



Effect of Initiator on Performance of Polyvinylacetate as Emulsion Adhesive

Kangseok Lee and Sang Eun Shim^{*,†}

R&D Center, NEO CHEMS Co. Ltd., 64 Chorokro 693 Beongil, Yanggammyeon, Hwaseongsi, Gyeonggido 445-933, Korea

^{*}Department of Chemistry & Chemical Engineering, Inha University, 100 Inha-ro, Namgu, Incheon 402-751, Korea

(Received October 15, 2015, Revised October 27, 2015, Accepted November 2, 2015)

Abstract: Polyvinylacetate (PVAc) was prepared using thermal initiation and redox initiation via emulsion polymerization at 80°C. The polymerization conditions had a significant effect on the properties of the synthesized PVAc. When hydrogen peroxide and tartaric acid as the initiator for redox polymerization were used, the synthesized PVAc had a low molecular weight. In comparison with thermal polymerization, smaller PVAc particles were formed during the redox polymerization due to relatively faster polymerization rate, which in turn resulted in improved adhesion property. It is considered that the rapid generation of smaller particles induces the formation of a large surface area.

Keywords: polyvinylacetate, thermal initiation, redox initiation, emulsion polymerization, adhesive

Introduction

접착분야는 단순하게 붙이는 공정으로 이해되고 접착제라는 것은 접착을 위한 물질 정도로만 이해되어 왔던 것이 현실이다. 그러나 접착이라는 것은 하나의 이론이나 공정만으로 이해하기 힘든 분야로 재료공학, 계면화학, 전기화학, 유체역학 등 다양한 전문분야가 복합적으로 이루어진 분야이다. 지금까지 소개된 접착이론은 피착재 표면에 있는 공극, 구멍, 요철 등에 접착제가 침투함으로써 접착강도가 발현된다는 물리적 접착이론인 기계적 맞물림 이론은 1925년 MacBain과 Hopkins¹에 의해 제안된 것으로, 최근에 이 이론은 Packham 등²이 polyethylene과 다른 피착재와의 접착과정에 적용하기도 하였으나 부드러운 피착체인 경우에는 이 효과와 함께 열역학적인 효과가 고려되어야 한다고 Gent, Schultz³와 Wake^{4,6} 등이 주장하기도 하였다. Sharpe와 Schonhorn⁷에 의해 제안된 열역학적 흡착 이론은 접착제가 피착재와 접하게 되면 형성되는 계면에서의 원자상호간 또는 분자상호간의 힘에 의해서 접착부의 결합이 일어나게 된다는 이론으로 최근 Fowkers⁸와 Mostafa⁹ 등은 극성상호작용이 분산력의 작용에 비해서 접착력에 기여하는 효과가 매우 적다는 것을 알아냈고 특히 접착에너지의 산-염기상호작용력이 계면에서 산-염기 상호작용형성에 관련된 엔탈피와 관계가 있다고 주장하였다. Voyutskii¹⁰와 Vasenin¹¹ 등이 제안한 확산이론은 접착부의 계면에서 거대분자들간의 상호침투에 의해서 접착력이 생성된다고 하는 것으로 거대분자 사슬이나 사슬의 일부만이 충

분히 유동성을 지니거나 서로 상용성 또는 친화성이 좋은 경우에 효과적인 이론이다. 그리고 일반적으로 많이 알려진 화학결합이론과 1948년 Deryaguin¹²⁻¹⁶에 의해 제안된 정전기 이론, Bikerman¹⁷에 의해 제안된 약한 계면층 이론 등이 있지만 접착이라는 것이 동시에 여러 가지 접착기구를 통해서 형성되기 때문에 어느 한가지 이론만으로 설명하기는 힘들다.

폴리비닐아세테이트수지는 유리전이온도(T_g)가 실온부근으로 성형재료나 구조용재료로는 적합하지 않지만 접착성이 우수하여 용액중합 또는 유화중합으로 합성하여 접착제로 많이 사용되고 있다. 또한 비닐계 단량체인 여러 종류의 아크릴 단량체와 공중합하여 다양한 물성을 나타내는 접착제가 개발되어 사용되고 있으며, 목재용 접착제에 사용되는 주 원료는 비닐아세테이트 단량체이다. 폴리비닐아세테이트의 합성 방법은 용액중합과 유화중합이 사용되고 있으며, 용액중합은 주로 에틸알코올 등과 같은 알코올류를 합성용매로 사용하여 무색투명하며 비닐아세테이트 단량체에 벤질페옥사이드와 같은 개시제를 소량 첨가해서 가열하면 격렬하게 발열반응하여 무색투명한 수지가 된다. 그러나 이 반응은 폭발적으로 반응하여 반응조건이 매우 위험하고 그 생성물도 점도가 매우 높아 일반적인 접착제로 사용하기에는 많은 어려움이 있다. 따라서 폴리비닐아세테이트의 중합은 반응조건의 조절이 용이하고 최종생성물의 응용을 다양하게 할 수 있는 유화중합을 이용하여 합성을 하는데 이 경우 물이 합성용매가 되어 반응이 진행됨으로 반응조건이 용액중합에 비해 매우 안정하며 단량체의 조성을 다양화 할 수 있다는 장점이 있다.

유화중합은 단량체의 종류, 중합조건, 중합공정 등에 따라 현저한 차이를 나타내므로 고정된 한 가지만으로 모든 유화

[†]Corresponding author E-mail: seshim@inha.ac.kr

중합의 거동을 설명하기는 어려우나 다음의 조건을 만족하는 이상적인 유화중합을 이용하여 특징을 이해할 수 있다. 즉 기본적인 반응물의 조성이 물, 단량체, 유화제 및 개시제로 이루어져 있으며 개시제가 단량체에 용해되지 않고 물에 녹으며 유화제가 사용되기 때문에 중합이 일어나는 장소가 단량체 분산상이 아니라 미셀이 된다. 이러한 유화중합의 반응계가 나타내는 반응의 정성적인 설명은 Harkins에 의해 처음 기술되었으며 반응에 따른 정량적인 해석은 Smith와 Ewart에 의해 정립되었다.¹⁸⁻²⁰

유화중합에서 입자 핵생성은 두 가지 형태로 동시에 일어나는데, 첫번째 과정은 1차 라디칼 혹은 올리고머 라디칼이 수용액 상태에서 미셀 핵생성이며, 두번째는 수용액에서 중합된 올리고머 라디칼이 불용성이 되어 서로 엉켜 침전되거나 반응이 끝난 올리고머와 함께 침전하는 균일상 핵생성이다.^{21,22} 단량체의 수용성이 높고 계면활성제의 농도가 낮을수록 균일상 핵생성이 더 많이 일어난다.²³ 미셀 핵생성은 수용해성이 매우 낮은 단량체의 경우에 주로 일어나며²⁴ 비닐아세테이트와 같은 수용해성이 우수한 단량체의 경우에는 주로 균일상 핵생성이 일어난다.²⁵ 유화중합에서 유화제가 과량 투입되더라도 표면장력에 변화가 거의 없는 것은 임계농도를 초과하는 유화제 분자가 물 속에서 미셀을 형성하기 때문이며, 물속에 투입된 유화제 분자는 물의 표면에 흡수된 분자, 물속에 용해된 분자 및 미셀을 구성하는 분자로 분류할 수 있으며 유화제의 투입량이 많을 때는 대부분의 유화제 분자는 미셀을 구성하고 있다. 그러나 임계농도가 높으면 물속에 용해된 유화제 분자의 농도가 상당히 높은 수준일 수도 있다.^{26,27} 유화제를 첨가하지 않은 무유화제 유화중합은 1970년대 중반 이래 활발한 연구가 진행되어 왔다.²⁸

일반적으로 비닐아세테이트 단량체를 사용하는 유화중합에는 비이온계면활성제, 폴리비닐알코올과 같은 보호콜로이드용 수용성고분자, 개시제, pH조절제 등을 사용하여 열에 의해 개시한 후 라디칼 중합기구를 통해서 중합이 진행되는 것으로 알려져 있다. 유화중합을 통해 얻어진 최종생성물은 유백색 점조액으로 일반적으로 에멀전이라고 부른다. 폴리비닐아세테이트계 에멀전 접착제의 주성분은 비닐아세테이트 단량체이지만 요구되는 용도와 성질에 따라 아크릴계 단량체와 같은 여러 가지 비닐계 단량체와 공중합하여 사용된다. 폴리비닐아세테이트계 에멀전 접착제의 특성은 중합에 참여하는 단량체의 특성에 많은 영향을 받지만 보호콜로이드로 사용되는 폴리비닐알코올의 분자량, 검화도와 계면활성제 종류, 촉매, pH조절제, 가소제 등의 종류와 양에 의해서도 많은 영향을 받는다.

본 연구에서는 유화중합법 중에서 개시제의 종류에 따른 열중합과 산화환원중합을 이용하고 단량체에 대한 개시제의 양을 변화시켜가면서 에멀전 크기가 다른 폴리비닐아세테이트 에멀전 접착제를 합성하여 각 합성물 및 배합물의 입도분포

특성, 열분석기를 이용한 경화체 특성, 적외선분석기를 이용한 정성분석과 그에 따른 접착력과의 상관관계를 만능시험기를 사용하여 측정하였다.

Experimental

사용된 비닐아세테이트 단량체는 inhibitor remover를 사용하여 단량체 내에 포함되어있는 중합 방지제를 제거하였으며, 정제된 단량체들은 라디칼 반응에 영향을 미치는 산소를 제거하기 위해 감압 후 -5°C 하에서 보관하였다. 입자 안정제인 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA)은 중합도 1700의 검화도 88%를 사용하였고, pH 조절제로는 초산나트륨(sodium acetate, SA), 개시제로는 과황산암모늄(ammonium peroxydisulfate, APS), 타르타르산(tartaric acid, TTA)와 과산화수소(hydrogen peroxide)를 사용하였다. 가소제로는 프탈산디부틸(dibutyl phthalate, DBP)을 사용하였으며, 유화제는 polyoxyethylenenonylphenylether (NP-1050, HLB값 = 17.8)를 사용하였으며, 물은 이온교환수를 사용하였다.

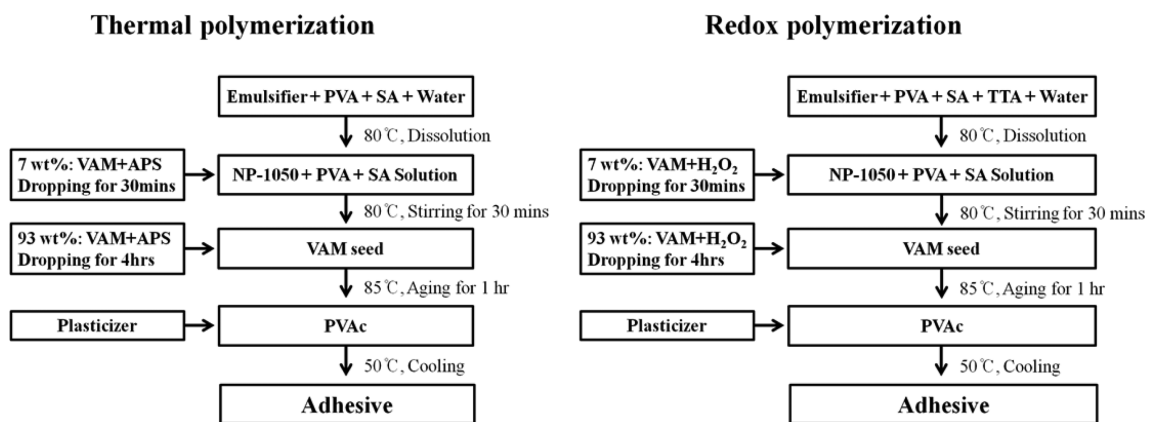
과황산암모늄에 의한 중합은 이온교환수에 유화제(NP-1050), PVA(P-17) 그리고 완충제(SA)를 각각 단량체의 0.3 wt%, 1.0 wt% 그리고 0.3 wt%를 넣고 80°C 에서 혼합 용해하였다. 유화제 및 P-17이 완전히 용해된 후 고분자 seed를 만들기 위해 단량체와 이온교환수에 용해시킨 개시제 과황산암모늄(단량체의 0.1 wt%, 0.3 wt%, 0.6 wt%, 그리고 1.0 wt%) 전체량의 7 wt% 가량을 30분에 걸쳐 반응온도를 80°C 로 유지하며 투입하였다. 투입을 마친 후 30분간 80°C 를 유지한 후 나머지 단량체와 개시제를 4시간에 걸쳐 투입하였다. 미반응 단량체를 제거하기 위해 1시간 동안 85°C 로 승온하여 숙성반응을 거친 후 50°C 이하로 냉각하여 가소제(DBP)을 투입하고 충분히 교반 후 반응을 완료하여 불휘발분 42.0 wt%의 합성물을 합성하였다.

산화환원에 의한 중합은 이온교환수에 유화제(NP-1050), PVA(P-17), 그리고 완충제(SA)는 각각 단량체의 0.3 wt%, 1.0 wt%, 그리고 0.3 wt%, 타르타르산은 단량체의 0.1 wt%, 0.3 wt%, 0.6 wt%, 그리고 1.0 wt%를 80°C 까지 승온하여 용해시켰다. 유화제 및 PVA가 완전히 용해된 후 seed를 만들기 위해 단량체와 이온교환수에 35 wt%로 희석시킨 과산화수소(TTA의 50 wt%)의 7 wt% 가량을 30분에 걸쳐 80°C 를 유지하며 투입하였다. 이후 반응은 과황산암모늄에 의한 중합 방법과 동일하게 진행하였다. 각 실험의 조건과 합성 공정도는 Table 1과 Figure 1에 나타내었다.

각 시료의 접착력을 측정하기 위한 시험편 재료는 KS M3700의 방법에 의해 준비되었으며, Shimatsu사의 UTM (model AG-2000)을 이용하여 압축강도를 측정하였다. 이 때 Crosshead Speed는 50 mm/min의 속도로 상온에서 측정하였으며 시료당 5회를 측정하여 그 평균치를 취하였다. 합성 고

Table 1. Typical Formula Used for the Synthesis of PVAc

Sample Name	Water (g)	VAM (g)	P-17 (g)	NP-1050 (g)	SA (g)	APS (g)	TAA (g)	H ₂ O ₂ (g)
P-1	330	220	22	6.6	6.6	2.2	-	-
P-2	330	220	22	6.6	6.6	6.6	-	-
P-3	330	220	22	6.6	6.6	13.2	-	-
P-4	330	220	22	6.6	6.6	22.0	-	-
P-5	330	220	22	6.6	6.6	-	2.2	1.1
P-6	330	220	22	6.6	6.6	-	6.6	3.3
P-7	330	220	22	6.6	6.6	-	13.2	6.6
P-8	330	220	22	6.6	6.6	-	22.0	11.0

**Figure 1.** Procedure for the synthesis of PVAc using thermal and redox emulsion polymerization.

분자의 점도는 RION viscotester VT-04를 사용하였고, 2번 스피들을 사용하여 25°C에서 3회 측정하여 그 값을 취하였다. 고형분은 KS에서 규정된 방법인 105°C에서 3시간 전기오븐에서 건조한 후 건조 전·후의 값을 측정하여 구하였다. 이때 각 시료의 무게는 2 g으로 하였다. 상변이 거동은 TA Instrument 사의 DSC(Model DSC-2010)를 이용하여 질소기류 하에서 관찰하였다. 측정조건은 각 시료 0.2 g을 2°C/min의 승온속도로 100°C까지 가열하여 합성 및 배합된 시료들의 유리전이온도(T_g)를 측정하였다. 평균입도 및 입도분포를 측정하기 위해 상온(25°C)에서 시료를 물에 분산시킨 후 Malvern 사 light scattering(Model RCS 4700) 기기를 사용하였다.

Results and Discussion

개시제에 따른 폴리비닐아세테이트의 합성을 확인하기 위한 FT-IR 스펙트라를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2(a)는 과황산암모늄을 개시제로 사용한 열 중합법에 의하여 중합된 폴리비닐아세테이트의 스펙트럼으로 3300 cm^{-1} 부근에서 입자 안정제로 사용된 PVA의 -OH에 기인하는 특성 피이크가 관찰되고 있으며, 2960 cm^{-1} 와 2870 cm^{-1} 에서 알킬기의 -CH₃ 신축진동과 1435 cm^{-1} 부근에서 -CH₂- 변각진동이 각각 존재

하고 1740 cm^{-1} 부근에서 폴리비닐아세테이트에서 기인된 -C=O 신축진동을 나타내는 특성 피이크가 관찰되는 것으로 보아 중합이 원만히 진행된 것을 확인할 수 있었으며, Figure 2(b)는 타르타르산과 과산화수소를 개시제로 사용한 산화환원 중합법에 의하여 중합된 폴리비닐아세테이트의 스펙트럼으로 Figure 2(a)에서 나타난 것과 같이 3300 cm^{-1} , 2960 cm^{-1} , 2870 cm^{-1} , 1435 cm^{-1} 과 1740 cm^{-1} 부근에서 특성 피이크가 나타남을 볼 수 있는데 이는 개시제의 변화에 따른 폴리비닐아세테이트의 중합에서 화학적인 결합의 변화는 없는 것을 알 수 있다.

Figure 3은 열중합법에 의해 중합된 폴리비닐아세테이트의 입자의 크기와 입도분포변화를 개시제의 첨가량에 따라 나타낸 그림이다. Figure 3(a)는 개시제인 과황산암모늄을 단량체의 0.1 wt%를 혼합하여 중합된 P-1의 입자크기와 입도분포를 나타낸 그림이며, Figure 3(b), (c) 그리고 (d)는 개시제를 단량체의 0.3, 0.6 그리고 1.0 wt%를 혼합하여 중합된 P-2, P-3 그리고 P-4의 입자크기와 입도분포를 나타낸 그림이다. 그림에서 보면 개시제의 첨가량이 증가할수록 입자의 크기가 작아지며 입도분포는 변화가 거의 없음을 확인할 수 있었다. Figure 4는 산화환원 중합법에 의해 중합된 폴리비닐아세테이트의 입자의 크기와 입도분포변화를 개시제의 첨가량에 따라

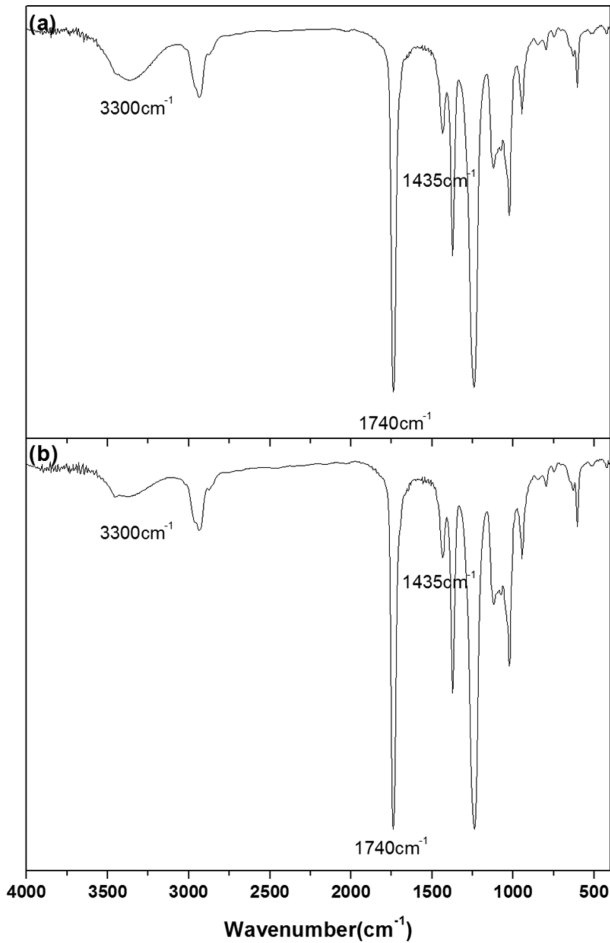


Figure 2. FT-IR spectra of PVAc prepared by (a) thermal polymerization and (b) redox polymerization.

나타낸 그림이다. Figure 4(a)는 주 개시제인 타르타르산을 단량체의 0.1 wt%를 혼합하고 보조 개시제인 이온교환수에 35 wt%로 희석시킨 과산화수소를 주 개시제의 50 wt%를 혼합하여 중합된 P-5의 입자 크기와 입도분포를 나타낸 그림이며, Figure 4(b), (c) 그리고 (d)는 주 개시제를 단량체의 0.3, 0.6 그리고 1.0 wt%를 혼합하고 보조 개시제를 주 개시제의 50 wt%를 혼합하여 중합된 P-6, P-7 그리고 P-8의 입자크기와 입도분포를 나타낸 그림이다. 그림에서 보면 산화환원 중합법에 의해 중합된 폴리비닐아세테이트의 입자의 크기와 입도분포변화 또한 열중합법에 의해 중합된 폴리비닐아세테이트의 입자의 크기와 입도분포와 같이 개시제의 첨가량이 증가할수록 입자의 크기는 작아지나 입도분포는 열 중합법과 같이 변화가 없음을 알 수 있었다. 그러나 개시제의 종류에 따라서는 산화환원 중합법으로 합성된 폴리비닐아세테이트의 입자의 크기가 열 중합법에 의한 합성된 폴리비닐아세테이트의 입자의 크기 보다 크며 입도분포 또한 약간 큰 것으로 확인되었다.

Figure 5는 개시제의 첨가량에 따른 열적변화를 알아보고자

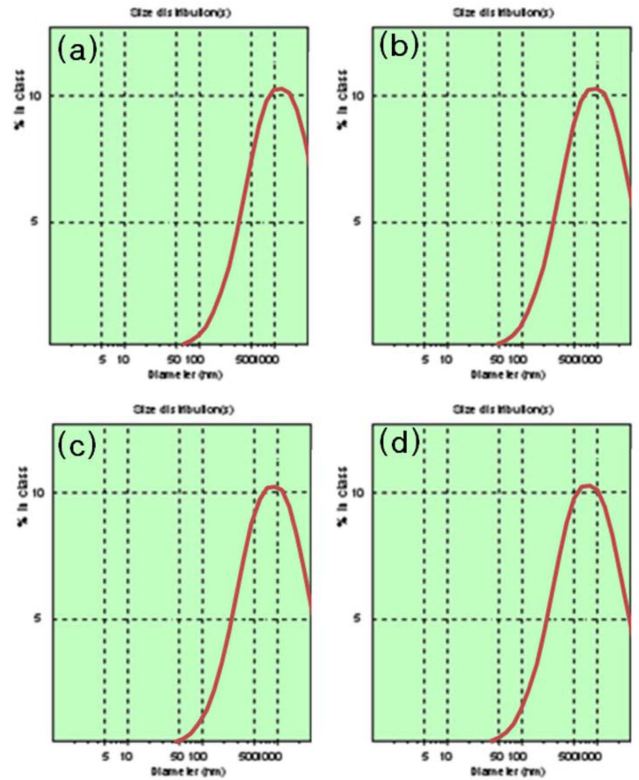


Figure 3. Size distributions of PVAc emulsion (a) P-1, (b) P-2, (c) P-3, and (d) P-4.

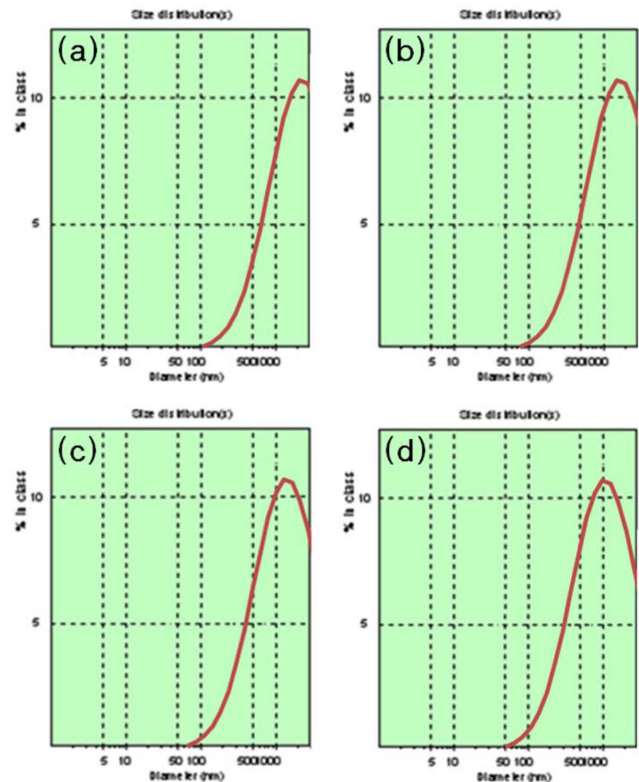


Figure 4. Size distributions of PVAc emulsion (a) P-5, (b) P-6, (c) P-7 and (d) P-8.

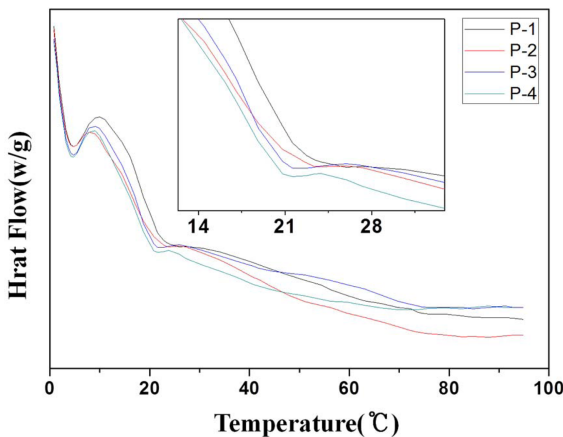


Figure 5. DSC thermograms of P-1, P-2, P-3, and P-4.

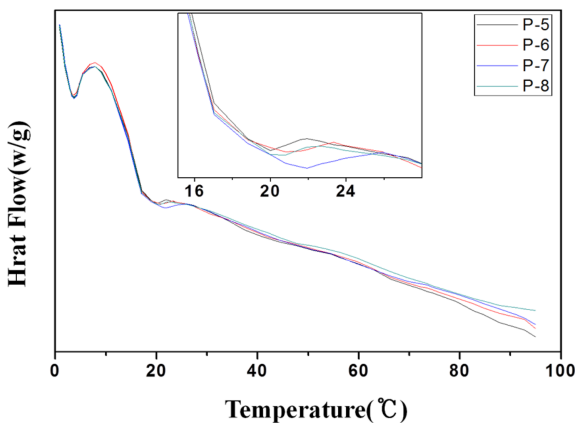


Figure 6. DSC thermograms of P-5, P-6, P-7, and P-8.

열중합법에 의하여 중합된 폴리비닐아세테이트 P-1, P-2, P-3 그리고 P-4의 열적거동을 DSC를 이용하여 측정된 결과를 나타낸 것으로 P-1은 유리전이온도(T_g)가 약 25.9°C이며, P-2는 23.4°C, P-3는 21.5°C 그리고 P-4는 21.0°C로 측정되었다. 이러한 결과로 열중합법에 의하여 합성된 고분자의 T_g 는 개시제의 함량이 증가하면 T_g 가 낮아짐을 알 수 있다. 그리고 Figure 6은 산화환원 중합법으로 합성된 폴리비닐아세테이트 P-5, P-6, P-7 그리고 P-8의 열적거동을 측정된 결과로서 P-5는 T_g 가 약 19.9°C이며, P-6는 20.7°C, P-7는 21.5°C 그리고 P-8는 20.5°C로 측정되었다. 이러한 결과로 산화환원 중합법에 의하여 합성된 고분자의 T_g 는 개시제의 함량에 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다. 그러나 개시제의 종류에 따른 변화에서는 열중합법에 의해 생성된 고분자의 T_g 가 산화환원 중합법으로 합성된 고분자의 T_g 보다 약 4~5°C 높음을 관찰하였다. 한편 동일 중합법 내에서 개시제의 양이 적은 것이 T_g 가 높게 나타나는 것으로 보아 일반적인 유화중합에서 개시제가 중합도에 미치는 영향이 일반적인 용액중합법과 유사한 현상을 나타내는 것을 알 수 있었다. DSC를 이용한 T_g 측정결과 열 중합으로 합성한 시료가 산화환원 중합법으로 합성한 시

Table 2. Physical Properties of Synthesized PVAc

Sample Name	Solid Content (%)	Viscosity at 25°C (cps, Rion VT-04)	T _g (°C)	Adhesive strength (kgf/cm ²)
P-1	41.95	24,500	25.9	186.43
P-2	41.98	23,500	23.4	191.91
P-3	41.90	23,600	21.5	207.35
P-4	41.99	23,700	21.0	218.22
P-5	42.01	23,700	19.9	195.43
P-6	41.95	24,200	20.7	198.42
P-7	41.93	24,100	21.5	209.84
P-8	41.98	23,800	20.5	211.48

료 보다 T_g 가 다소 높게 형성되는 것을 확인할 수 있었는데 이는 라디칼 생성속도가 산화환원 중합법으로 중합하는 것이 열 중합법으로 중합하는 것보다 빠르기 때문에 상대적으로 평균분자량이 작게 형성되기 때문에 나타나는 현상이라고 생각된다. 개시제의 첨가량에 따른 차이에서 나타나는 T_g 값의 차이는 일반적인 중합도 산출방법에서 크게 벗어나지 않는 것을 확인할 수 있었다.

폴리비닐아세테이트 에멀전의 개시제 종류 및 첨가량에 따른 변화를 알아보고자 열중합법에 의하여 중합된 폴리비닐아세테이트 P-1, P-2, P-3 그리고 P-4, 산화환원 중합법으로 중합된 폴리비닐아세테이트 P-5, P-6, P-7 그리고 P-8의 고형분 및 점도 그리고 시료 별 접착력을 Table 2에 나타내었다. 각 시료의 만능시험기(UTM)에 의한 접착력을 Figure 7에 나타내었으며, 그 접착력 실험결과를 보면 각개시제의 함량이 증가할 수록 접착력은 큰 값을 나타내며 개시제의 종류에서는 산화환원 중합법으로 합성된 폴리비닐아세테이트의 접착력 값이 열중합법으로 합성한 것 보다 조금 큰 값을 나타내고 있다. 이러한 결과는 개시제를 소량 사용할 경우 분자량이 증가하여 동일한 조건에서 보다 우수한 접착력을 나타낼 것이라는 예상을 벗어나는 것이었다. 이러한 현상은 분자량이 클수록 단위시간에 계면을 통과하는 사슬의 수가 적어 이것이 투과 깊이에 영향을 주어 접착력이 작아진다고 하는 확산이론식과 일치하는 결과를 나타내고 있다고 생각되며 접착에서 접착력이라는 것이 어떤 하나의 인자로 결정되지 않는다는 것

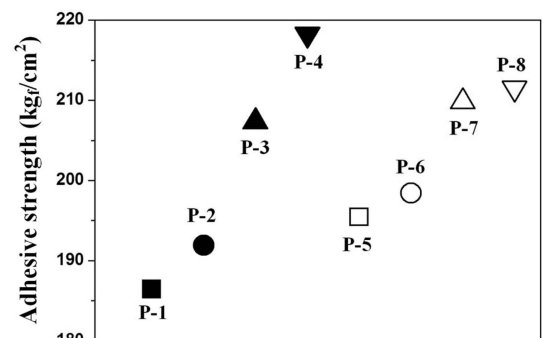


Figure 7. Adhesion strength of PVAc adhesives.

을 확인할 수 있는 현상이라고 생각한다.

합성물의 점도 특성은 일정한 경향을 나타내고 있지 않는데 이러한 특성들은 PVAc계 에멀전 외에 다른 에멀전에서도 많이 보여지는 일반적인 현상이다.

Conclusion

열 중합법과 산화환원 중합법 각각에서 개시제의 함량 변화에 따른 여러 가지 분석과 접착력을 측정한 결과 산화환원 중합법이 열 중합법 보다 반응속도가 빨라 상대적으로 낮은 중합도의 중합체가 얻어지며, 입자크기가 열 중합법에 비해 작게 형성되고 접착력도 다소 우수한 결과를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한 입자크기가 작은 것이 다소 접착력이 높게 측정되었는데 이러한 현상은 입자크기가 작을수록 피착재와 접촉하는 표면적이 넓어져서 최종적인 접착강도에 영향을 주는 것으로 생각된다.

입자분포가 넓을수록 접착력이 크게 나타나는데 이것은 작은 입자들에 의하여 큰 입자들 사이의 공극이 줄어들면서 피착재와의 접촉면적이 늘어나고 일정량이 확산되어 표면에 보다 입도가 큰 것들이 남아있어서 접착력이 증가하는 현상을 나타낸다. 다공질의 피착재에서 접착제와 피착재가 접촉한 후에 일정한 확산이 발생되어 접착력에 영향을 주기 때문에 그 확산에 유리한 입자분포를 갖는 것이 중요하다.

References

1. J. W. McBain and D. G. Hopkins, "On adhesives and adhesive action", *J. Phys. Chem.*, **29**, 88 (1925).
2. P. J. Hine, S. El Muddarris, and D. E. Packham, "Surface pre-treatment of zinc and its adhesion to epoxy resins", *J. Adhesi.*, **17**, 207 (1984).
3. A. N. Gent and J. Schultz, "Effect of wetting liquids on the strength of adhesion of viscoelastic material", *J. Adhes.*, **3**, 281 (1972).
4. N. H. Ladizesky and I. M. Ward, "A study of the adhesion of drawn polyethylene fibre/polymeric resin systems", *J. Mater. Sci.*, **18**, 533(1983)
5. M. Nardin and I. M. Ward, "Influence of surface treatment on adhesion of polyethylene fibres", *Mater. Sci. Technol.*, **3**, 814 (1987).
6. N. H. Ladizesky and I. M. Ward, "The adhesion behaviour of high modulus polyethylene fibres following plasma and chemical treatment", *J. Mater. Sci.*, **24**, 3763 (1989).
7. L. H. Sharpe and H. Schonhorn, "Surface tension of molten polypropylene", *Chem. Eng. News*, **15**, 67 (1963).
8. F. M. Fowkes, "Attractive forces at interfaces", *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 40 (1964).
9. F. M. Fowakes and M. A. Mostafa, "Acid-base interactions in polymer adsorption", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **17**, 3 (1978).
10. S. S. Voyutskii, *Autohesion and Adhesion of High Polymers*, Wiley-Interscience, New York (1963).
11. R. M. Vasenin and A. Ye. Chalykh, "Diffusion and viscosity in polymer-solvent systems", *Polym. Sci. U.S.S.R.*, **8**, 2311 (1966).
12. A. Pizzi and K. L. Mittal, *Handbook of Adhesive Technology*, Marcel Dekker Inc., New York (2003).
13. J. M. Blakely, *Surface Physics of Materials: Materials Science and Technology*, Academic Press, London (1975).
14. A. J. Kinloch, *Adhesion and Adhesives Science and Technology*, Springer Science & Business Media, Netherlands (1987).
15. L. H. Lee, *Fundamentals of Adhesion*, Springer Science & Business Media, New York (1991).
16. J. J. Bikerman, *The Science of Adhesive Joints*, Academic Press, New York (1968).
17. A. T. Hubbard, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Marcel Dekker Inc., New York (2002).
18. S. Shin and M. S. El-Aasser, "Preparation and morphological characterization of microscopic composite particles", *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **29**, 857 (1991).
19. W. D. Harkins, "A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization", *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1428 (1947).
20. W. V. Smith and R. H. Ewart, "Kinetics of Emulsion Polymerization", *J. Chem. Phys.*, **16**, 592 (1948).
21. R. M. Fitch, M. B. Preosil, and K. J. Sprick, "The mechanism of particle formation in polymer hydrosols. I. kinetics of aqueous polymerization of methyl methacrylate", *J. Polym. Sci.*, **27**, 95 (1969).
22. F. K. Hansen and J. Ugelstad, "Particle nucleation in emulsion polymerization. I. A theory for homogeneous nucleation", *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **16**, 1953 (1978).
23. C. P. Roe, "Surface chemistry aspects of emulsion polymerization", *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 20 (1968).
24. F. K. Hansen and J. Ugelstad, "The effect of desorption in micellar particle nucleation in emulsion polymerization", *Makromol. Chem.*, **180**, 2423 (1979).
25. R. L. Zollar, "Kinetics of the emulsion polymerization of vinyl acetate", *J. Appl. Polym. Sci.*, **24**, 1353 (1979).
26. M. M. Rieger and L. D. Rhein, *Surfactants in Cosmetics*, Marcel Dekker Inc., New York (1985).
27. A. Datyner, *Surfactants in Textile Processing*, Marcel Dekker Inc., New York (1983).
28. D. Zou, V. Derlich, K. Gandhi, M. Park, L. Sun, D. Kriz, Y. D. Lee, G. Kim, J. J. Aklonis, and R. Salovey, "Model filled polymers. I. Synthesis of crosslinked monodisperse polystyrene beads", *J. Polym. Sci.: Polym. Chem.*, **28**, 1909 (1990).