

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

서 원 동  
전북산업대학교 공업화학과  
(1998년 5월 7일 접수)

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

Won Dong Suh

Dept. of Chemical Tech, Chonbuk Sanup University, Kunsan

(Received May 7, 1998)

**요 약 :** 폴리초산비닐 에멀전 수지에 SBR 라텍스, 폴리우레탄 라텍스, 에폭시 라텍스를 각각 혼합하여 물리적 특성 및 기계적 특성을 조사하였다. 에폭시 수지의 상용성은 양호하였으며 건조도막은 투명하였다. 폴리우레탄과 SBR은 높은 점도를 나타내었으며 건조도막은 불투명하였다. SBR과 폴리우레탄 수지에서 경도의 증가는 물의 증발속도에 의존하였지만 에폭시 수지에서는 가교밀도의 증가에 의존하였다. 에폭시 수지는 매우 뛰어난 내수성을 나타내었다. SBR은 높은 굴곡강도와 충격강도를 나타내었다. 폴리초산비닐에 라텍스를 10% 이내로 혼합하였을 때에는 연성파괴를 나타내었고 20% 이상 혼합하였을 때에는 취성파괴를 나타내었다.

**ABSTRACT :** SBR latex, polyurethane latex and epoxy latex were separately mixed with polyvinyl acetate emulsion. The various physical properties were examined for the mixtures. Epoxy mixtures gave a transparent film. Both polyurethane and SBR mixtures showed opaque film with high viscosity. In SBR and polyurethane increase in hardness was dependent on the evaporation rate of water, but in epoxy it was depended on the degrees of crosslink. Epoxy's showed excellent water-resistance. SBR showed a good flexural strength and impact strength. When vinyl acetate emulsion was mixed with less than 10% latex paper tube showed the ductile fracture, but over latex content 20%, it showed the brittle fracture.

**Keywords :** Polyvinyl Acetate, Blends, Elastomer

#### I. 서 론

지관(紙管, paper tube)<sup>1~2</sup>은 주로 롤(roll)상으로

감겨지는 접착테이프, 신문용지, 화장지 등의 지지골대(bobbin)로 사용되고 있다. 지관은 보통 재생지나 크라프트지 등을 유성이나 수성 에멀전 접착제로 적층

시켜 제조하고 있다. 접착제로는 수성 에멀전 접착제를 많이 사용하고 있다. 제조비용, 작업성, 제품가격 등을 고려해 볼 때 수성 에멀전 접착제가 적당하기 때문이다. 수성 에멀전 접착제는 희석제가 물이기때문에 작업시 점도를 조절하거나 오염물을 제거하는데 편리하며 작업장내의 공기를 오염시키지 않아 대기오염을 방지할 수 있다. 수성 에멀전 접착제로는 접착력이 좋은 폴리초산비닐(polyvinyl acetate)계<sup>3~6</sup> 접착제를 주로 사용하고 있다. 초산비닐 에멀전 수지는 계면활성제법으로 제조하거나 폴리비닐알코올을 보호콜로이드로 하는 콜로이드법으로 제조한다.<sup>7</sup>

보통 지관을 완성품으로 만들었을 때 접착제는 지관의 강도를 유지하는데 중요한 역할을 한다. 그래서 지관업체에서는 접착제가 좀 더 우수한 내수성, 내굴곡성, 내압축성을 갖기를 희망하고 있다. 최근에 발표되고 있는 지관의 제조공정에 관한 기술로는 열경화성 수지 함침법,<sup>8</sup> 지관의 표면열처리 장치의 개발,<sup>9</sup> 수지 강화 지관의 제조법<sup>10</sup> 등이 있다. 접착제에 관한 연구로는 저중합도 폴리초산비닐 및 저중합도 폴리비닐알코올의 연속적 제법,<sup>11</sup> 에틸렌-아크릴산 에틸 공중합체 및 에틸렌 초산비닐 염화비닐 3원 공중합체의 합성<sup>12</sup> 등이 있다. 그러나 초산비닐계 접착제는 내수성이 좋지 않아 지관이 물속에 들어갔을때 쉽게 풀어지고 강도가 약해지는 것이 큰 단점으로 되어 있다. 이러한 점을 보완하기 위해서는 유성 에폭시 수지<sup>13</sup>와 같은 열경화성 수지를 사용할 수 있지만 용제 휘발로 인하여 작업성이 나쁘고, 또한 사용하고 남은 수지를 재사용하거나 폐지관을 재활용해야 하는 차원에서 볼 때 적절하지 못하다.

그러한 이유로 본 연구에서는 기계적 성질과 내수성 및 자원 재활용성이 높은 폴리우레탄 라텍스,<sup>14~15</sup> 에폭시 라텍스,<sup>16</sup> SBR 라텍스<sup>17~19</sup> 등을 초산비닐 에멀전 수지에 혼합하여 혼합 물성, 기계적 물성, 열특성 등을 시험하였다.

## II. 실험

### 1. 시약 및 재료

초산비닐 에멀전 수지는 대성산업(주)의 EP-2520(고형분 함량 25%, pH 3~4)을 사용하였다. 이것은 초산비닐모노머에 폴리비닐알코올(PVA)을 보호콜로이드로 하여 에멀전 중합시킨 것이다. 폴리우레탄 라텍스는 Union 화성(주)의 D-100(고형분 함량 37%, pH 11)을 사용하였다. 이것은 툴루렌다이소시아네이트(TDI)에 폴리올을 반응시켜 유화제로 분산시킨 것이다. 에폭시 라텍스는 국도화학(주)의 Epotohto KEM-25-30(고형분 함량 21%, pH 7.4)을 사용하였다. 에폭시 수지의 경화제로는 국도화학(주)의 H-4148-3B 폴리아미드 라텍스를 사용하였다. SBR은 금호석유화학(주)의 Kosyn KSL-202(고형분 함량 49%, pH 7.9)를 사용하였다. 적층판 제조용 종이는 영풍(주)의 CB-BA 400 지관용지(평량 400g/m<sup>2</sup>)를 사용하였다.

### 2. 혼합

초산비닐 에멀전 수지에 폴리우레탄 라텍스, 에폭시 라텍스, SBR 라텍스 등을 함량별로 각각 혼합하였다. 이때 에폭시 라텍스는 에폭시 수지(주제)와 경화제를 50 : 50(질량비)로 혼합한 것을 사용하였다.

### 3. 물성시험

#### 3.1 건조시간

초산비닐 에멀전에 3종의 라텍스를 첨가하여 유리판위에 150 $\mu$ m의 도막을 형성하고 자연건조시키면서 손끝으로 눌러보았을 때 묻어나지 않는 지속건조시간을 측정하였다.

#### 3.2 접착력

혼합액을 사용하여 유리판위에 150 $\mu$ m의 도막을 형성하고 48시간 동안 자연건조시킨 다음 문구용 칼로 1mm간격으로 가로와 세로로 금을 그어 100칸을 형성한 다음 그 위에 셀로판테이프를 밀착시킨 후

45°로 잡아당겨 떨어지지 않는 도막의 수를 측정하였다.(cross-cut법)

### 3.3 경도

혼합액을 사용하여 유리판위에 150 $\mu$ m의 도막을 형성하고 48시간 동안 자연건조시킨 다음 4B~2H의 연필로 도막위에 차례로 힘을 주어 선을 그은 다음 지우개로 지워 흔적이 남지 않는 연필심의 경도를 합격 정도값으로 채택하였다.

### 3.4 내수성

혼합액을 사용하여 유리판위에 150 $\mu$ m의 도막을 형성하고 48시간 동안 자연건조시킨 다음 10°C 물속에 침지시킨 후 도막이 유리판으로부터 분리되는 시간을 측정하였다.

### 3.5 굴곡강도

영풍(주)의 CB-BA 400 지관용지를 가로 10cm 세로 20cm의 크기로 자른 다음 종이에 접착제를 도포해가며 5장을 적층하고 상온에서 1일 건조시키고 80°C 건조로에서 24시간 건조시킨 다음 ASTM D 790에 따라 시험편을 제조하고 만능시험기(Instron, Capacity 5ton)를 사용하여 측정하였다. 시험편 지지대의 간격은 50mm로 하였고 cross head speed는 2mm/min로 측정하였다.

### 3.6 충격강도

영풍(주)의 CB-BA 400 지관용지를 가로 10cm 세로 20cm의 크기로 자르고 종이에 접착제를 도포해가며 5장을 적층시켜 상온에서 1일 건조시키고 80°C 건조로에서 24시간 건조시킨 다음 ASTM D 256에 따라 시험편을 제조하여 Charpy 충격시험기(Yasuda Seiki)로 시험하였다.

### 3.7 열분석

수지액을 60°C에서 72시간 동안 건조시켜 수분을 완전히 제거한 다음 DSC(differential scanning calorimetry) Dupont 9900으로 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 건조시간

Fig. 1은 첨가제의 함량별에 따라 나타나는 지촉건조시간을 시험한 것이다. 건조시간은 2~4시간을 나타내었으며 폴리우레탄 라텍스 첨가물이 가장 빠르고 다음이 SBR 첨가물이며 에폭시 라텍스 첨가물이 가장 느리게 나타났다. 폴리우레탄 첨가물이 빠른 건조시간을 나타낸 것은 폴리우레탄 라텍스가 에폭시나 SBR에 비하여 저분자이고 직선구조이며 극성이 크기 때문이다. 그리고 첨가물의 함량이 많아질수록 긴 건조시간을 나타내었는데 이것은 용해도 파라미터가 다른 이종의 고분자가 혼합됨에 따라 상이 불균일해지며 분자구조의 일그러짐(distortion)이 일어나 건조시 탈수가 나빠지기 때문이다. 그러한 이유로 SBR을 첨가한 것은 도막표면에 다량의 기포가 발생하였다. 폴리우레탄이나 SBR을 50% 이상 혼합한 것은 빙햄소성 유체(Bingham plastic fluid)<sup>20</sup>의 특성을 나타내어 점도가 높고 유동성이 나빠서 성형이 불가능했으며 상

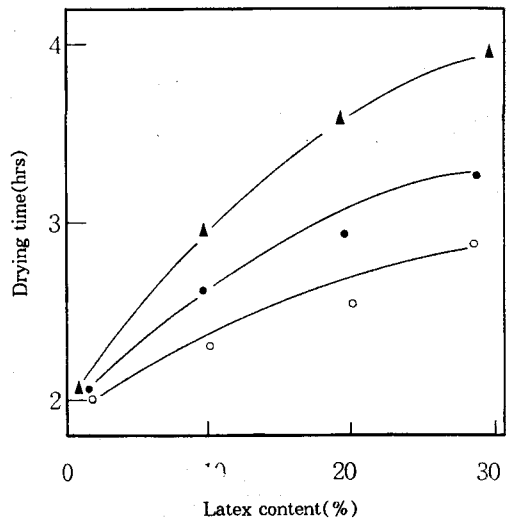


Fig. 1. Drying time vs. latex content of the polyvinyl acetate emulsion mixed with SBR latex, polyurethane latex and epoxy latex : (●) SBR; (○)polyurethane; (▲)epoxy.

분리가 일어나고 도막표면에는 좁쌀크기의 불용해성 고형물(gel particle)이 형성되었다. 건조도막의 투명도는 폴리우레탄>초산비닐 에멀전>에폭시>SBR의 순서였는데 SBR을 혼합한 것은 특히 불투명하였다. 이것으로 보아 SBR이 초산비닐 에멀전과의 상용성이 특히 나쁘다는 것을 알 수 있었다. 초산비닐 에멀전에 에폭시 라텍스를 30%, 45% 혼합한 것은 도막형성 후 9시간 경과시 지축건조가 완료되었지만 60%, 70% 혼합한 것은 표면에 점성(tack)이 남아 있었다. 점도로 볼 때 작업하기에 좋은 에폭시 수지의 한계 첨가량은 50%였다.

2. 접착력

Fig. 2는 초산비닐 에멀전, SBR 라텍스, 우레탄 라텍스, 에폭시 라텍스 원액의 접착력을 건조시간별로 측정 한 것이다. 접착력은 2시간 경과한 후부터 측정

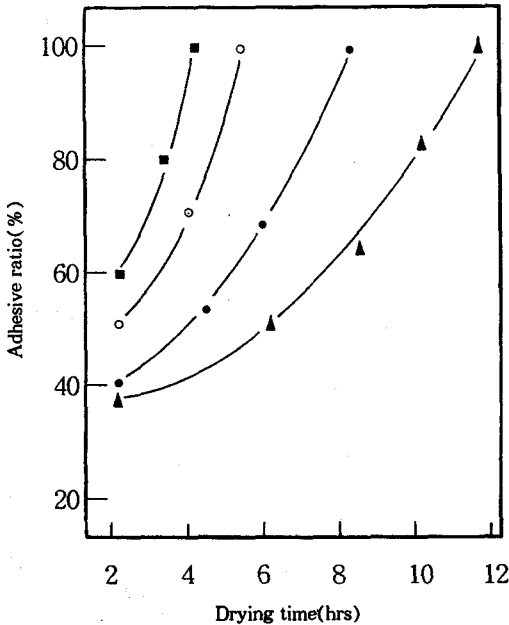


Fig. 2. Adhesive ratio vs. drying times of SBR latex, polyurethane latex, epoxy latex and polyvinyl acetate : (●)SBR; (○)polyurethane; (▲)epoxy; (■)polyvinyl acetate. Test method : cross-cut.

이 가능했으며 시간이 경과함에 따라 점차 높은 값을 나타내었고 초산비닐>우레탄>SBR>에폭시의 순으로 접착력 상승이 빠르게 나타났다. 수성에멀전 수지는 수분이 증발되면서 도막이 유리판에 밀착되었을 때 접착력이 발휘되기 시작하였다. 첨가제 원액들은 적어도 12시간 이내에 모두 지축건조되었는데 건조도막은 모두 투명하였으며 건조된 SBR의 표면에는 접착된 바닥면과 상층부의 수축률 차이로 인하여 주름이 생겼다. 건조된 도막의 평활도는 초산비닐>에폭시>SBR>우레탄의 순서였는데 SBR은 특히 표면요철이 심하였고 도막형성시 다량의 기포가 발생하였으며 경화제와 함께 혼합한 에폭시 수지도 기포가 생성되었다.

Fig. 3은 첨가제 함량별에 따른 접착력을 나타낸 것이다. SBR>우레탄>에폭시의 순으로 접착력이 우수하였다. SBR이나 우레탄 라텍스를 20% 이상 혼합했을 때는 접착력이 거의 100%에 근접하였다. 에폭시 라텍스를 혼합한 경우에는 첨가제 함량 10%나 20%에서는 접착력이 크게 향상되지 못하였으나

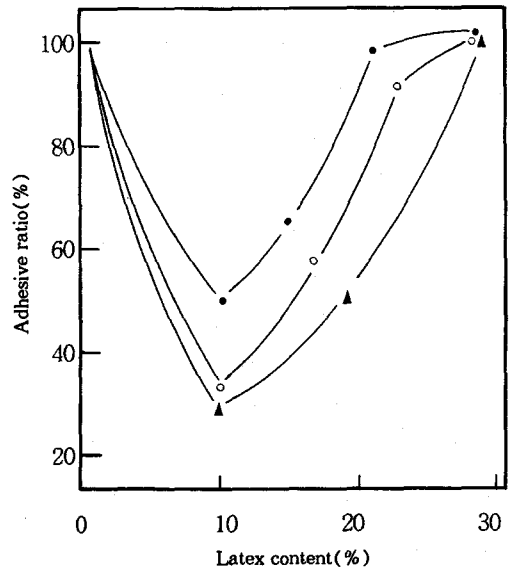


Fig. 3. Adhesive ratio vs. latex content of the polyvinyl acetate emulsion mixed with SBR latex, polyurethane latex and epoxy latex : (●)SBR; (○)polyurethane; (▲)epoxy.

30% 혼합시에는 우수한 접착력을 나타내었다. 에폭시 라텍스를 30%, 40% 혼합한 것은 혼합시 다량의 기포가 발생하였으며 도막에도 약간의 기포가 남아있었다. 형성된 도막을 육안으로 자세히 살폈을 때 혼합물은 일부 상분리를 일으켰는데 이것은 혼합 평형에 도달하기 위해 분산물이 자리이동(relocation)을 했기 때문이다. 이와 같이 자리이동하여 응집을 일으키는 데에는 zeta potential, 반데르발스의 힘, 중력장 등이 영향을 미치는 것으로 되어 있다.<sup>7</sup>

Fig. 4은 초산비닐 에멀전에 3종의 첨가제를 각각 20% 혼합하여 시간경과에 따라 접착율을 조사한 것이다. 같은 시간에 SBR이나 우레탄은 빠른 건조를 보였으며 접착력도 이에 일치하여 빠른 상승을 보여주었다. 이것은 SBR이나 우레탄이 수분이 건조되면 곧바로 건조도막이 남기 때문이다. 그러한 이유로 폴리우레탄 라텍스나 SBR 라텍스를 담은 용기를 40℃

건조조에 넣었을 경우에는 2시간 이내에 표면에 피막(scum)이 형성되었다. 에폭시 수지나 경화제인 폴리아미드 수지는 라텍스상으로 되어 있기 때문에 수분이 다 증발되었을 때 경화반응이 일어나기 시작하므로 다른 것들에 비하여 늦은 건조와 느린 접착력 상승을 나타내었다.<sup>21</sup>

### 3. 경 도

Fig. 5는 유리판위에 첨가제 원액의 도막을 형성하고 경도를 시간경과에 따라 측정한 것이다. 우레탄 라텍스 첨가물이나 에폭시 라텍스 첨가물은 완만한 경도 증가를 보였지만 초산비닐 에멀전은 건조 4시간 이내에 최고 경도에 도달하였다. 에폭시 라텍스는 12시간 경과 후에 도막에 점성이 남아 있었다. SBR은 낮은 경도값인 연필경도 B를 나타내었으며 건조 후에도 표면에 점성(tack)을 남겼고 도막은 고무탄성을 나타내

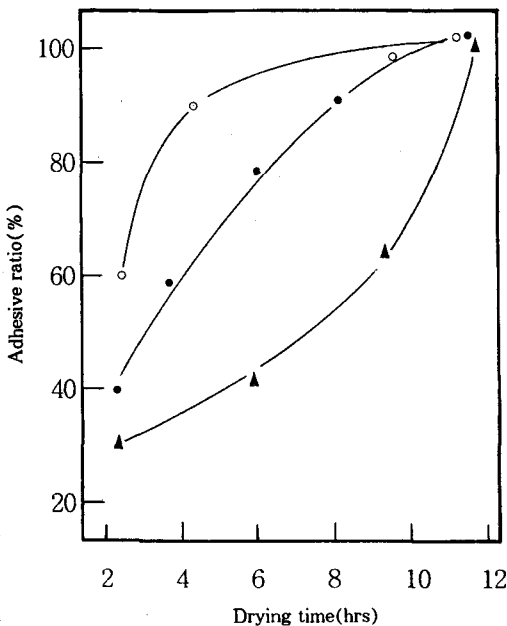


Fig. 4. Adhesive ratio vs. drying time of the polyvinyl acetate emulsion mixed with SBR latex, polyurethane latex and epoxy latex : (●) SBR; (○)polyurethane; (▲)epoxy. Latex content 20%.

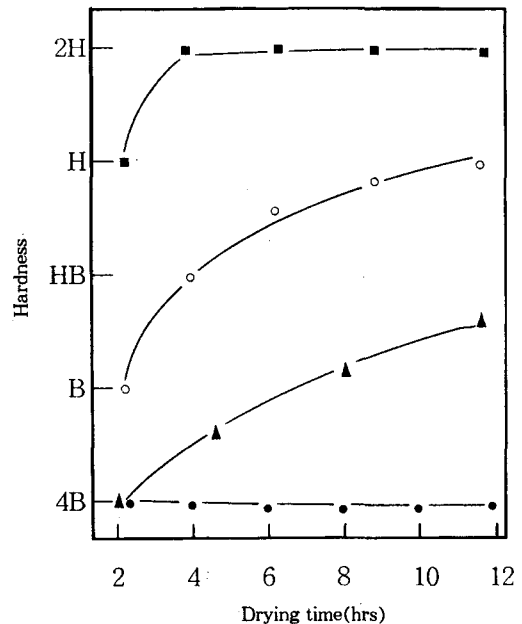


Fig. 5. Hardness vs. drying time of SBR latex, polyurethane latex, epoxy latex and polyvinyl acetate : (●)SBR; (○)polyurethane; (▲)epoxy; (■)polyvinyl acetate. Test method : pencil hardness.

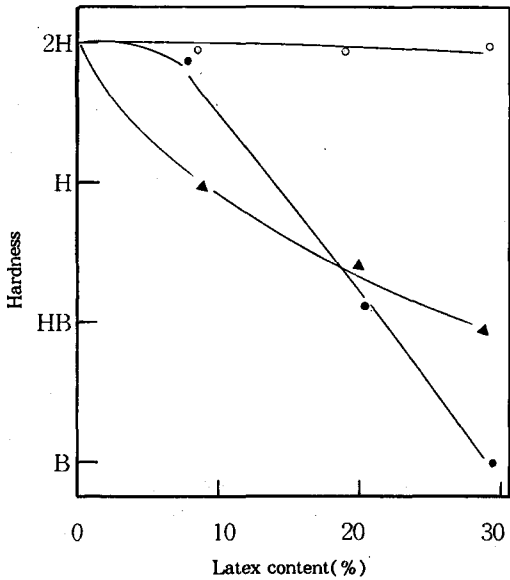


Fig. 6. Hardness vs. latex content of the polyvinyl acetate emulsion mixed with SBR latex, polyurethane latex and epoxy latex : (●) SBR; (○)polyurethane; (▲)epoxy. Test method:pencil hardness.

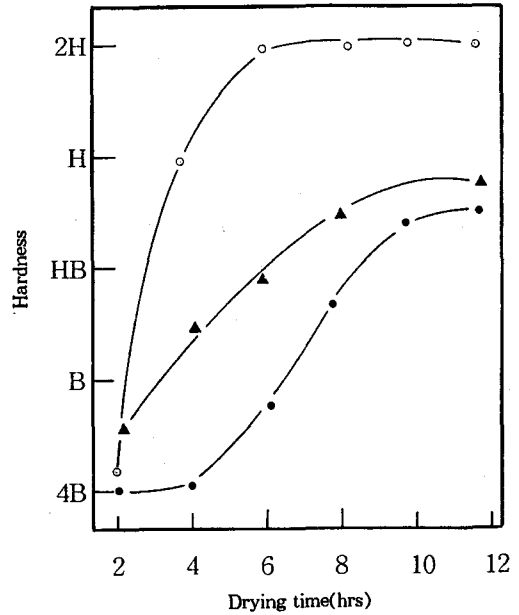


Fig. 7. Hardness vs. drying times of the polyvinyl acetate emulsion mixed with SBR latex, polyurethane latex and epoxy latex : (●) SBR; (○)polyurethane; (▲)epoxy. Test method:pencil hardness.

었고 표면에는 수축으로 인하여 많은 주름이 생겼다.

Fig. 6은 첨가제 함량에 따른 경도를 나타낸 것이다. 우레탄 라텍스의 첨가량을 증가시켜도 같은 정도 값인 2H를 나타내었고 SBR과 에폭시는 함량이 증가됨에 따라 점차 낮은 정도값을 나타내었다. 30%에서 특히 낮은 정도값을 나타낸 것은 SBR이나 폴리우레탄이 연질의 탄성체이기 때문이다. 에폭시 라텍스에 폴리아마이드 경화제를 첨가하지 않고 초산비닐 에멀전에 30%로 혼합한 것도 지축건조가 이루어졌다. 이것은 에폭시 사슬이 경질을 떠는 초산비닐 분자들 사이로 고루 분산되었기 때문이며 또한 장기적으로는 에폭시기가 초산비닐의 아세틸기나 수산기 등과 반응을 했기 때문이다.

Fig. 7은 건조시간별에 따른 경도를 나타낸 것이다. 경도는 시간이 경과함에 따라 점차 높아졌다. 그 크기는 우레탄>에폭시>SBR의 순서였다. 우레탄은 6시간 후에, 에폭시와 SBR은 10시간 후에 각각 최고 경

도를 나타내었다. 우레탄과 SBR은 비반응성이므로 수분의 증발속도가 경도증가에 직접적으로 영향을 미쳤다. 저분자의 선상구조인 우레탄 혼합물은 빠른 수분증발로 인하여 짧은 시간내에 최고 정도에 도달하였다. SBR이 낮은 정도를 나타낸 것은 SBR의 분자체인이 구부러진 탄성체이기 때문이며, 경도증가가 늦은 것은 SBR이 초산비닐과 상용성이 나쁘고 또한 분자가 말려있어 수분 증발이 늦기 때문이다. 에폭시라텍스가 낮은 값을 나타낸 것은 에폭시 라텍스가 경화제인 폴리아마이드 라텍스와 반응하는 것 외에 초산비닐과도 일부 반응하므로 결국 미반응 아마이드가 가소제 역할을 하여 가교 밀도를 떨어뜨리기 때문인 것으로 풀이된다.<sup>21</sup>

#### 4. 내수성

Fig. 8은 첨가제 함량별에 따른 내수접착력을 나타낸 것이다. 혼합액의 내수성은 에폭시>SBR>폴리우

레탄의 순서로 양호하였다. 대체로 초산비닐수지의 내수성은 극히 불량하였고 우레탄과 SBR을 혼합한 것도 혼합량에 관계없이 40분 이내에 모두 물에 팽윤되어 유리판으로부터 분리되었다. 초산비닐의 내수성이 좋지 않은 이유는 첫째로는 초산비닐 접착제의 원료 성분이 비닐아세테이트(VAc) 17~18%, 폴리비닐알콜(PVA) 6~7%, 아크릴산(AA) 30%, 물 75%로서 물에 약한 폴리비닐알콜을 많이 포함하고 있기 때문이다. 둘째로는 물에 침지시 에스테르 결합이 가수분해되면서 아세트산이 떨어져 나옴에 물에 용해성이 좋은 약한 폴리비닐알콜로 변환되기 때문이다.<sup>22</sup> SBR을 혼합한 것은 물에 넣자마자 곧 백탁이 일어났으며 폴리우레탄을 혼합한 것은 침지 20분만에 백탁이 일어났고 도막이 유리판으로부터 분리되었다. 초산비닐은 순식간에 팽윤이 일어나면서 유리판으로부터 도막이 분리되어 도막을 손으로 문질렀을 때 에멀전이 하얗게 묻어 나왔다. 에폭시 수지를 40% 혼합했을 경우에는 72시간 경과 후에도 도막은 분리되지 않았으며 에멀전 입자도 용출되어 나오지 않았다. 반면에 SBR이나 우레탄 첨가물은 표면에 수포가 발생하면서 분해

분리되었다.

5. 굴곡특성

Fig. 9는 첨가제 함량에 따른 굴곡강도를 나타낸 것이다. 굴곡강도는 SBR>에폭시>우레탄의 순서로 우수하였다. SBR은 15% 이상에서 우레탄과 에폭시 라텍스는 20%에서 초산비닐 에멀전보다 높은 굴곡강도를 나타내었다. 첨가제만으로 종이를 접착시켜 시험편을 만들었을 때에는 SBR 라텍스는 100Kg/cm<sup>2</sup>, 우레탄 라텍스는 220Kg/cm<sup>2</sup>, 에폭시 라텍스는 219Kg/cm<sup>2</sup>로서 초산비닐에멀전 333Kg/cm<sup>2</sup>보다 낮은 값을 나타내었다. 시험시 변형의 형태는 대체적으로 수직변형 10mm까지는 탄성변형을 나타내다가 수직변형 20mm 근처에서 항복점을 나타내었으며 그 이후에는 일정하중하에서 변형이 지속되다가 파괴점을 나타내었다. 파괴될 때에는 먼저 접착제층과 종이층이 떨어지면서 바리가 일어났고, 이후 종이층이 갈라지는 절단 파괴가 일어났다. 하지만 파괴 종료시에도 종이층의 2/3에 해당하는 바깥쪽만 끊어졌고 1/3

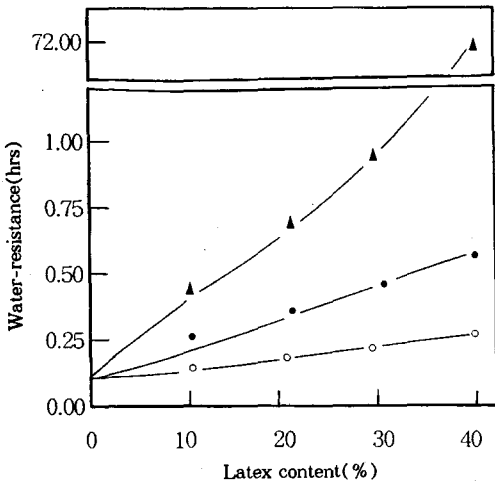


Fig. 8. Water-resistance vs. latex content of the polyvinyl acetate emulsion mixed with SBR latex, polyurethane latex and epoxy latex : (●)SBR; (○)polyurethane; (▲)epoxy.

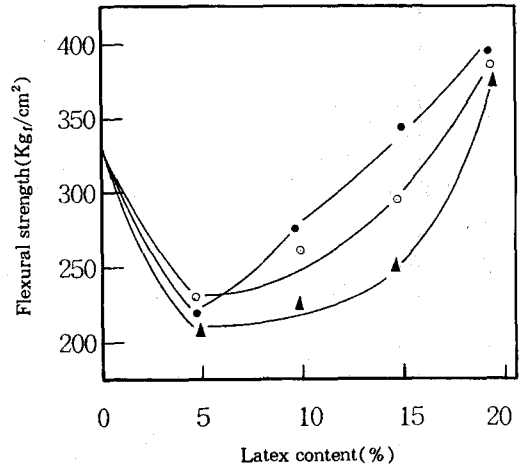


Fig. 9. Flexural strength vs. latex content of the polyvinyl acetate emulsion mixed with SBR latex, polyurethane latex and epoxy latex : (●)SBR; (○)polyurethane; (▲)epoxy. Drying condition : 20°C × 24hrs/80°C × 24hrs. Crosshead speed : 2mm/min.

에 해당하는 안쪽은 구부러진채로 절단되지 않았다.

Fig. 10은 첨가제의 함량에 따른 굴곡탄성율을 나타낸 것이다. 굴곡탄성율은 첨가제 함량 10%까지는 감소하다가 20%에서는 초산비닐을 단독으로 사용한 것보다 더 높은 값을 나타내었다. 10% 정도에서 낮은 굴곡탄성율을 보이는 것은 종이의 유연성이 그대로 재료의 특성으로 나타나기 때문이며 20% 근처에서 높은 탄성율을 보이는 것은 유연성이 부족하고 딱딱한 접착제의 특성이 나타나기 때문이다. 그러한 이유로 시험편은 첨가제 함량 10%에서는 파괴점을 나타내지 않는 연성 파괴를 나타내었고 20% 이상에서는 파괴점(break point)을 갖는 취성파괴를 나타내었다. SBR 라텍스, 우레탄 라텍스, 에폭시 라텍스를 단독으로 사용한 것은 각각  $68.6\text{Kg}_f/\text{cm}^2$ ,  $61.5\text{Kg}_f/\text{cm}^2$ ,  $63.5\text{Kg}_f/\text{cm}^2$ 로서 초산비닐을 단독으로 사용한 값  $131.8\text{Kg}_f/\text{cm}^2$  보다 낮은 탄성율을 나타내었다. 유연성이 부족한 초산비닐을 단독으로 사용한 것은 1단계

파괴를 나타내었고 강인하고 내굴곡성이 좋은 SBR을 혼합하여 사용한 것의 파괴는 여러번 나누어 파괴되는 다단계 파괴를 나타내었다.

### 6. 충격특성

Fig. 11은 첨가제 함량에 따른 충격강도를 나타낸 것이다. 충격강도는  $16\sim 24\text{Kg}_f\text{-m}/\text{cm}^2$ 의 값을 나타내었으며 SBR>우레탄>에폭시의 순으로 높은 값을 나타내었다. 초산비닐, SBR, 우레탄, 에폭시를 단독으로 사용했을 때 충격강도는  $16\text{Kg}_f\text{-m}/\text{cm}^2$ ,  $19\text{Kg}_f\text{-m}/\text{cm}^2$ ,  $18.9\text{Kg}_f\text{-m}/\text{cm}^2$ ,  $16.1\text{Kg}_f\text{-m}/\text{cm}^2$ 로서 그리 높은 값을 나타내지 못하였지만 첨가제를 혼합하였을 때에는 충격강도가 증가하였다. 이것은 유연성이 작은 초산비닐에 우레탄이나 SBR 탄성체가 도입됨에 따라 충격흡수성이 커졌기 때문이다. 사실상 이들 첨가제들은 상용성파라미터가 SBR  $8.3(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ , 우레탄  $10.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ , 에폭시  $11(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 로서 초산비닐의  $9.4(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 와는 근접하지 않아 완전

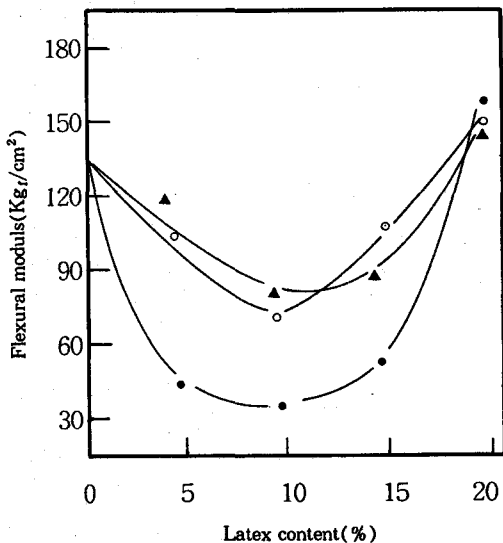


Fig. 10. Flexural modulus vs. latex content of the polyvinyl acetate emulsion mixed with SBR latex, polyurethane latex and epoxy latex : (●)SBR; (○)polyurethane; (▲) epoxy. Drying condition :  $20^\circ\text{C} \times 24\text{hrs}/80^\circ\text{C} \times 24\text{hrs}$ . Crosshead speed : 2mm/min.

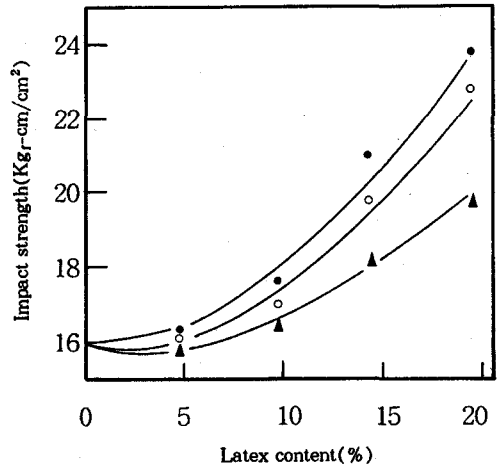


Fig. 11. Impact strength vs. latex content of the polyvinyl acetate emulsion mixed with SBR latex, polyurethane latex and epoxy latex : (●)SBR; (○)polyurethane; (▲) epoxy. Drying condition :  $20^\circ\text{C} \times 24\text{hrs}/80^\circ\text{C} \times 24\text{hrs}$ . Test method: sharp/un-notch.



한 이상적인 혼합은 이루어지지 않는다. 초산비닐에 SBR 라텍스, 우레탄 라텍스, 에폭시 라텍스 등의 첨가제를 혼합하면 공통적으로 분산매가 물이기 때문에 처음에는 순간적으로 섞임성이 나타난다. 그러나 곧 새로 들어온 상용성이 떨어지는 분자들로 인하여 분산 평형이 흐뜨러지면서 이중의 분자들과의 분자간력이나 수소결합이 새로이 형성되면서 순간적으로 분자의 재배열 및 구조의 변경이 이루어지고 점차 상분리가 시작되면서 새로운 평형을 만드는 쪽으로 상변환이 이루어진다. 다음에 용매가 거의 증발하게 되면 상의 수가 줄면서 분산의 자유도가 감소하고 상분리는 점차 가속화되어 분산상은 응집에너지 차이에 의하여 군집을 이루어 분산되게 된다.<sup>23-24</sup> SBR이나 우레탄 및 에폭시를 첨가한 것이 높은 총흡수력을 보이는 것은 마치 바다위에 떠있는 섬들이 파도를 막아주는 것처럼 외부에서 충격을 받았을 때 분산상이 충격력을 흡수하고 크랙의 진행을 차단해주기 때문이다.<sup>25</sup>

### 7. 열적특성

Fig. 12는 라텍스를 10% 첨가한 것과 초산비닐 에멀전을 단독으로 사용한 것의 열분석(DSC) 결과를 나타낸 것이다. 시험편들은 연화점(softening point)인 35~39°C에서 강한 열흡수를 보였다. 초산비닐의 Tg가 28~31°C인 것에 비하면 약간 높은 온도에서 열흡수가 크게 일어난 셈이다. 이것은 초산비닐 분자와 첨가제 성분사이에 분자간력이 크게 작용하기 때문인 것으로 풀이된다. 초산비닐은 Tm을 나타내지 않았는데 이것은 열을 받았을 때 초산이 쉽게 떨어져 나가면서 분해되기 때문이다. 첨가제를 10% 혼합하였을 때 38~40°C에서 흡수의 크기는 SBR은 0.9mcal, 에폭시는 1.0mcal, 우레탄은 1.5mcal로서 초산비닐을 단독으로 사용한 것이 0.6mcal 보다 높은 흡수력을 보여주었다. 열흡수가 크다는 것은 그만큼 분자체인의 결정화가 크다는 것을 의미한다. 왜냐하면 결정부분이 풀릴 때 열흡수가 커지기 때문이다. 100°C까지 지속적인 열흡수를 보이는 것은 초산비닐로부터 초산이

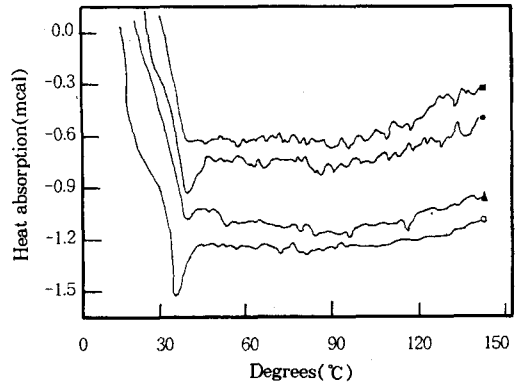


Fig. 12. DSC curve of the polyvinyl acetate emulsion mixed with SBR latex, polyurethane latex and epoxy latex: (●)SBR ; (○) polyurethane; (▲) epoxy; (■) polyvinyl acetate. Latex content: 10%. Drying condition: 20°C × 24hrs/80°C × 24hrs. Heat rate : 2°C/min. in air.

분해되어 분리 이탈되기 때문인 것으로 보이며 100°C 이후 열흡수가 지속되는 것은 첨가제들의 용융이 이루어지기 때문인 것으로 판단된다.

## IV. 결 론

폴리초산비닐 에멀전 수지에 에폭시 라텍스, SBR 라텍스, 폴리우레탄 라텍스를 혼합하고 물리적 특성 및 기계적 특성을 시험하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 에폭시 수지의 상용성은 양호하였으며 건조도막은 투명하였고 폴리우레탄이나 SBR은 상용성 부족으로 혼합시 점도의 급상승이 일어났으며 건조도막은 불투명하였다.
- 2) SBR과 우레탄 수지 첨가물은 수분이 증발되는 속도가 건조상태와 도막의 경도에 영향을 미쳤지만 에폭시 수지 첨가물은 경화반응이 진행되는 속도가 건조상태와 도막의 경도에 영향을 미쳤다.
- 3) 접착력과 내수성은 에폭시 > SBR > 폴리우레탄의 순서로 양호하였다. 에폭시 수지를 40% 이상 첨가하면 매우 우수한 내수접착력을 나타내었다.

4) 적층판의 굴곡강도와 충격강도는 SBR>에폭시 >우레탄의 순으로 우수하였다.

파괴시 첨가제 함량 10% 이내에서는 연성파괴를 나타내었고 20% 이상에서는 취성파괴를 나타내었다.

### 감사의 글

본 연구는 전북산업대학교 학술연구비의 지원을 받아 이루어진 것임.

### 참 고 문 헌

1. 日本特許 96-2,523,371, New Matallic Indust.
2. 日本特許 97-199,702, (株)仁方鐵工所.
3. G. H. McCain and L. E. Alexander, *J. Polym. Sci.*, **39**, 335(1959).
4. N. J. Gaylord and F. S. Ang, in *Chemical Reactions of Polymers, Chap. 10B*, New York, 1964.
5. 日本特許(公) 95-037,493, Air Product and Chemicals.
6. 日本特許(公) 94-055,874, 住友化學.
7. G. S. Woo and B. G. Jang, *J. Polym. Sci. and Tech.(Korea)*, **6**, 226(1995).
8. 韓國特許(公) 96-003921, Y. M. Jung.
9. 日本特許(公) 94-032767, 日本紙管工業.
10. 日本特許(公) 91-008939, 昭和高分子.
11. 日本特許(公) 91-022401 Krare Company.
12. 日本特許(公) 93-051624, Japan Unika.
13. D. L. Huston, *J. Elastomers and Plastics*, **12**, 133(1980).
14. S. P. Suskind, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 2451 (1965).
15. R. Wong and P. W. Sullivan, British Pat. 1, 129,005(1966).
16. G. S. Woo and B. K. Jang, *Polymer Sci. Tech. (Korea)*, **6**, 226(1995).
17. P. Stamberger, *J. Collid Sci.*, **17**, 146(1962).
18. A. C. Nussle and B. B. Kine, *Am. Dystuff Rept.*, **50**, 1007(1961).
19. G. N. Kim, Y. C. Chun, et all, *J. of the Korean Inst. of Rubber Indust.*, **29**, 444(1994).
20. E. C. Bingham, "Fluidity and Plasticity", McGraw-Hill, New York, 1922.
21. L. Schechter, J. Wynstra, and R. P. Kurkky, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 94(1956).
22. H. R. Allcock, "Contemporary Polymer Chemistry", Prentice-Hall International Editions, p152, 1989.
23. I. C. Sanchez, Ch.3 in *Polymer Blends*, Vol. 1, D. R. Paul and S. Newman, Eds., Academic Press, New York, 1978.
24. O. Olabisi, L. M. Robeson, and M. T. Shaw, *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic, New York, 1979.
25. J. E. Lee, *Lucky Polymer Tech.*, **5**, 60(1988).