

## SBR, 폴리우레탄 및 에폭시 라텍스를 혼합한 폴리초산비닐 에멀전 수지의 점성에 관한 연구

최 상 구<sup>†</sup> · 서 원 동 · 박 인 숙\*  
전북산업대학교 공업화학과, \*전북공업기술원  
(1998년 2월 20일 접수)

### A Study on the Viscous Properties of Polyvinyl Acetate Emulsion Mixed with SBR, Polyurethane and Epoxy Latex

Sang Goo Choi<sup>†</sup>, Won Dong Suh and In Suk Park\*

Dept. of Chemical Tech, Chonbuk Sanup University, Kunsan 573-400, Korea

\*Technical Research Center of Chonbuk Province, Chonju, Korea

(Received February 20, 1998)

#### ABSTRACT

SBR latex, polyurethane latex and epoxy latex were mixed with polyvinyl acetate emulsion in 0~15% (wt. %). For the mixtures, the viscous properties were examined. The viscosity was influenced by the dispersed phase and the chain structures of polymer, and decreased with the rising of temperatures. The viscosity was increased with mixing of epoxy latex, but decreased with addition of SBR latex or polyurethane latex. Thixotropic index was influenced on the size of micelle and hydrogen bond. The thixotropic index was increased with mixing of epoxy latex or polyurethane latex within 5%, but keep up equality over that. The thixotropic index was decreased with mixing of SBR latex within 5%, but keep up equality over that. The relative viscosity were influenced on the activity of molecule and the interference of dispersed phases, was increased with the rising of temperatures. The relative viscosity was decreased with mixing of epoxy latex, but increased with mixing of SBR latex or polyurethane latex.

#### I. 서 론

종이를 유기 접착제로 접착시켜 만든 지관(紙管, paper tube)은 산업용품이나 생활용품의 부자재로 많이 사용되고 있다. 용도는 주로 롤(roll)상으로 감겨

지는 접착테이프, 신문용지, 화장지 등의 지지굴대(bobbin)로 사용되고 있다. 여기에 사용되는 종이는 보통 강인하고 인장 특성이 좋은 크라프트지류가 주로 사용되고 있다. 접착제로는 작업성이 좋고 무공해성이며 접착력이 좋은 폴리초산비닐(polyvinyl acetate)계<sup>1~4</sup> 접착제가 주로 사용되고 있다. 일반적으로 지관은 지관용지를 인장시키면서 접착제를 통과시켜 한쪽

<sup>†</sup>대표저자

면에만 접착제가 도포되도록 한 다음 롤(roll)상으로 감은 후 자연건조나 가열건조시켜 제조한다.<sup>5~6</sup> 최근 접착공정이나 건조공정을 개선한 여러가지 지관제조 기술이 각국에서 개발되고 있다.<sup>7~9</sup> 보통 지관을 완성 품으로 만들었을 때 접착제가 차지하는 비율은 전체 중량중 10~15%를 차지하기 때문에 접착제는 자재 면에서나 물성면에서 볼때 지극히 중요한 부분을 차지하고 있다. 폴리초산비닐 에멀전 수지는 접착성이 우수하고 작업성이 좋기 때문에 접착제, 페인트, 수지가 공계 등 다방면에 사용되고 있다. 지관용으로 사용되는 폴리초산비닐 수지는 접착성이 좋다는 것이 큰 장점이지만 연화온도가 38~40℃로 낮고 흡수성이 크다는 것이 단점이다. 또한 지관업체에서는 지관이 신문용지 등의 두꺼운 두께로 감겨지는 물상의 지지대로 사용될 때 압축하중에 견딜 수 있도록 보다 강인한 접착제를 요구하고 있다. 이러한 문제점을 보완할 수 있는 방법으로는 초산비닐 에멀전 수지를 접착력과 기계적 강도가 뛰어난 유성의 열경화성 에폭시 수지나 폴리우레탄 수지로 대체하여 사용하는 방법이 있고 또 하나의 방법으로는 초산비닐 에멀전 수지에 라텍스 형태의 폴리우레탄이나 에폭시 및 SBR 수지를 적절한 범위내에서 혼합하여 사용하는 방법이 있다. 그중에서도 후자의 방법이 좋은 작업성, 저렴한 재료비, 환경오염의 방지, 폐지관의 재활용 차원에서 더 효율적이라고 생각하고 연구에 착수하였다.

본격적인 물성개량 시험을 하기애 앞서 본 연구에서는 현장 작업에서 가장 중요하게 다루어지고 있는 작업성 및 가공성을 고려하여 우선 접착제의 점성에 대하여 연구 및 조사하였다. 초산비닐 에멀전 수지에 폴리우레탄 라텍스,<sup>10~11</sup> 에폭시 라텍스,<sup>12</sup> SBR 라텍스<sup>13~15</sup>를 0~15% 범위에서 혼합하고 혼합점도, 칩소트로피 지수, 점성상수 등을 조사하였다.

II. 점성상수<sup>16</sup>

고분자 복합체에 있어서 입자 현탁액의 유동특성은

원료수지의 용융 또는 이송, 용액상태에서 입자의 분산 등 일반적인 가공조건을 설계하는 것과 밀접한 관계를 갖는다. Mooney,<sup>17</sup> Kerner,<sup>18</sup> Guth<sup>19</sup>는 구형입자의 충전시 혼합물의 종류 및 상태에 따라서 모재와 혼합물의 점도( $\eta_m, \eta_c$ ) 및 전단탄성율( $G_m, G_c$ )에 관계되는 점성상수( $\eta_c/\eta_m, G_c/G_m$ ) 식을 발표하였다. 충전재의 부피분율에 따라 나타내어지는 각각의 특성곡선은 Fig. 1과 같다.

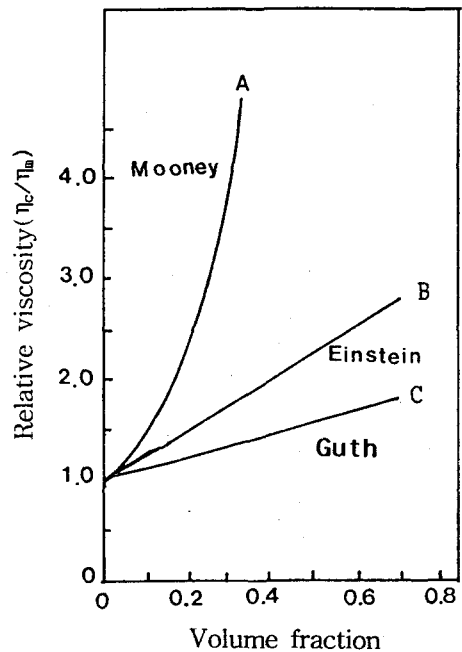


Fig. 1. Relative viscosity on the volume fraction of particle : (A) Mooney's; (B)Einstein's; (C)Guth's.

1) Mooney의 식

$$\ln \eta_c / \eta_m = \frac{2.5V_f}{1 - V_f / \phi_m}$$

$\eta_c$  : 혼합물의 점도

$\eta_m$  : 모재의 점도

$V_f$  : 충전재(입자)의 체적 분율

$\phi_m$  : 겔보기 체적에 대한 진체적의 비

2) Kerner의 식

$$G_c = G_m \left[ 1 + \frac{V_f}{V_m} \left\{ \frac{15(1-\nu_m)}{8-10\nu_m} \right\} \right]$$

$G_c$  : 혼합물의 전단탄성을

$G_m$  : 모재의 전단탄성을

$V_f$  : 입자의 체적분율

$V_m$  : 모재의 체적분율

$\nu_m$  : 모재의 포와송의 비<sup>20</sup>

3) Einstein의 식

$$\eta_c = \eta_m (1 + K_e \cdot V_f)$$

$K_e$  : Einstein 계수

4) Guth의 식

$$\eta_c = \eta_m (1 + 0.67R \cdot V_f + 1.62 R^2 \cdot V_f^2)$$

$R$  : 입자의 반경에 대한 길이의 비

### III. 실험

#### 1. 재료 및 시약

폴리초산비닐 에멀전 수지는 대성산업(주)의 EP-2520(고형분 함량 25%, pH 3~4)을 사용하였다. 이것은 초산비닐모노머에 폴리비닐알콜(PVA)을 보호 콜로이드로하여 에멀전 중합시킨 것이다. 폴리우레탄 라텍스는 Union 화성(주)의 D-100(고형분 함량 37%, pH 11)을 사용하였다. 이것은 톨루엔디이소시아네이트(TDI)에 폴리올을 반응시켜 아민 및 유화제로 분산시킨 것이다. 에폭시 라텍스는 국도화학(주)의 Epotohto KEM-25-30(고형분 함량 21%, pH 7.4)을 사용하였다. SBR은 금호석유화학(주)의 Kosyn KSL-202(고형분 함량 49%, pH 7.5)를 사용하였다.

#### 2. 분석 및 물성시험

##### 1.1 분석

IR spectrometer(Perkin-Elmer Model 683)를 사용하여 수지의 성분과 분자구조를 조사하였다.

##### 1.2 고형분(nonvolatile content)

105°C 건조로에서 3시간 동안 건조 후 측정하였다.

##### 1.3 혼합점도

폴리초산비닐 에멀전 수지에 우레탄 라텍스, 에폭시 라텍스, SBR 라텍스를 0~15% 범위에서 혼합한 후 B형 점도계(Brookfield Enc. Inc.)를 사용하여 15~45°C 범위에서 측정하였다.

##### 1.4 칙소트로피(thixotropy) 지수<sup>21</sup>

15~45°C 범위에서 B형 점도계(Brookfield Enc. Inc.)를 사용하여 회전속도(rpm)를 변화시켜 가며 측정하였다. 칙소트로피 지수값은 12rpm에서의 점도를 6rpm에서의 점도로 나눈 값으로 정하였다.

##### 1.5 점성상수

15~45°C 범위에서 측정된 혼합물의 점도( $\eta_c$ )를 순수한 폴리초산비닐 에멀전 수지의 점도( $\eta_m$ )로 나눈 값으로 계산하였다.

### IV. 결과 및 고찰

#### 1. 시료분석

Fig. 2의 (A)는 폴리초산비닐수지를 분석한 것인데 폴리비닐알콜에서 나오는 -OH는 3410cm<sup>-1</sup>에서, 초산비닐에서 나오는 -CO-O-는 1726cm<sup>-1</sup>에서 나타나고 있다. (B)는 에폭시 라텍스를 분석한 것인데 -OH는 3520cm<sup>-1</sup>에서, 에폭시기는 1207cm<sup>-1</sup>에서 나타나고 있다. (C)는 SBR라텍스를 분석한 것인데 부타디엔의 -C=C-는 1633cm<sup>-1</sup>과 967cm<sup>-1</sup>에서, 스티렌의 페닐기는 1120~1195cm<sup>-1</sup>과 757cm<sup>-1</sup>에서 나타나고 있다. (D)는 우레탄 라텍스를 분석한 것인데 분자말단에 걸려 있는 -OH는 3455cm<sup>-1</sup>에서, 우레탄 결합(-O-CO-NH-)은 1632~1685cm<sup>-1</sup>에서 나타나고 있다.

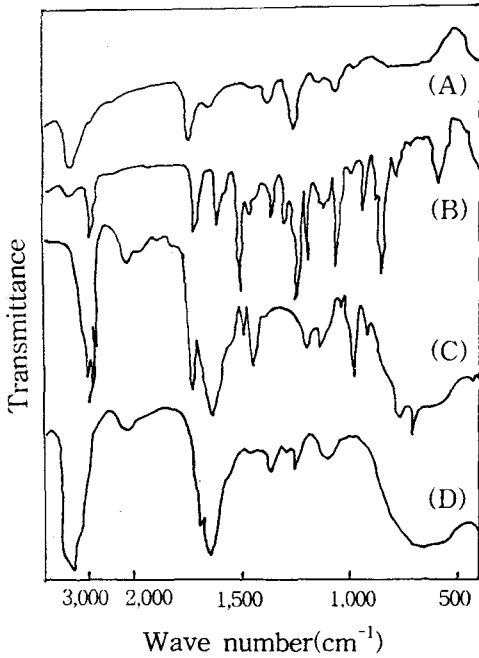


Fig. 2. IR spectra of base resins: (A)polyvinyl acetate; (B)epoxy latex; (C)SBR latex; (D) polyurethane latex.

2. 혼합물의 점도

Fig. 3은 폴리초산비닐 에멀전 및 첨가제인 에폭시 라텍스, SBR 라텍스, 폴리우레탄 라텍스에 대하여 온도를 변화시키면서 점도를 측정 한 것이다. 폴리초산비닐은 400~3400cP의 높은 점도를 나타내었지만 첨가제들은 20~350cP의 낮은 값을 나타내었다. 첨가제들은 온도를 승온시킴에 따라 점도가 낮아졌는데 30℃까지는 큰 폭으로 감소하였다. 30℃이상에서는 에폭시 라텍스나 폴리우레탄 라텍스는 약간 상승하였지만 SBR은 거의 변동이 없었다. 에폭시나 폴리우레탄의 점도가 오히려 상승한 것은 가열됨에 따라 휘발성 물질이 휘발하거나 수지 분자간에 반응이 일부 일어났기 때문인 것으로 생각된다. 회전수를 12rpm에서 30rpm으로 증가시켰을 때에는 15℃의 저온에서는 수소결합력이 감소되어 점도가 낮아졌지만 45℃의 고온에서는 물분자나 수지 분자간의 거리가 멀어져 회전

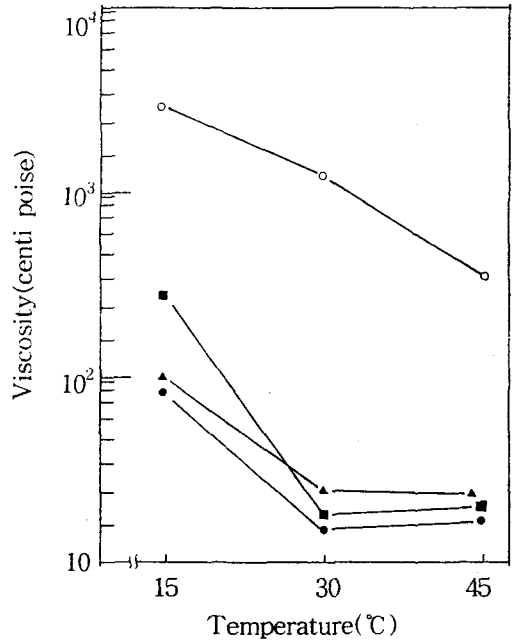


Fig. 3. Change of viscosity of resin with temperatures: (○)polyvinyl acetate; (●)epoxy latex; (▲)SBR latex; (■)polyurethane latex.

수를 변동시켰음에도 불구하고 변화폭은 극히 작았다.

Fig. 4는 폴리초산비닐 에멀전 수지에 에폭시 라텍스를 0~15% 범위내에서 혼합한 것이다. 15℃의 저온에서는 점도가 높았지만 30℃나 45℃의 고온에서는 점도가 훨씬 낮아졌다. 이것은 온도가 고온으로 올라감에 따라 용매인 물분자의 운동이 활발하고 분산되어 있는 미셀(micelle)간의 응집력이 떨어지기 때문이다. 또한 B형 점도계에 의한 점도값은 회전평판(disk) 위에 걸리는 전단응력으로 측정되는데 고온으로 올라갈수록 수지 분자의 형태 변형에 대한 자유에너지가 낮아지면서 평판에 걸리는 응력이 작아지기 때문이다. 그리고 에폭시 수지의 함량이 증가할수록 낮은 점도를 보이는 것은 고형분 함량이 21%로 비교적 낮은 에폭시 라텍스가 혼합됨에 따라 전체적으로 희석 효과를 주기 때문인 것으로 풀이된다.

Fig. 5는 폴리초산비닐 에멀전 수지에 SBR 라텍스를 0~15% 함량으로 혼합한 것이다. SBR은 첨가량

이 증가됨에 따라 다른 것보다 점도가 현저하게 상승되었다. 혼합액의 점도가 높아지는 것은 두 액을 혼합했을 때 SBR 라텍스속에서 중화제 역할을 하던 아민

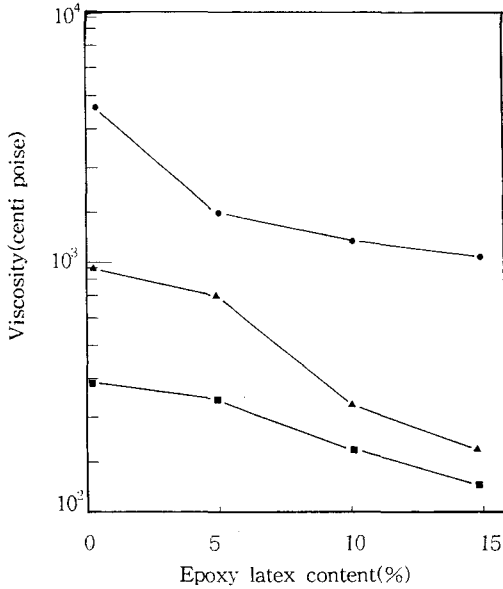


Fig. 4. Viscosity vs. content of epoxy latex on the various temperatures: (●)15°C; (▲)30°C; (■)45°C.

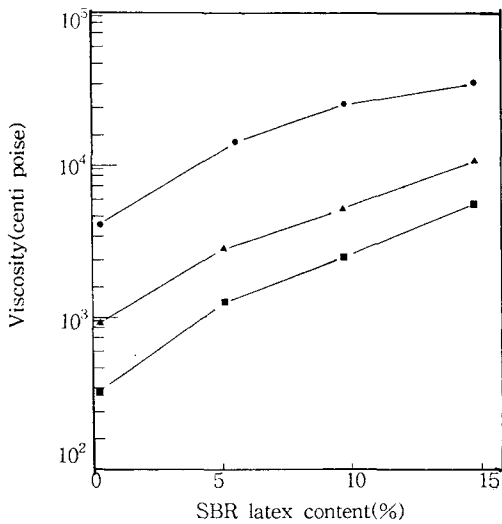


Fig. 5. Viscosity vs. content of SBR latex on the various temperatures: (●)15°C; (▲)30°C; (■)45°C.

이 산도(acidity)가 높은 폴리초산비닐 수지 쪽으로 자리 이동되어 에멀전의 안정성이 파괴되었기 때문이다. 또한 폴리초산비닐 수지의 에멀전화에 사용된 유화제와 SBR에 사용된 유화제의 친수성 성분/친유성 성분의 함량비 즉 HLB(hydrophile lipophile balance)값이 달라서 혼성계의 평형이 파괴되는 것도 한 가지 이유가 될 것으로 생각한다. SBR은 구조적으로 볼 때 극성이 거의 없기 때문에 물속에서 구부러지고 말린 구조로 분산되어 폴리초산비닐 수지와 상용성이 좋지 않았다. 그러한 이유로 SBR을 첨가한 혼합물은 분산된 입자의 크기가 컸으며 혼합액에는 기포가 많이 발생되었다. 건조도막도 불투명성이 매우 높았고 표면에는 소포되지 않고 남아 있는 기포의 수가 많았다.

Fig. 6은 폴리초산비닐 에멀전 수지에 폴리우레탄 라텍스를 0~15% 함량으로 혼합한 것이다. 폴리우레탄의 경우에는 5%부근에서는 일단 낮은 점도를 보이다가 이후 다시 점도가 상승하였다. 5%에서 낮은 점도를 보인 것은 폴리우레탄의 극성이 폴리초산비닐에

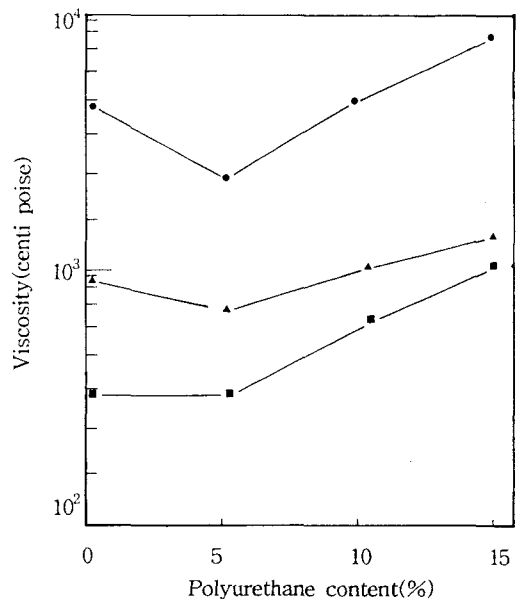


Fig. 6. Viscosity vs. content of polyurethane resin on the various temperatures: (●)15°C; (▲)30°C; (■)45°C.

비하여 높으므로 폴리우레탄 분산물이 폴리초산비닐 사이에 적당한 거리를 두고 비교적 균일하게 분산되어 폴리초산비닐 분자간의 인력을 최소화 시키는데 있다고 생각된다. 폴리우레탄 수지는 15°C의 저온에서는 높은 점도를 보였고 45°C의 고온에서는 낮은 점도를 보였다. 이것은 고온에서 극성 분자간에 형성되는 수소 결합력이 작아지기 때문으로 보인다. 폴리우레탄을 50% 혼합했을 때에는 혼합액의 pH가 6~7로 변하면서 계면활성제에 의해 나타나는 이온평형이 깨지면서 점도가 급상승하였으며, 비상용성 물질이 혼합됨에 따라 엔탈피( $\Delta H$ )가 증가되면서 발열이 생겨 혼합물의 온도가 2°C 정도 상승하였다.

Fig. 7은 폴리초산비닐 에멀전 수지에 에폭시 수지, SBR, 폴리우레탄 라텍스를 5~15% 함량으로 각각 첨가하고 15~45°C의 범위에서 점도를 측정된 것이

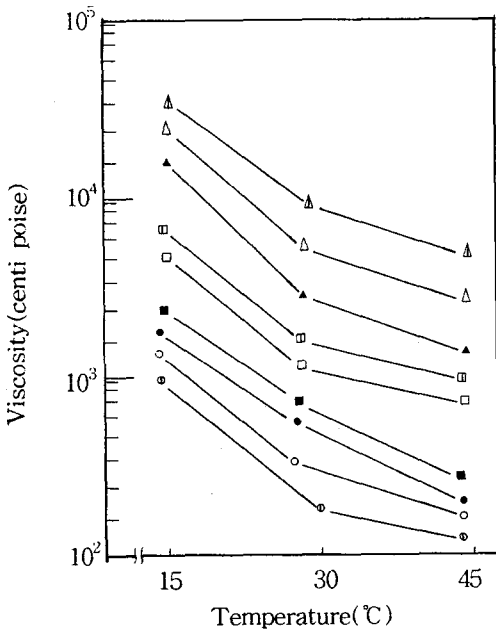


Fig. 7. Viscosity of resin on the various temperatures : (●)epoxy latex 5%; (▲)SBR latex 5%; (■)polyurethane latex 5%. (○)epoxy latex 10%; (△)SBR latex 10%; (□)polyurethane latex 10%; (⊙)epoxy latex 15%; (△)SBR latex 15%; (⊚)polyurethane latex 15%.

다. 에폭시 수지, SBR, 폴리우레탄 모두 온도를 15°C에서 45°C로 높혔을 때 점도는 점차 낮아졌는데 전체적으로는 SBR>우레탄>에폭시수지의 순으로 나타났다. 15~30°C의 구간에서는 점도가 크게 낮아졌지만 15~45°C에서는 완만하게 낮아졌다. 폴리우레탄이나 SBR을 45°C 이상의 건조로에 오래 방치하였을 때에는 혼합물의 표면에 피막(skin)이 형성되었다. 첨가제를 5% 첨가했을 때에는 10%나 15%에 비하여 온도를 상승시키에 따라 점도가 급속하게 떨어졌다. 에폭시 수지 혼합물의 경우에는 섞임성이 좋아 양호한 흐름성을 보여주었지만 우레탄이나 SBR의 경우에는 15% 이상 혼합시에 분산물의 점착으로 인하여 분산물의 입자 크기가  $5 \times 10^{-2} \mu\text{m}$  정도로 커지면서 미셀은 팽창되고 물이 비연속상으로 되어 W/O형 에멀전을 형성하였다. 이 때에는 연속상인 수지들이 압박받는 형태로 되기 때문에 점도가 높았고 유동성이 거의 없는 페이스트(paste)상으로 변하였다. 이러한 경우에는 최저 필름 형성온도(minimum film forming temp.)<sup>12</sup>도 높아져 건조도막의 표면도 거친 입상 구조를 나타내었다.

### 3. 혼합물의 칙소트로피(thixotropy) 지수

Fig. 8은 폴리초산비닐 에멀전 수지에 에폭시 라텍스를 0~15% 함량으로 혼합한 후 온도별로 칙소트로피 성질을 조사한 것이다. 일반적으로 칙소트로피 현상은 비뉴턴 유체의 특성으로서 전단속도의 변화에 따라 점도-외부응력의 곡선에 히스테리시스(hysteresis)가 생기는 원리로 나타나며 분산상에서는 입자의 크기, 분산매의 종류, 분산질의 종류에 따라 다르게 나타난다.<sup>21</sup> 칙소트로피 성질은 유동특성을 나타내기 때문에 가공성에 큰 영향을 미친다. 에폭시 수지를 첨가한 경우에는 첨가량 5%까지는 지수값이 증가하다가 15%까지는 감소하였고 그 이후에는 일정한 값을 나타내었다. 이것으로 볼 때 칙소트로피 성질은 5%의 적은 양으로도 효과가 나타나는 것을 알 수 있다. 첨가량 5%에서 칙소트로피 지수가 높은 것은 비록 5%의

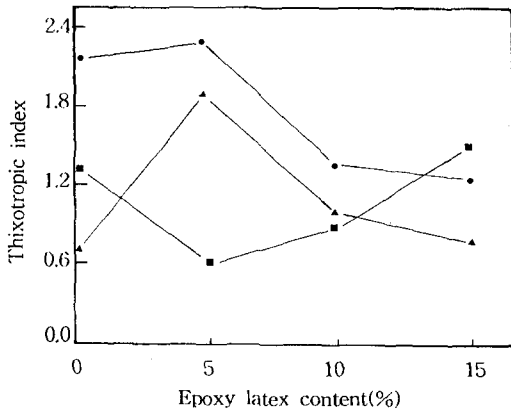


Fig. 8. Thixotropic index vs. content of epoxy latex on the various temperatures : (●)15°C; (▲)30°C; (■)45°C.

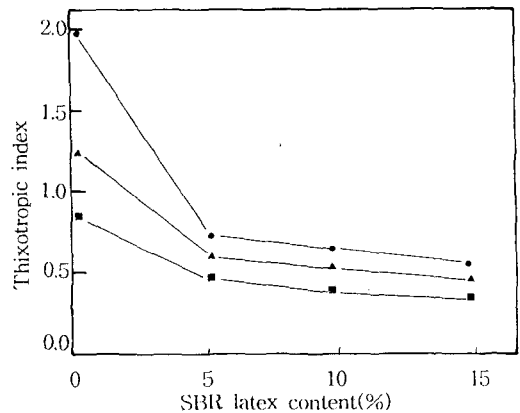


Fig. 9. Thixotropic index vs. content of SBR latex on the various temperatures : (●)15°C; (▲)30°C; (■)45°C.

적은 양이지만 유화제, 분자구조, 미셀의 크기가 서로 다른 에폭시 라텍스가 첨가됨에 따라 혼합상의 미셀이 재배열되어 분자간의 인력이 큰 새로운 분산상이 만들어지기 때문인 것으로 풀이된다.

Fig. 9는 폴리초산비닐 에멀전 수지에 SBR 라텍스를 0~15% 함량으로 혼합한 후 온도별로 칙소트로피 성질을 조사한 것이다. SBR의 경우에는 첨가량이 늘어남에 따라 첨가량 5%에서 칙소트로피 지수값이 완전히 떨어졌고 그 이후에는 거의 변화가 없었다. 이것은 SBR이 소수성이 큰 물질이므로 폴리초산비닐 수지에 SBR을 혼합했을 경우에는 미셀끼리의 응집 및 융합이 일어나 분산질에 인접한 미셀의 크기가 커지고 극성이 낮아지기 때문이다. 그렇기 때문에 미셀간에 작용하는 인력도 보다 낮아진다고 볼 수 있다. 함량이 10%, 15%로 증가하여도 일정한 값을 보이는 것은 첨가량 5%를 초과하면 거의 SBR에 가까운 성질을 가진 혼성계가 형성되기 때문이다.

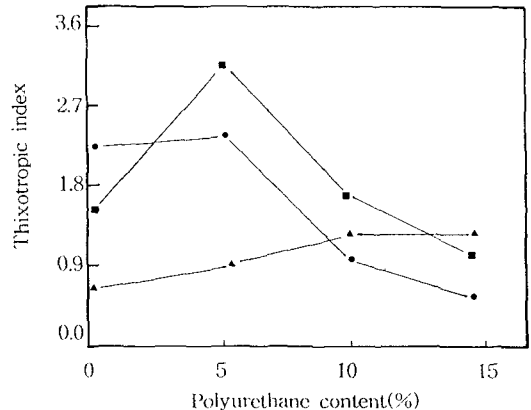


Fig. 10. Thixotropic index vs. content of polyurethane resin on the various temperatures : (●)15°C; (▲)30°C; (■)45°C.

Fig. 10은 폴리초산비닐 에멀전 수지에 폴리우레탄 라텍스를 0~15% 함량으로 혼합한 후 온도별로 칙소트로피 성질을 조사한 것이다. 폴리우레탄 라텍스를 첨가했을 경우에는 함량 5%까지는 함량이 증가할수록 칙소트로피 지수가 증가하였다. 5%의 적은 함량일 때 값이 증가하는 것은 우레탄의 구조가 극성구조로서

장쇄 체인이며 점도 측정시 전단응력이 크게 걸리기 때문이며 또한 분자말단이 아민으로 처리되어 있기 때문에 수소 결합력이 작용하기 때문인 것으로 풀이된다. 폴리우레탄 라텍스 함량 10%, 15%시에 낮은 값을 나타낸 것은 함량이 증가됨에 따라 용해도가 감소되어 미셀 표면의 표면장력이 커지면서 분자구조가 말린 구조로 변하고 미셀의 크기가 커지기 때문이다.

Fig. 11은 폴리초산비닐 에멀전 수지에 에폭시 라텍스, SBR 라텍스, 폴리우레탄 라텍스를 5~15% 함량으로 각각 첨가하고 15~45°C의 범위에서 칙소

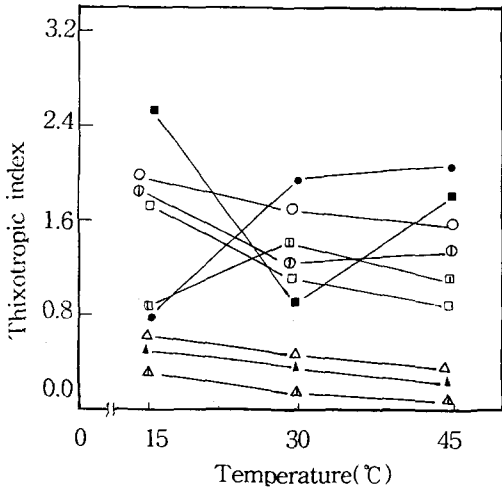


Fig. 11. Thixotropic index of resin on the various temperatures : (●)epoxy latex 5%; (▲) SBR latex 5%; (■)polyurethane latex 5%. (○)epoxy latex 10%; (△)SBR latex 10%; (□)polyurethane latex 10%; (⊙)epoxy latex 15%; (△)SBR latex 15%; (⊠)polyurethane latex 15%.

트로피 성질을 조사한 것이다. 전체적인 경향은 에폭시 수지 > 폴리우레탄 수지 > SBR의 순으로 나타났다. 에폭시 수지는 5%에서는 온도가 높아짐에 따라 계속 증가하였고 10%에서는 감소하였다. SBR은 칙소트로피 지수값이 전체 온도범위에 걸쳐 거의 변동이 없었는데 이것은 고속 회전시에도 미셀이 상당히 안정하기 때문이다. 폴리우레탄을 5% 첨가한 것은 30°C에서 칙소트로피 지수가 일단 감소하다가 다시 증가하였고 15%에서는 완만하게 증가하다가 감소하였다.

4. 점성상수

Fig. 12는 폴리초산비닐 에멀전 수지에 에폭시 라텍스를 0~15% 함량으로 혼합한 후 온도별로 점성상수를 조사한 것이다. 에폭시 라텍스는 첨가량이 증가할수록 낮은 값을 보여 주었다. 이것은 극성인 에폭시 수지가 물이나 초산비닐 수지와의 상용성이 좋기 때문이라고 생각된다. 또한 온도가 높을수록 높은 점성상수를 보여 주었는데 이것은 온도가 높아짐에 따라

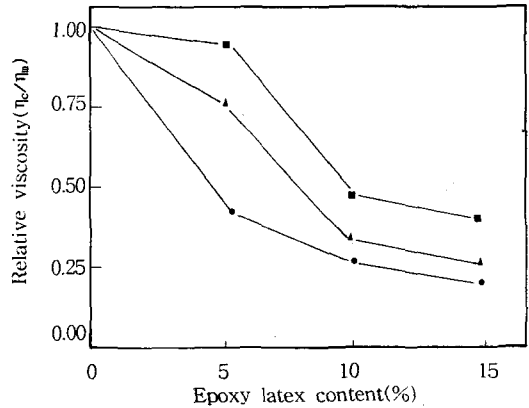


Fig. 12. Relative viscosity vs. content of epoxy latex on the various temperatures : (●) 15°C; (▲)30°C; (■)45°C.

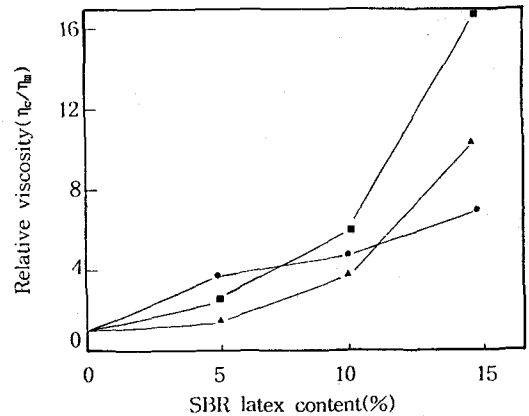


Fig. 13. Relative viscosity vs. content of SBR latex on the various temperatures : (●)15°C; (▲)30°C; (■)45°C.

본자의 활성이 높아져 분자체인이 길게 뻗어 있어 높은 값을 나타낸다고 생각된다. 대체적으로 에폭시 혼합물은 Guth의 식에 가깝게 나타났는데, 이것은 상용성이 좋아 신축이 일어난 에폭시 분산물이 구형보다는 비구형 입자에 가깝게 행동하기 때문이라고 생각된다. 그래프가 Guth의 식보다 약간 아래쪽으로 그려지는 것은 혼합시 생성된 기포의 영향 때문이라고 생각된다.

Fig. 13은 폴리초산비닐 에멀전 수지에 SBR 라텍스를 0~15% 함량으로 혼합한 후 온도별로 점성상수를 조사한 것이다. SBR은 함량이 증가할수록 큰



점성상수를 나타내었다. 함량이 증가할수록 점성상수가 커지는 것은 상용성이 좋지 않은 SBR이 고충전됨에 따라 입자간에 간섭현상이 점차 커지고 불충분한 표면젖음이 일어나 유동저항이 커졌기 때문인 것으로 생각된다. 함량 15%에서 온도가 높을수록 커지는 것은 온도가 높아질수록 분자운동이 활발하여 SBR 표면의 점성(stickness)이 커졌기 때문인 것으로 풀이된다. 그래프의 형태는 대체적으로 고농도 점질 혼합액에 적용되는 Mooney의 곡선을 따르고 있다.

Fig. 14는 폴리초산비닐 에멀전 수지에 우레탄 라텍스를 0~15% 함량으로 혼합한 후 온도별로 점성상수를 조사한 것이다. 우레탄의 경우 15°C나 30°C의 경우보다 45°C에서 훨씬 높은 값을 보였다. 이것은 저온에서는 미셀이 안정하고 고온에서는 그만큼 미셀이 불안정해진다는 것을 의미한다. 또한 고온에서는 미셀간에 이합체나 삼합체가 형성되며 또한 말단기간의 반응도 일부 일어나는 것으로 생각할 수 있다. 그래프의 형태는 일반적으로 현탁액의 특성에 일치되는 Guth의 식을 따르고 있다.

Fig. 15는 폴리초산비닐 에멀전 수지에 에폭시 라텍스, SBR 라텍스, 폴리우레탄 라텍스를 5~15% 함량으로 각각 첨가하고 15~45°C의 범위에서 점성상수를 조사한 것이다. 점성상수는 SBR > 폴리우레탄

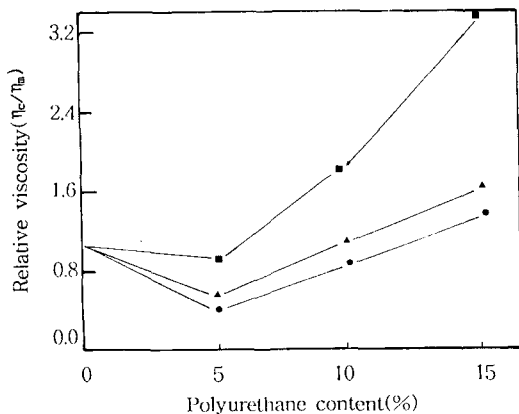


Fig. 14. Relative viscosity vs. content of polyurethane resin on the various temperatures : (●)15°C; (▲)30°C; (■)45°C.

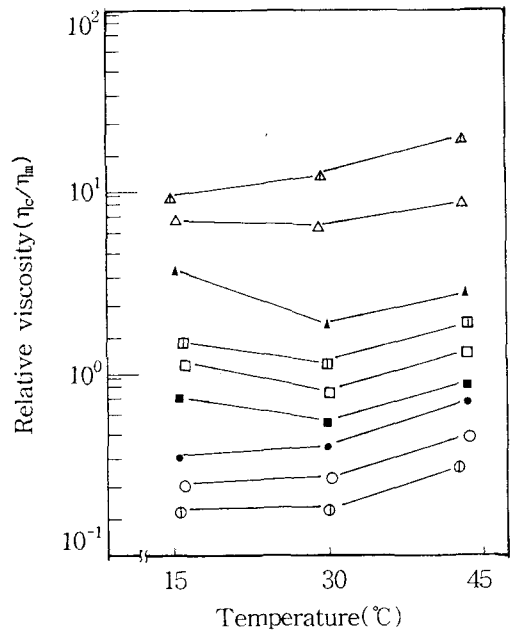


Fig. 15. Relative viscosity of resin on the various temperatures : (●)epoxy latex 5%; (▲)SBR latex 5%; (■)polyurethane latex 5%. (○)epoxy latex 10%; (△)SBR latex 10%; (□)polyurethane latex 10%; (⊙)epoxy latex 15%; (⊠)SBR latex 15%; (⊡)polyurethane latex 15%.

> 에폭시의 순으로 나타났다. 점성상수는 온도가 높아짐에 따라 대체적으로 증가하였는데 폴리우레탄이나 SBR을 혼합한 것은 혼합 전보다 점도가 크게 상승하였다. 폴리우레탄을 첨가한 것은 3.2배 정도, SBR을 첨가한 것은 16배 정도 점도가 증가하였다. 즉 첨가량이 증대되면 그 만큼 첨가물이 지배하는 상의 비율이 커지기 때문이다.

## V. 결 론

폴리초산비닐 에멀전 수지에 에폭시 라텍스, SBR 라텍스, 폴리우레탄 라텍스를 전체 중량 중 0~15% 범위에서 혼합하고 15~45°C의 온도 범위에서 혼합 점도, 칙스트로피 지수, 점성상수 등의 성질을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 혼합물의 점도는 SBR > 폴리우레탄 > 에폭시 수지의 순으로 나타났다. 혼합점도는 분산성과 분자구조에 영향을 받았으며 에폭시 라텍스를 혼합한 것은 함량이 늘어날수록 점도가 낮아졌다. SBR이나 우레탄 라텍스를 첨가한 것은 함량이 늘어날수록 점도가 높아졌다.

2) 칩스트로피 지수는 에폭시 > 우레탄 > SBR의 순으로 나타났다. 칩스트로피 지수는 미셀의 크기와 수소결합에 영향을 받았다. 에폭시 라텍스와 폴리우레탄 라텍스를 혼합한 것은 함량 5%까지는 값이 증가하다가 이후에는 거의 일정한 값을 나타내었으며, SBR은 함량 5%까지는 값이 떨어지다가 그 이후에는 일정한 값을 나타내었다.

3) 점성상수는 SBR > 우레탄 > 에폭시 수지의 순으로 나타났다. 점성상수는 분자의 활성화와 분산상 간의 간섭현상에 영향을 받았으며 에폭시 라텍스를 혼합한 것은 함량이 증가됨에 따라 값이 떨어졌다. 우레탄이나 SBR을 혼합한 것은 함량이 증가됨에 따라 값이 증가하였다. 혼합물의 점성상수는 온도가 높아질수록 커졌다.

### 참 고 문 헌

- G. H. McCain and L. E. Alexander, *J. Polym. Sci.*, **39**, 335(1959).
- 日本特許(公) 92-02,581,541, 和光純藥.
- 日本特許(公) 95-037,493, Air Product and Chemicals.
- 日本特許(公) 94-055,874, 住友化學.
- 日本特許 96-2,523,371, New Matallc Indust.,
- 日本特許 97-199,702, (株)仁方鐵工所.
- 日本特許(公) 94-069,871, 95-067,768, 95-067, 769, 三矢鐵工(株).
- 日本特許(公) 95-073,828, 95-090,619, 日本紙管工業(株)
- 日本特許(公) 94-071,975 田島鐵工所(株).
- S. P. Suskind, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 2451 (1965).
- R. Wong and P. W. Sullivan, British Pat. 1, 129,005(1966).
- G. S. Woo and B. K. Jang, *Polymer Sci. and Tech.(Korea)*, **6**, 226(1995).
- P. Stamberger, *J. Collid Sci.*, **17**, 146(1962).
- A. C. Nussle and B. B. Kine, *Am. Dystuff Rept.*, **50**, 1007(1961).
- G. N. Kim, Y. C. Chun, S. T. Oh, S. H. Park, C. S. Lee, *J. Korean Inst. of Rubber, Indust.*, **29**, 444(1994).
- L. Nielsen, *J. Compos. Mater.*, **1**, 100(1967).
- M. Mooney, *J. Colloid Sci.*, **6**, 162(1951).
- E. H. Kerner, *Proc. Phys. Soc.*, **69B**, 802 (1956).
- E. Guth, *J. Appl. Phys.*, **16**, 20(1945).
- J. A. Manson and L. H. Spering, "Polymer and Composites", Plenum Press Chap. 1, New York, 1970.
- A. A. Collyer and D. W. Clegg, "Rheological Measurement". 505, 1988.