일 경우 재료의 사용온도 범위 및 공진주파수 범위를 고려하여 고분자를 선정하여야 한다.

인용문헌

1. 李賢鍾, 秦野 恭典, 水町 浩, 堀田 義夫, 福井 隆. 1994. 木材/高分子複合系のダンピング特性(I). 日本木材學會誌 40(10):1027- 1035.
2. 李賢鍾, 水町 浩, 1994. 木材/高分子複合系のダンピング特性(II). 日本木材學會誌 40 (10):1036-1043.
3. 李賢鍾, 水町 浩, 1994. 木材/高分子複合系のダンピング特性(III). 日本木材學會誌 40 (10):1044-1105.
4. 李賢鍾. 1998. 진동·충격음 흡수성능을 지니는 목질계 복합재료의 개발(II). 임산에너지 17(1):47-55.
5. 李賢鍾. 1999. 진동·충격음 흡수성 목질계 복합재료의 개발. 목재공학 27(2):15-22.
6. 水町 浩, 秦野 恭典, 龜井 智子, 山岸 祥恭. エチレン/酢酸ビニル系共重合體の物性とそ の接着強度. 日本木材學會誌 25(4):288-295.
7. 永田 穂. 1991. 建築の音響設計. オーム社. 198pp.