

Poly(vinyl acetate)와 Poly(vinyl acetate-co-ethylene) 에멀전을 이용한 상온 블렌드 에멀전의 Film 특성

김호영² · 유성희² · 최용해^{1†}

¹기술연구소, ²(주)바커 케미칼 코리아 기술연구소
(2011년 10월 18일 접수, 2011년 12월 8일 수정, 2011년 12월 9일 채택)

Film Properties of Cold Blending Emulsion Between Poly(vinyl Acetate) and Poly(vinyl acetate-co-ethylene) Emulsion

Ho-Young Kim², Sung-Hee Yoo², and Yong-Hae Choi^{1†}

¹Korea Technical Center, 427-35, Songnae-dong, Sosa-gu, Puchon-city, Kyonggi

²Wacker Chemicals Korea Inc. No 419, Gyeonggi R&DB Center, 906-5, Iui-dong, Yeongtong-gu, Suwon, Gyeonggi-do 443-766, Korea

(Received October 18, 2011; Revised December 8, 2011; Accepted December 9, 2011)

요약: 본 연구는 보호콜로이드로 PVA를 사용한 PVAc 에멀전 폴리머와 VAE 에멀전 폴리머 블렌드에 관한 것으로 보호콜로이드로 사용된 PVA는 블렌드 전의 각각의 에멀전 폴리머 필름과 블렌드 후의 필름에서도 연속상으로 존재하였다. 이는 블렌드를 구성하는 입자사이에서 뛰어난 접착력을 예상하게 한다. Tg가 서로 다른 에멀전 폴리머 블렌드는 중요한 관심 대상이며 PVAc/VAE 에멀전 폴리머 블렌드는 이 중 간단하면서도 또 다른 뛰어난 연구 방향을 제시하였다. 혼합 결과, PVAc 증가에 따라 신율이 저하되었고, PVAc 제조에 사용된 가소제가 혼합물의 Tg에 영향을 미쳐 PVAc 가소제의 VAE 에멀전 폴리머로서의 이행으로 인하여 VAE 에멀전 폴리머의 Tg를 저하시켰고, 인장강도 및 내열성, 접착력에서 두 혼합물의 상승효과가 나타났다.

Abstract: This study was made on the poly(vinyl acetate) (PVAc) and poly(vinyl acetate-ethylene) (VAE) emulsion polymer blend which used PVA as protective colloid, and the PVA used as protective colloid was existed in each emulsion film before blend and even in the film after the blend consecutively. It makes us expect excellent adhesive power among particles that form the blend. Emulsion blends with different Tg are important target of concerning, and PVAc/VAE emulsion blend suggested simple and excellent research method. As a result of blend, elongation was lowered by the increase of PVAc, and the plasticizer used in making PVAc affected on the Tg of blend and lowered Tg of VAE emulsion, and the synergy effect of two blends was seen for the tensile strength, thermal resistance, and adhesive strength.

Keywords: vinyl acetate-co-ethylene, poly(vinyl acetate), emulsion blend, emulsion, dispersion

1. 서 론

에멀전 폴리머 블렌드에 관한 연구는 과거 수십년 전부터 상업적인 분야에서 고분자 블렌드(예, 고무블렌드, 엔지니어링 고분자 블렌드, 폴리올레핀 블렌드)와 함께 거의 모든 산업분야에서 이루어져 왔다. 그러나 에멀전 폴리머 블렌드에 관한 연구는 아직까지 일부 연구 결과

만이 보고되고 있으나, 상업적으로 에멀전 폴리머 블렌드는 여러 분야 중에서도 접착/코팅 분야에서 최종 제품의 성능을 조절하기 위하여 활발히 이루어지고 있다. 하지만 이러한 상업적 중요성에도 불구하고 포괄적인 검토나 자세한 연구는 이루어지지 않고 있다. 여러 고분자와 함께 에멀전 폴리머 블렌드의 한 분야인 코어셸(Core-shell)과 관련된 기술은 많이 검토되었고 일부 문헌에서 언급되었으며 에멀전 폴리머 블렌드보다 많은 연구가 진행되어 왔다[1]. 이 분야에서도 에멀전

[†]Corresponding author: Yong-Hae Choi (yong-hae.choi@wacker.com)

폴리머 블렌드에 대한 기초적인 관심이 나타나고 있지만 그것은 단일한 물성을 얻기 위한 서로 다른 Tg에밀전 폴리머 블렌드에 관한 것이다.

혼합 후 에밀전 폴리머를 구성하는 입자들의 결합(consolidation)은 수분의 증발, 분자확산(molecular diffusion)을 통한 입자의 내부 침투를 통하여 나타난다. 분자확산은 열역학적으로 안정한 조건인 상태의 입자 사이에서 나타날 것이다. 열역학적으로 불안정하고 상용성이 떨어지는 에밀전 폴리머 블렌드는 입자들 사이에서 제한된 침투 효과가 나타난다. 에밀전 폴리머의 수분증발에 의한 입자간 결합은 수년 동안의 여러 문헌과 이론을 통해 밝혀져 왔으며 최근 Dobler와 Holl[2]에 의해 재해석 되었다. 에밀전 폴리머 입자의 결합에 관한 일반적인 설명은 Boczar[3]에 의한 다음과 같이 네 단계로 설명된다. 1) 증발전의 물 안에서의 에밀전 폴리머의 균일한 분산, 2) 수분의 증발을 통한 입자들의 밀집, 3) 탄탄히 밀집된 입자배열을 만드는 수계상의 소멸, 4) 균일하고 등방성 필름을 만드는 고분자의 자가확산(self-diffusion)의 네 개의 단계이다. 마지막 단계에서 상용성이 떨어지는 에밀전 폴리머 블렌드는 입자 크기의 차이에서 오는 비혼합성, 이온성에 의한 반발력 그리고 이로 인한 흡착력의 감소로 인하여 서로의 영역으로 확산되지 않으며 다른 성분과 섞이지 않을 것이다. 이러한 상용성이 떨어지는 에밀전 폴리머 블렌드는 균일한 입자분포를 갖는 블렌드에 비해 상대적으로 낮은 물성을 갖게 된다.

본 연구에서는 보호콜로이드로서 poly(vinyl alcohol) (PVA)를 사용하는 제품인 poly(vinyl acetate) (PVAc) 에밀전 폴리머와 poly(vinyl acetate-co-ethylene) (VAE)에밀전 폴리머를 사용하였는데, 이들 에밀전 폴리머는 보호콜로이드로 PVA를 사용하는 비닐아세테이트계 에밀전 폴리머를 대표한다. 이러한 에밀전 폴리머의 제조 방법은 참고문헌[4-6] 및 많은 문헌을 통해 언급되어 있다. Richard[7]는 PVA로 보호된 PVAc는 수분증발 후의 PVA 연속상 구조가 존재함을 보고하였고, 가열냉각(thermal annealing)은 PVA를 더욱 밀집시키고, PVAc의 Tg와 PVA 사이의 modulus plateau에 의해 더 높은 수준의 연속상을 갖게 한다. 셀룰로이드 표면에 대한 PVA의 뛰어난 접착성질 때문에 많은 응용분야에서 PVA가 보호콜로이드로 VAE 에밀전 폴리머에 활용되고 있다. PVA와 셀룰로오스의 혼합성질 때문에 뛰어난 접착성질이 나타난다[8]. 간단한 에밀전 폴리머 블렌드의 특성에 관한 기초적인 연구는 매우 드물게 보고되어 왔으나 최근 들어 많은 논문들에서 서로 다른 Tg 값을 갖는 에밀전 폴리머 고분자의 혼합에 관한 내용을 발표하고 있고, 일반적으로 상온이상의 높은 Tg의 고분자는 상온에서 필름을 형성하지 못하는 반면,

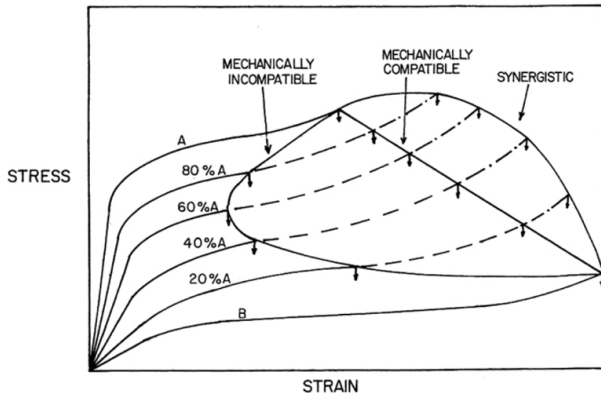
상온 이하의 낮은 Tg 및 높은 Tg의 에밀전 폴리머 블렌드는 필름을 형성할 수 있다고 알려져 있다. Chevalier[9]는 polystyrene/poly(n-butyl acrylate) 에밀전 폴리머 블렌드의 캐스트 필름의 구조를 소각중성자산란법(small angle neutron scattering)을 이용하여 분석하였다. 이 연구에서 polystyrene 입자들이 캐스트 필름 안에서 밀집된 부분(cluster)을 형성하고 polystyrene의 유리전이온도(glass transition temperature, Tg) 이상에서 큰 사이즈의 입자들 안으로 응집할 수 있다고 보고하였다. 이러한 연속상이나 응집현상은 두 단계 코어셸 제조법을 도입함으로써 방지할 수 있다. Feng[10]은 높은 Tg의 poly(methyl methacrylate) (PMMA)/low(n-butyl methacrylate-n-butyl acrylate (nBMA-nBA copolymer) 에밀전 폴리머 고분자 혼합물에 관하여 연구하였다. 혼합물 안에서 PMMA 자체의 구모양(spherical shape)이 관찰되었으며, PMMA 입자들이 균일하게 분산되어 있는 부분은 투명한 필름을 형성하였고 PMMA 연속상이 형성된 부분은 불투명한 필름이 관찰되었다. Feng와 Winnik[11]은 또 다른 연구에서 PMMA/nBMA-nBA 혼합물과 혼합하지 않은 각각의 구성성분의 건조속도를 비교하였고, 혼합물이 더 느린 건조속도를 보였다. Lepizzera[12]의 연구에서는 서로 다른 Tg의 에밀전 폴리머 혼합물의 필름형성 특성과 기계적 물성에 관하여 다루었고, 투명하고 기포가 없는 필름의 제조를 위한 높은 Tg의 에밀전 폴리머의 최대 중량분율은 0.55임을 밝혔다. 파단신율은 접착모델에 의해 예측한 것보다 높은 결과를 보였다. 완전 접착보다 낮은 성능을 의미하는 탈착성능(판단 신율보다 훨씬 낮은 신율에서의)이 관찰되었다. 실제적인 인장강도는 높은 Tg의 중량분율 0.3일 때 최대값을 나타내었다. Eckersley와 Helmer[13] 또한 서로 다른 Tg의 에밀전 폴리머 혼합물 필름형성과 기계적물성에 대해 연구하였다. 이 연구에서 높은 Tg의 에밀전 폴리머가 첨가됨으로써 낮은 Tg의 에밀전 폴리머 필름의 접착성으로 인한 블로킹현상이 개선되었고, 서로 다른 Tg의 에밀전 폴리머에서 입자들의 크기 비율이 성능을 향상시키는 데 중요한 변수임을 밝혔다. 이 외에, 코팅관련 분야에서 서로 다른 Tg 에밀전 폴리머 블렌드에 관한 많은 특허도 출원되고 있다[14,15].

본 연구에서 PVA를 보호콜로이드로 사용한 PVAc 에밀전 폴리머와 VAE 에밀전 폴리머는 나무 접착제, 종이와 섬유 바인더 등 다양한 기질에 대한 필름 라미네이션과 접착제 등의 산업에서 매우 광범위하게 사용되고 있다. 이러한 고분자의 제조방법과 물성에 대한 연구는 참고문헌[5,6]을 포함하여 이미 많이 발표되었다. PVA 보호 콜로이드 사용 비닐아세테이트계 에밀전 폴리머는 입자들 사이에서 PVA가 계에서 기계적 물성의 변화를 제공하고 또한 각각의 구성성분들이 혼합되지

Table 1. Description of emulsions utilized in this study

	T _g , °C (DSC)	Volume fraction			
		Vinyl Acetate	Ethylene	PVA	DBP*
VAE		0.81	0.16	0.03	
PVAc-A	0.89		0	0.06	0.05
PVAc-B	0.94		0	0.06	0

* Di-butylphthalate

**Figure 1.** Generalized stress-strain behavior of emulsion blends[1].

않더라도 적절한 기계적 물성을 확보할 수 있다는 사실에 근거하고 있다. 일반적인 기계적 적합성 및 부적합성 그리고 기계적 물성의 상승효과에 대한 것을 Figure 1에 나타내었다[1].

고분자의 물성적인 장점을 얻고자 두 물질을 단순 물리적인 혼합에 의해 블렌드하는 기술은 다양한 방법으로 적용되고 있으나 혼합법칙에 따라 기대치 이하의 물성을 얻는 경우가 많다[16]. 이러한 결과는 고분자 사이의 상분리에 의한 불균일성 때문일 것으로 추정되고 있으며, 분자량이 큰 중합체 수준의 혼합은 투과도의 감소와 응집력의 감소로 인해서 과도한 내부 응력과 불완전한 응집체가 존재함에 따라 물성 저하가 나타나게 되는 것으로 알려져 있다[17].

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에서 사용한 VAE 에멀전 폴리머는 (주)바커 케미칼코리아의 VINNAPAS EP706K를 사용하였고, PVAc-A 에멀전 폴리머는 일반적으로 산업분야에서 널리 사용하는 (주)오공의 205를 구매하여 사용하였다. 가소제의 영향을 알아보기 위하여 (주)대흥특수화학으로부터 PVAc-B는 가소제가 함유되지 않은 순수 PVAc

에멀전 폴리머를 협조 받아 사용하였고, 각각의 고분자의 구성 비율을 Table 1에 나타내었다. 에멀전 폴리머 블렌드는 충분한 혼합성을 위하여 400 rpm에서 1 h 동안 교반 후 준비하였으며 유리판에 이형 효과를 증대시키기 위하여 polyethylene (PE) 필름 위에서 건조 필름을 제조하였다. 25°C, 50% 상대습도에서 24 h 건조시킨 후 형성된 필름(2~3 mm 두께)을 PE로부터 박리시켜 실리콘 이형지 위에 올려놓은 후, 25°C, 50% 상대습도에서 24 h 동안 추가로 건조시켰다. 그 다음 수분이 제거되는 데시케이터에서 7일 동안 방치시켰다.

2.2. 물성분석

1) 유리전이온도(Glass transition temperature, T_g) : TA instrument사의 Differential Scanning Calorimeter (DSC) TA-10을 이용하여 5°C/min의 승온속도로 측정하였다. DSC 조건은 6.28 rad/sec의 주사속도로 변형 주파수(deformation frequency)를 이용하여 -30°C에서 150°C까지 5°C/min의 속도로 승온하였다. 등온상태(isothermal condition)를 유지하기 위하여 10 min의 머무름 시간(soak time)을 두었다

2) 점도(Viscosity) : 25 ± 0.5°C로 유지되는 항온조에 3 h 이상 방치 후 Brookfield사의 RV+ II을 이용하여 20 rpm으로 점도를 측정하였다.

3) 입자크기 측정 : 입자의 크기를 측정하기 위하여 Brookhaven사의 Disc Centrifuge 방식인 DI-DCP를 사용하였다.

4) 신율(Elongation) 및 인장강도(Tensile strength) : 유리판 위에 2~3 mm 두께로 VAE에멀전 폴리머를 도포 후, 실온에서 24 h 방치하여 연속상 필름(두께 : 1.32 mm)을 형성시킨 다음, Instron사의 인장기를 이용하여 신율과 인장강도를 측정하였다.

5) 내열성(Heat creep resistance) : Cotton에 VAE 에멀전 폴리머를 40 g/m²로 도포 후 24 h 상온에서 건조 후 77°C로 유지되는 건조기에서 500 g 추를 이용하여 3 h 동안 떨어지는 길이를 측정하였다.

6) 접착력 : Cotton에 40 g/m²를 도포 후, 24 h 동안 상온에서 건조 후 Instron사의 인장기를 이용하여 상온과 내수접착력을 180° Peel strength 방법으로 측정하였다.

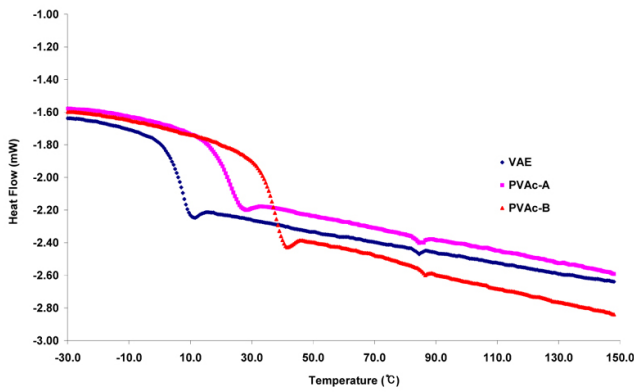


Figure 2. Glass transition temperature for VAE, PVAc-A and PVAc-B.

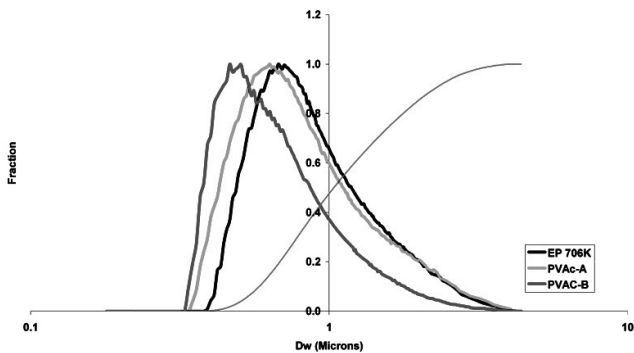


Figure 3. Particle size distribution for VAE, PVAc-A and PVAc-B.

3. 결과 및 고찰

먼저 블렌드 하지 않은 에멀전 폴리머의 각각의 필름 특성을 분석 하였다. 이 결과를 해석하기 위한 주목적은 에멀전 폴리머 필름 시편 내에 존재하는 PVA의 존재를 알아보기 보기 위함이고, 각 에멀전 폴리머의 Tg를 Figure 2에 나타내었다. 결과와 같이 85°C 부근에서 PVA의 Tg가 나타는 것으로 보아 PVA가 연속상으로 존재하는 것을 나타내고 있다[18]. 또한 VAE 에멀전 폴리머 내에서의 VAE와 PVA Tg 사이의 구간이 PVAc 호모폴리머와 PVA 사이의 Tg 구간에 비해 상대적으로 넓게 관찰되었는데, 이는 VAE 에멀전 폴리머 내의 에틸렌에 의해 microheterogeneity가 증가하여 VAE의 Tg가 낮은 곳에서 형성되었기 때문이다. 이러한 결과는 반응비 보다는 에틸렌 압력과 같은 반응조건 등의 변수에 더 기인하는 것으로 보인다. PVAc 에멀전 폴리머와 에틸렌의 첨가에 의한 VAE 에멀전 폴리머에서의 Tg 변화에서도 PVA의 Tg가 관찰되는 것은 건조된 필름에서 PVA가 연속상으로 유지되고 있다는 것을 의미한다.

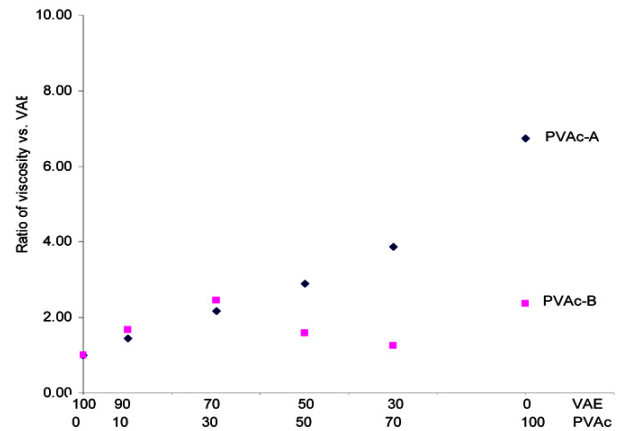


Figure 4. Viscosity by different blend ratio between VAE, PVAc-A and PVAc-B.

Figure 3은 VAE 에멀전 폴리머 및 PVAc-A와 PVAc-B 에멀전 폴리머의 입자 크기를 비교한 결과이다. 가소제가 첨가된 PVAc-A 에멀전 폴리머의 입자 크기가 가소제가 첨가 되어 있지 않은 PVAc-B 에멀전 폴리머에 비해 가소제에 의해 swelling되어 상대적으로 큰 것으로 나타나고, VAE 에멀전 폴리머와는 유사한 크기로 관찰되었다.

VAE 에멀전 폴리머와 PVAc의 에멀전 폴리머의 혼합 비율에 따른 점도 변화를 Figure 4에 나타내었다. 가소제가 첨가된 PVAc-A 에멀전 폴리머의 경우 VAE 에멀전 폴리머와 블렌드시 VAE 에멀전 폴리머 첨가량에 따라 점도가 일정하게 저하 되는 것으로 나타났고, 가소제가 첨가 안 된 PVAc-B 에멀전 폴리머의 경우 70%의 VAE 에멀전 폴리머 비율에서 가장 높은 점도가 나타났는데, 이는 PVAc-A 에멀전 폴리머에 사용된 가소제가 고분자 사슬사이에 침투하여 고분자 사슬 간의 상호작용력을 감소시켜 결정구조에 영향을 미치며, 가소제가 사용 안 된 PVAc-B 에멀전 폴리머의 경우는 고분자 사슬간의 상호작용력으로 인한 단단한 결정구조로 인하여 PVAc-A와 PVAc-B는 Figure 3과 같이 입자 크기가 서로 다르므로 PVAc-B 에멀전 폴리머의 경우 충전제 효과가 나타났고, PVAc-A 에멀전 폴리머의 경우는 유사한 입자 크기로 인하여 평형 상태에서 혼합된 것으로 판단된다.

PVAc 첨가에 따른 Tg 변화를 고찰하기 위하여 DSC를 이용하여 측정한 결과를 Figures 5와 6에 나타내었는데, 가소제가 첨가된 PVAc-A 에멀전 폴리머와 VAE 에멀전 폴리머 사이에서 Figure 5와 같이 Tg의 변화가 나타났다. 이는 PVAc-A 에멀전 폴리머에 사용된 가소제가 결정구조가 상대적으로 약한 VAE 에멀전 폴리머로 이동되어 VAE 에멀전 폴리머 고유의 Tg는 저하되고 PVAc-A 에멀전 폴리머의 Tg는 증가 된 것으로 판

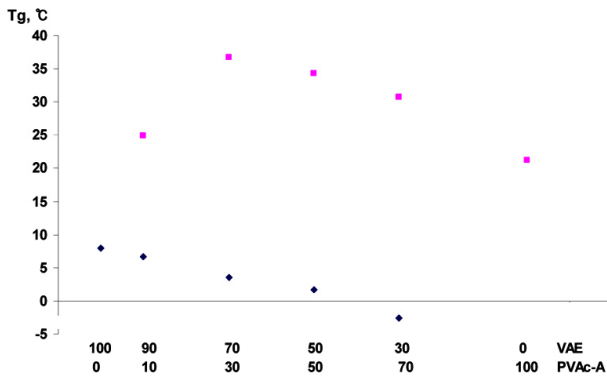


Figure 5. Different Tg by different blend ratio between VAE and PVAc-A

단된다. 이는 사용되는 PVAc-A 에멀전 폴리머의 양에 따라 Tg가 변화되고, Figure 6과 같이 가소제가 첨가 안된 PVAc-B 에멀전 폴리머의 경우는 실험 오차를 제외하고 변화되는 Tg가 없는 것으로 이와 같은 사실이 증명되었다.

PVAc 에멀전 폴리머와 VAE 에멀전 폴리머 혼합물 필름의 모폴로지 변화에 관한 연구에서 VAE 에멀전 폴리머 매트릭스에서 구 형태의 PVAc 에멀전 폴리머 입자들이 관찰되었다. 이 에멀전 폴리머 혼합물 필름을 100°C까지 가열하면 인접한 PVAc 에멀전 폴리머 입자들이 서로 통합되어 결합된 연속상 구조와 유사한 모폴로지를 갖게 된다고 알려져 있고, 서로 다른 Tg 에멀전 폴리머 혼합물에서의 입자크기 및 혼합비율에 따른 필름의 물성에 대한 연구결과가 보고되었다. 이 연구에서는 입자크기의 비율이 블로킹현상 방지효과에 큰 영향을 미치며, 높은 Tg의 에멀전 폴리머가 작은 입자크기를 가질수록 블로킹현상 방지에 좋은 효과를 보여 주었다[19]. 건조된 필름을 Instron사의 인장기를 이용하여 인장강도와 신율을 측정된 결과를 Figures 7과 8에 나타내었다. 입자 크기가 VAE 에멀전 폴리머와 유사한 PVAc-A 에멀전 폴리머의 경우, 두 에멀전 폴리머의 블렌드에 따른 인장강도의 상승효과는 미미하였으나 입자 크기와 결정 구조가 다른 PVAc-B 에멀전 폴리머의 경우 PVAc-B 에멀전 폴리머가 충전제 역할을 하여 두 에멀전 폴리머의 혼합으로 인한 인장강도의 상승효과가 뚜렷이 나타났다. 또한 이에 따른 신율 특성에 있어서도 PVAc-B 에멀전 폴리머가 더욱 큰 변화폭을 보였다. 충전 고분자(filled polymer)의 강도를 예측하는 많은 이론들이 있으며 이를 통해 딱딱한 성질의 에멀전 폴리머와 부드러운 성질의 에멀전 폴리머로 이루어진 두 개의 상 혼합물의 특성을 예측할 수 있다. Nielsen[20]의 초기에 발표된 논문에서는 딱딱한 성질의 입자(높은 모듈러스)를 포함하는 부드러운 성

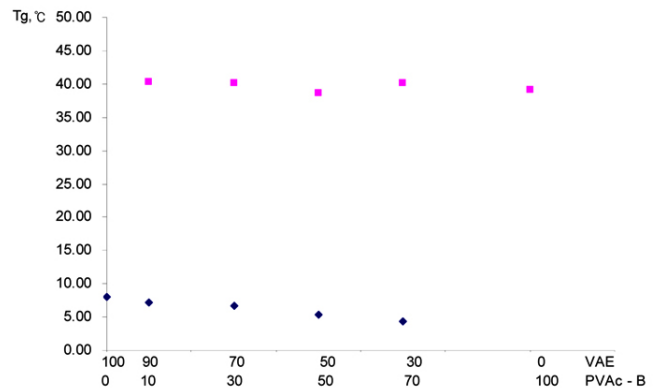


Figure 6. Different Tg by different blend ratio between VAE and PVAc-B.

질(낮은 모듈러스) 고분자의 신율을 다음과 같이 정의하고 있다.

$$\epsilon_b = \epsilon_{\infty}(1 - \Phi_r^{m^s}) \quad (1)$$

여기서, ϵ_b 는 충전 고분자의 파단신율, ϵ_{∞} 는 부드러운 성질의 고분자의 파단신율 그리고 Φ_r 은 충전제(filler)의 부피분율이다. 이 식은 접착성능을 나타낼 때를 가정한다. 접착성능이 없을 때는 Sato와 Furukawa [21]의 이론을 해석한 Nielsen이 언급한 것처럼 높은 파단 신율이 나타날 것이다. 최근에는 Bruggeman[22], Taka-yanagi[23], Hashin and Shtrikman[24] 그리고 Hashin [25]에 의해 소개된 것과 같이 침투이론을 도입한 등가박스 이론이 고분자가 충전제로 작용시 나타나는 이론치와 실험결과에 대한 차이점을 설명하는데 사용되고 있다. Kerner's 방정식은 두 개의 상을 가진 고분자를 잘 설명해 준다. Kerner's 방정식을 약간 수정한 수식은 상 전이 구간이 발생하는 곳을 결정하는데 이용된다. 만약 $E = x_1E_1 + x_2E_2$ (E_1, E_2 : Kerner's 방정식으로 부터 나온 비(moduli), E_1 : 연속상의 고분자1, E_2 : 연속상의 고분자2, 단, $x_1 + x_2 = 1$)이라고 가정할 때, 고분자1과 고분자2가 모두 연속상(또는 분산상)이면 1과 같다. 이는 기본적으로 블렌드안에서 비등방성 거동을 보일 때 성립한다. x_1 과 x_2 의 값을 예측하기 위하여 오직 침투이론(percolation theory)만이 사용된다. 건조된 필름은 구형입자의 배열(실제로 육방정계 모양)로 이루어져 있으며, 등방성이어야 하므로 이 때, Kerner's 방정식은 상의 연속성을 평가하는 가장 실제적인 방법이다[26].

단순한 에멀전 폴리머 혼합물은 건조과정에서 균일한 상태의 단일 에멀전 폴리머와 비슷한 양상을 보일 것이다. 필름 형성 과정은 Figure 9에 나타내었고 다음

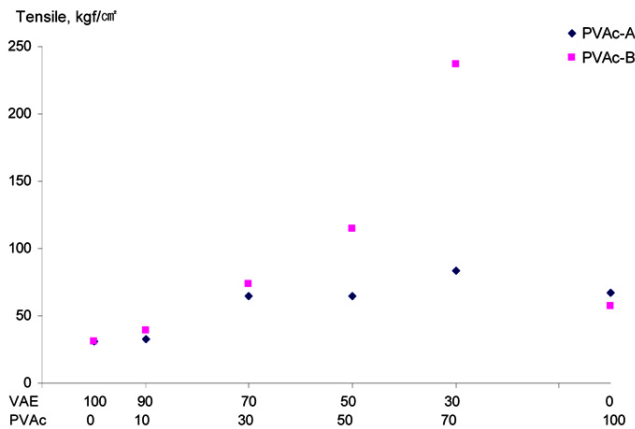


Figure 7. Tensile strength by different blend ratio between VAE and PVAc.

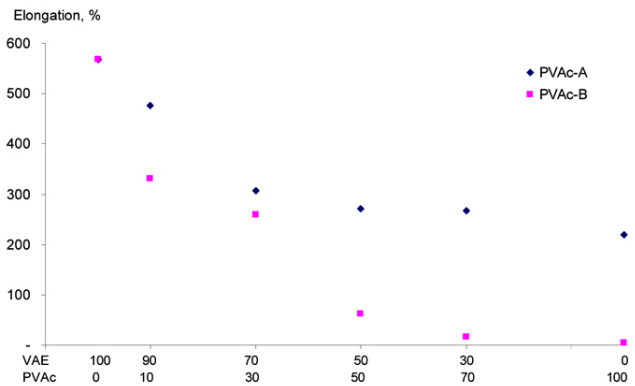


Figure 8. Elongation by different blend ratio between VAE and PVAc.

과 같은 단계들로 이루어져 있다. 수계상에서 에멀전 입자들이 균일하게 분산, 물이 증발되면서 입자들이 밀집, 육방정계 형태의 입자배열을 사라지게 하는 수계상의 소멸 그리고 균일한 필름형태를 만들기 위한 계면 간의 고분자 확산이다. 만약 혼합물을 구성하는 각각의 에멀전 폴리머가 서로 혼합되지 않는다면 입자들 사이의 접착력은 떨어질 것이며 계면은 그대로 유지될 것이다. 이러한 혼합물은 낮은 기계적 물성을 보일 것으로 예측할 수 있지만 대다수의 비혼합성 에멀전 폴리머 혼합물은 각각의 구성성분들이 서로 유사한 성질을 갖고 있다면 균형 잡힌 물성을 나타낸다.

이러한 혼합물 필름은 매우 불투명한 반면에 구성성분 각각의 필름은 투명하거나 반투명한 상태를 보였다. 혼합물의 필름이 불투명한 것은 구성성분들이 서로 비혼합성을 갖고 있으므로 자신의 입자크기를 그대로 유지하고 이러한 입자의 크기가 빛의 파장보다 크기 때문이다. Tg가 높은 에멀전 폴리머와 낮은 에멀전

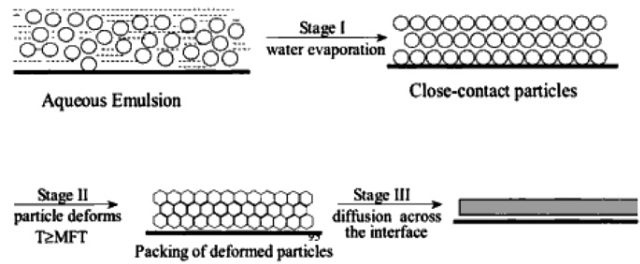


Figure 9. Emulsion polymer film formation process[27].

폴리머 혼합물의 경우에 매우 높은 혼합 부적합성이 발생하고 물성 또한 기계적 부적합성을 보이게 된다. 그러나 그 동안의 모듈러스 실험결과들은 구성성분들이 서로 떨어진 접착력을 보일 때도 여전히 기계적 부적합성이 발생할 수 있다는 것을 말하고 있다. 한 가지 특별한 예로써 PVA를 보호콜로이드로서 사용한 서로 다른 Tg 에멀전 폴리머 혼합물의 경우에 PVA는 단지 5 wt% (고형분 기준) 농도에서도 입자들 사이에서 계면을 형성하여 떨어진 접착력을 제공하고 연속상 구조를 유지하게 된다[27]. 연속상을 형성할 수 있는 작은 크기의 입자들의 최적부피분율은 16.5 wt%라고 보고하였고, 이 농도에서 표면 기공의 농도 및 거칠기 정도가 최소이며, 높은 Tg의 에멀전 폴리머가 첨가될수록 필름 형성 능력이 감소하기 때문에 기공의 농도 및 거칠기 정도는 증가하게 된다. 큰 입자크기의 높은 Tg 에멀전 폴리머와 작은 입자크기의 낮은 Tg 에멀전 폴리머 혼합물에서는 낮은 Tg의 입자크기의 비율이 45 wt% 이하 일 때는 필름이 형성되지 않는다. 부드러운 성질의 입자와 딱딱한 성질의 입자를 갖는 에멀전 폴리머 혼합물을 입자크기 및 입자크기비율(부드러운 입자의 직경/딱딱한 입자의 직경)에 따라서 필름형성 능력과 기계적 물성을 분석한 연구도 보고되었고, 발표에 의하면 입자크기비율이 작을 때에는 부드러운 성질의 입자가 연속상을 형성하며 필름형성 온도가 낮게 관찰되었다. 반면에, 입자크기비율이 클 때에는 작고 딱딱한 입자들이 부드러운 입자들을 둘러싸게 되어 필름이 형성이 이루어지지 않는다. 이 필름의 기계적 물성은 작고 딱딱한 입자들이 많을수록 연속상으로의 침투가 증가되어 향상되었다[27].

혼합물의 film 내열성은 Tg 변화에 따라 Figure 10과 같이 향상되는 것으로 나타났고, 인장강도의 증가는 PVAc의 함량의 증가로 인하여 접착력이 향상됨을 보여준다(Figure 11).

4. 결 론

보호콜로이드로서 PVA를 사용한 상온에서의 단순

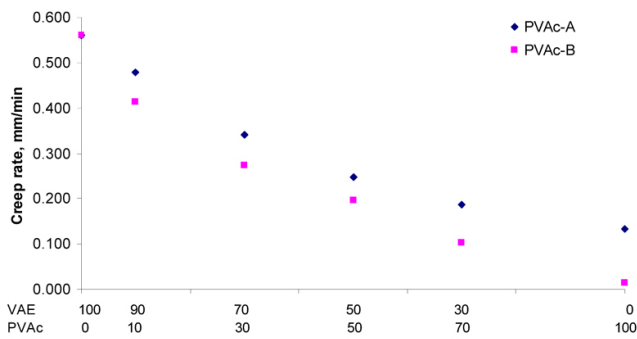


Figure 10. Heat creep ratio at 77°C by different blend ratio between VAE and PVAc-B.

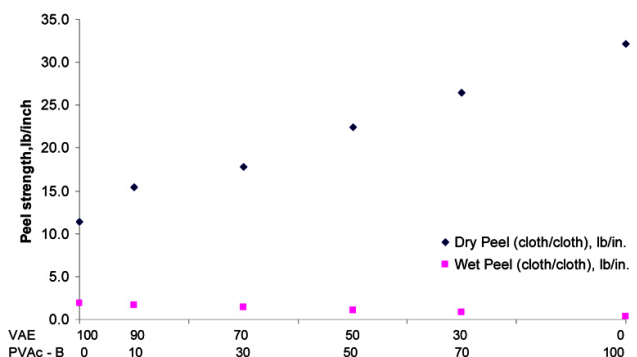


Figure 11. Peel strength by different blend ratio between VAE and PVAc-B.

블렌드는 VAE/PVAc 에멀전 폴리머 film에서 PVA는 연속상으로 나타났다. 부드러운 성질의 에멀전 폴리머 (VAE)에 딱딱한 성질의 에멀전 폴리머(PVAc)를 첨가할 때 파단신율에서 큰 감소를 보였다. PVAc 에멀전 폴리머와 VAE 에멀전 폴리머의 경우 주 단량체와 보호콜로이드가 같아 고분자/충진제 혼합물의 효과에 의해 인장강도가 증가한 것으로 판단된다. PVA를 보호콜로이드로 사용한 PVAc와 VAE 에멀전 폴리머의 상온 블렌드는 가소제가 함유된 PVAc 에멀전 폴리머의 경우 가소제가 결정구조가 약한 VAE 에멀전으로 전이되어 Tg가 변화되었고, 입자 크기가 비슷한 에멀전 폴리머 블렌드 경우 비례하여 물성이 나타났고, 입자 크기가 다른 제품의 경우에는 인장강도 및 접착력의 상승효과가 관찰되었다.

참고 문헌

1. L. M. Robeson and M. S. Vratsanos, *Macromol. Symp.*, **155**, 117-138 (2000).
2. F. Dobler and Y. Holl, *TRIP*, **4**, 145 (1996).
3. E. M. Boczar, B. C. Dionne, Z. Fu, A. B. Kirk, P. M. Lesko, and A. D. Koller, *Macromolecules*, **26**, 5772 (1993).
4. C. M. Gilmore, G. W. Poehlein, and F. J. Schork, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1449 (1993).
5. W. Daniels, in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 17, pp. 393-425, John Wiley and Sons, New York (1989).
6. D. B. Farmer, in *Poly(vinyl alcohol)-Developments*, edited by C. A. Finch, pp. 433-468, John Wiley & Sons, New York (1992).
7. J. Richard, in *Film Formation in Waterborne Coatings*, edited by T. Provder, M. A. Winnik and M. W. Urban, p. 118, ACS Symp. Ser. 648, ACS, Washington, D. C. (1996).
8. Y. Nishio and R. St. John Manley, *Macromolecules*, **21**, 1270 (1988).
9. Y. Chevalier, M. Hidalgo, J. Y. Cavaille, and B. Cabane, in *Film formation in Waterborne Coatings*, edited by T. Provder, M. A. Winnik, and M. W. Urban, p. 244, ACS Symp. Ser. 648, ACS, Washington, D. C. (1996).
10. J. Feng, M. A. Winnik, R. R. Shivers, and B. Clubb, *Macromolecules*, **28**, 7671 (1995).
11. J. Feng and M. A. Winnik, *PMSE Preprints*, **73**, 90 (1995).
12. S. Lepizzera, C. Lhommeau, G. Dilger, T. Pith, and M. Lambla, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **35**, 2093 (1997).
13. S. T. Eckersley and B. J. Helmer, *J. Coat. Tech.*, **69**, 97 (1997).
14. J. M. Friel, U. S. Pat. 5,731,377; assigned to Rohm and Hass Co., March 24 (1998).
15. B. S. Synder, U. S. Pat. 5,308,890, assigned to Rohm and Hass Co., May 3, 1994; see also U. S. Pat. 5,344,657, Sept. 6 (1994).
16. C. Hare, *J. Protective Coat.*, **10**, 69 (1993).
17. P. Loewigkeit, U. S. Pat. 4,644,030, assigned to Witco Corporation, February 17 (1987).
18. L. M. Robeson and B. A. Robert, *Journal of Polymer Science*, **39**, 1093 (2001).
19. L. M. Robeson, "Polymer blends" A comprehension review, Cal. Hanser Verlag, Munich, Germany (2007).
20. L. M. Robeson, A. Noshay, M. Matzner and C. N. Merriam, *Die Angewandte Makromol. Chem.*, **29/30**, 47 (1973).
21. L. E. Nielsen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 97 (1966).

22. D. A. Bruggeman, *Ann. Phys.*, **41**, 4626 (1970).
23. M. Takayanagi, M. Harima and Y. Iwatu, *Mem. Fac. Eng., Kyushu Univ.*, **213**, 1 (1963).
24. Z. Hashin and S. J. Shtrikman, *J. Mech. Phys. Solids*, **11**, 127 (1963).
25. Z. Hashin, *J. Appl. Mech.*, **29E**, 143 (1962).
26. E. H. Kerner, *Proc. Phys. Soc. B*, **69**, 808 (1970).
27. S. T. Eckersley and B. J. Helmer, *Journal of Coating Technology*, **69**, 97 (1997).