

EVA 에멀전의 내수성 및 기계적 특성에 미치는 금속 이온 가교제의 효과

이은경 · 최세영[†]

청주대학교 응용화학과

(2008년 6월 3일 접수, 2008년 6월 16일 채택)

Effect of Metal Ionic Crosslinking Agents on the Water Resistance and Mechanical Properties of EVA Emulsion

Eun-Kyoung Lee and Sei-Young Choi[†]

Department of applied Chemistry, Cheongju University, Cheongju 360-764, Korea

(Received June 3, 2008; Accepted June 16, 2008)

요약: 본 연구에서는 EVA 에멀전에 내수성 및 기계적 특성을 향상시키기 위하여 금속 이온 가교제인 calcium hydroxide 및 magnesium carbonate를 사용하여 이온성 가교결합을 도입하였다. EVA 에멀전 필름의 가교밀도, 열적특성, 표면자유에너지 그리고 인장강도, 파단신율 및 인열강도 특성을 고찰하였다. 금속 이온 가교제 양이 증가함에 따라 EVA 에멀전의 가교밀도는 증가하였고, 이에 내수성과 T_g 값도 증가하였다. 그러나 EVA 에멀전 필름의 표면에너지 및 기계적 특성들은 다소 다른 거동을 보였다. Calcium hydroxide 0.4% 그리고 magnesium carbonate 0.5%를 첨가한 경우가 EVA 에멀전에 강한 이온성 가교결합이 형성되어 가장 높은 표면 자유에너지 값과 인장강도 및 인열강도를 보였다. 그러므로 본 연구에서 calcium hydroxide 및 magnesium carbonate와 같은 금속 이온 가교제가 EVA 에멀전의 내수성과 기계적 물성을 향상시킴을 확인하였다.

Abstract: In this work, calcium hydroxide and magnesium carbonate as metal ionic crosslinking agents were used to introduce ionic crosslinking points to the ethylene vinylacetate (EVA) emulsions for the enhancement of water resistance and mechanical properties of emulsion films. The properties of EVA emulsion film were investigated in crosslinking density, thermal features, surface energy, and mechanical properties, such as tensile strength, elongation at break and tear strength. With the increasing content of metal ionic crosslinking agent, the crosslinking density of the EVA emulsion film increases, resulting into the improvement of water resistance. The surface energy and mechanical properties of the EVA emulsion film, however, showed somewhat different behaviors. The highest surface energy, tensile strength, and tear strength were observed when 0.4% for calcium hydroxide and 0.5% for magnesium carbonate was added respectively, because the EVA emulsion containing carboxylic acid forms strong carboxylate-metal bond of ionically-crosslinked system. Therefore, it can be concluded that metal ionic crosslinking agents, such as magnesium carbonate and calcium hydroxide are considered to improve water resistance and mechanical properties of the EVA emulsion.

Keywords: metal ionic crosslinking agent, ethylene vinylacetate (EVA) emulsions, water resistance, surface energy, mechanical properties

1. 서 론

Ethylene-vinylacetate (EVA)[1-5]는 ethylene과 vinylacetate (VAc)의 공중합체로서 polyethylene (PE)사슬 속에 VAc와 같은 큰 원자단이 함유되어 있으므로 PE보다 결정성은 낮지만 탄성을 가지며 우수한 내한성을

갖는다. VAc의 함유량이 증가함에 따라 높은 점성, 점착성, 투명성 및 내한성 등이 우수하며, VAc의 함유량이 50% 이상일 경우 점착성능이 우수한 에멀전을 제조할 수 있다. 이와 같이 제조된 EVA 에멀전은 우수한 점착특성으로 인하여 접착제, 도료, 섬유, 종이 가공 등의 광범위한 용도로 사용되고 있다[6].

특히, EVA계 에멀전은 건축도료분야에서 넓게 이용

[†]Corresponding author: e-mail: sychoi@cju.ac.kr

되고 있으며, 유기 용제의 대기 방출에 관한 규제가 엄격해지고 있으므로 용제계 도료가 이용되어졌던 분야에 있어서는 수용성으로의 대체[7-9]가 이루어지고 있으며, 이에 대한 많은 기초 및 응용연구가 진행되고 있다. 그러나 수계 도료는 용제계 도료에 비하여 경화 시간이 늦고 내수성 및 기계적 물성이 떨어지는 단점을 가지고 있으므로 이를 개선시키기 위하여 많은 연구가 진행되고 있다[10,11].

EVA계 에멀전에 내수성을 보장하기 위한 방법으로는 아크릴 에멀전을 5~10% 혼합하여 속경화성과 내수성을 부여할 수 있다. 그러나 이것은 혼합시 다량의 기포를 생성시키며 건조 도막의 표면에 점성을 남기는 단점이 있는 것으로 알려져 있다[12]. EVA 에멀전에 내수성을 보장하기 위한 또 다른 방법으로 가교제로 금속 이온을 이용하면 최종 고분자에 경도를 높여 주고 양호한 가공성 등을 부여[13,14] 할 수 있으며, 가교제의 농도와 반응성 및 고분자의 작용기들에 의해서 가교도가 조절될 수 있다. 금속이온 가교제가 고분자 사이에 작용하여 선상 고분자가 3차원 망상구조로 되어 분자사슬들은 보다 더 밀집한 상태가 된다. 가교도가 낮은 경우 용매분자가 고분자 매트릭스를 쉽게 확산하며 팽윤된 용매화된 질량인 겔을 형성한다[15]. 그러므로 내수성을 향상시키기 위해서는 쉽게 고분자 매트릭스를 확산하지 못하게 가교도를 높이는 것이 중요하다.

에멀전 고분자는 우수한 기계적 물성을 필요로 하는 곳에 주로 점착력 있는 매트릭스 형태로 사용되며 코팅제, 접착제 및 열가소성 수지에 많이 적용되고 있으며, 고분자 입자가 물에 잘 분산된 균일한 상태로 존재하므로 코팅시에 분산매인 물의 증발로 입자들은 서로 융합하여 얇은 필름을 형성한다. 필름 형성 속도와 메커니즘은 코팅시 중요한 기술적 문제이고, 필름의 기계적 물성은 인접한 에멀전 입자 간에 고분자 사슬의 상호 확산과 계면가교반응에 의해 향상될 수 있으므로 고분자 입자가 건조나 응집 그리고 기계적 처리 과정에 의하여 서로 밀접하게 접촉되면 결합강도는 증가하게 된다[16]. 즉, 필름이 형성되는 응집상에서 인접한 에멀전 입자 또는 고분자 사슬의 입자간 접촉을 향상시키거나 입자와 계면의 접촉을 향상시킴으로써 결합강도를 향상시킬 수 있으며, 분자상호 확산에 의해서도 고분자 필름의 결합력을 증대시킬 수 있다[17]. 그리고 작용기들이 입자표면에 화학적으로 첨가 결합되어지는 작용기들은 가교구조를 형성할 수 있으며, 입자간 상호작용으로 계면가교에 의하여 이온성 결합, 수소결합 및 공유결합 등의 결합을 형성하여 기계적 강도 및 용매 저항성을 향상시킬 수 있다[18].

또한 에멀전에 금속 이온 가교제를 첨가하여 제조

된 필름은 첨가 전과 비교할 때 내수성이나 내열성 등이 향상된다. Bufkin과 Grame는 최종코팅의 기계적 강도를 증가시키는 금속 이온 가교제를 Mg^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} 와 같이 분류하였다[19]. Omari는 Cr^{3+} , Zr^{4+} 및 Al^{3+} 를 가교제로 사용하였고, 이중 Cr^{3+} 그리고 Al^{3+} 가 유용한 가교제로 작용한다고 보고하였다[20,21].

그러므로 본 연구에서는 금속 이온 가교제인 calcium hydroxide와 magnesium carbonate를 첨가하여 가교구조를 형성시킴으로써 EVA 에멀전의 내수성 및 기계적 물성을 향상시키고자 하였다. 이에 금속성 가교제 양에 따른 가교밀도, 열적 특성 및 기계적 특성의 변화와 표면 자유에너지와의 관계를 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 재료

EVA 에멀전은 Dairen chemical Co.의 고형분 함량 55 wt%, pH 4.5~6.5 그리고 T_g 가 0°C의 DA 102를 사용하였다. 금속성 가교제로는 Dong Yang Co.의 Calcium hydroxide와 Shinyo Pure Chemical Co.의 magnesium carbonate를 사용하였다.

2.2. EVA emulsion과 금속 이온 가교제의 블렌딩 및 필름제조

EVA 에멀전을 Table 1과 같이 금속 이온 가교제를 변량 배합한 후, 각각을 반응기에 투입시켜 $25 \pm 2^\circ C$ 에서 일정속도로 교반하여 EVA 에멀전을 제조하였다. EVA 에멀전 그리고 금속 이온 가교제를 첨가한 EVA 에멀전을 각각 일정한 두께로 도포하여 50°C에서 4시간 동안 건조하여 필름을 제조하였다.

2.3. 팽윤에 의한 가교밀도 측정

제조된 EVA 에멀전 필름의 가교밀도는 길이 50 mm, 두께 0.2 mm로 48시간 동안 25°C 증류수에 팽윤시켜 팽윤 전·후의 무게를 측정하여 팽윤 비를 계산하였다.

측정된 팽윤 비는 Flory-Rehner 이론[22]을 기반으로 한 다음 식을 이용하여 가교밀도를 계산하였다.

$$\text{Crosslinking density} = \frac{\rho_p}{M_x}$$

여기에서, ρ_p 는 필름의 밀도 그리고 M_x 는 가교된 수 평균 분자량을 나타낸다.

2.4. 열적 특성

EVA 에멀전 필름의 T_g 값을 측정하기 위하여 DSC (differential scanning calorimeter, Shimadzu DSC-50)를 사용하였으며, 검량선은 아연과 인듐 표준물질에 의하

Table 1. Recipe of EVA emulsion with a variety of metal ionic crosslinking agents and their content (Unit : phr)

Sample	Ingredients	CSM	Emulsion	Ca(OH) ₂	MgCO ₃
C-0		100		-	-
C-1		100		0.1	-
C-2		100		0.2	-
C-3		100		0.3	-
C-4		100		0.4	-
C-5		100		0.5	-
C-6		100		0.6	-
M-0		100		-	-
M-1		100		-	0.1
M-2		100		-	0.2
M-3		100		-	0.3
M-4		100		-	0.4
M-5		100		-	0.5
M-6		100		-	0.6

여 수행되었으며, 질소 기류하에서 50 mg의 시료를 취하여 승온속도 5°C/min로 하여 T_g 값을 측정하였다.

2.5. 표면 자유에너지 측정

EVA 에멀전 필름의 표면 자유에너지(γ_s)는 표면장력을 알고 있는 액체와 고체간의 접촉각을 측정함으로써 구할 수 있다. 본 실험에서는 sessile drop 방법[23] (SEO 300A model SEO Co.)을 사용하여 EVA 에멀전 필름의 표면 자유에너지를 측정하였다. 이때 접촉각 측정을 위해 사용된 젖음액은 증류수 그리고 diiodomethane을 사용하였으며 Table 2에 본 실험에서 표면 자유에너지를 구하기 위하여 사용한 용액에 대한 계면장력과 각각의 성분들의 특성 값을 나타내었다.

2.6. 기계적 특성

인장강도 그리고 인열강도를 측정하기 위하여 UTM (Universal Testing Machine, Lloyd)을 사용하였다. ASTM D412에 따라 시편을 만들어 crosshead speed를 500±25 mm/min 조건에서 인장강도 및 신장율을 측정하였다. 인열강도는 10 mm/min 조건에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 가교밀도 및 열적 특성

금속 이온 가교제 함량에 따라 제조한 EVA 에멀전 필름을 팽윤 실험하여 Flory-Rehner의 방법에 따라 가교밀도를 계산한 결과를 Table 3에 나타내었다. 금속

Table 2. Surface free energy characteristics of the testing liquid

	γ_L^L [mJ/m ²]	γ_L^{SP} [mJ/m ²]	γ_L [mJ/m ²]
Water	21.8	51.0	72.8
Diiodomethane	50.42	0.38	50.8

γ_L^L : London dispersive component

γ_L^{SP} : specific (or polar) component

γ_L : surface energy

Table 3. Crosslinking density of eva emulsion film as a function of the amount of calcium hydroxide and magnesium carbonate

Sample	Crosslinking density	Sample	Crosslinking density
C-0	0.3×10 ⁻³	M-0	0.3×10 ⁻³
C-1	2.3×10 ⁻³	M-1	1.4×10 ⁻³
C-2	3.5×10 ⁻³	M-2	2.1×10 ⁻³
C-3	4.7×10 ⁻³	M-3	3.6×10 ⁻³
C-4	5.8×10 ⁻³	M-4	5.0×10 ⁻³
C-5	7.1×10 ⁻³	M-5	6.5×10 ⁻³
C-6	7.7×10 ⁻³	M-6	7.1×10 ⁻³

이온 가교제를 첨가하지 않은 EVA 에멀전 필름을 증류수에 48시간 동안 침전시켜 팽윤시킨 결과 완전 용해하였으나 calcium hydroxide와 magnesium carbonate를 첨가한 경우 팽윤도는 감소하였다. 그러므로 금속 이온 가교제를 첨가함으로써, 본 실험에서 제조한 EVA 에멀전 필름의 내수성이 향상되었음을 확인할 수 있었다.

Table 3에서 제시된 바와 같이 금속 이온 가교제가 첨가된 EVA 에멀전이 첨가되지 않은 EVA 에멀전보다 훨씬 큰 가교밀도 값을 보인다. 또한 금속 이온 가교제의 양이 증가함에 따라 EVA 에멀전의 가교밀도가 모두 증가하였다. P. J. Flory에 의한 망상이론[24,25]에 의하면 흡수력을 억제하는 요인으로는 망상 구조에 기반을 둔 가교밀도를 예로 들고 있다. 이에 따라 가교밀도가 높을수록 흡수력은 낮아지고 물이 덜 침투하여 팽윤이 적게 일어나는 것임을 알 수 있다. 또한 팽윤과 가교밀도의 관계를 보면 가교 결합이 이루어진 경우에는 유기 용매에 대한 팽윤도가 낮아지며, 가교도가 높아지면 팽윤 또한 무시할 만큼 감소된다. 그러므로 가교 밀도의 증가는 해리 상수를 감소시켜 침투성을 약화시키며 또한 고분자 분자들을 서로 끌어당겨 그들 사이의 자유부피를 감소시킴으로써 결국 팽윤을 감소시킨다. 본 실험에서 EVA 에멀전은 수용성 고분자로서 물에 용해되어 고분자 이온과 다수의 저분자 이온으로 해리되고 고분자 이온으로부터

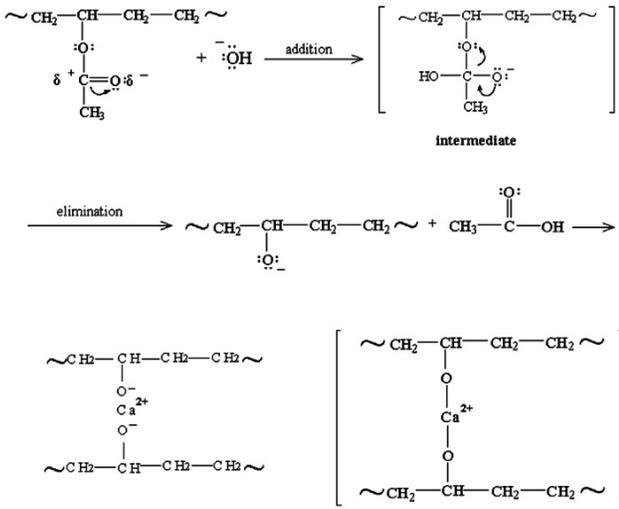


Figure 1. Mechanism of metal ionic crosslinking of EVA emulsion.

이탈하면 전기적 반발에 의해 직선인 봉상으로 되면서 용해가 된다. 이때 Figure 1에서 EVA 에멀전의 이온성 가교결합 메커니즘을 제안한 바와 같이 금속 이온인 Ca^{2+} 이 EVA 에멀전을 이온성 가교 결합을 시킴으로써 용해도를 낮추고, 또한 가교밀도가 높아짐에 따라서 팽윤도도 감소한 것으로 해석할 수 있다. 또한 금속 이온 가교제인 calcium hydroxide 및 magnesium carbonate가 입자표면에 첨가되어 수용액 내에 금속 이온들이 물 분자와 결합을 형성하여 리간드 결합을 형성[26]함으로써 보다 단단한 구조를 형성한 것이며, magnesium carbonate가 첨가된 경우 인접한 고분자 사슬들간의 엉킴 현상이 일어나므로 가교밀도가 증가되었고, 이에 따라 내수성도 향상된 것으로 사료된다. 특히, calcium hydroxide를 첨가하였을 경우 magnesium carbonate에 비하여 다소 향상된 가교밀도 값을 나타낼 수 있다. 이 결과는 Ca^{2+} 이 Mg^{2+} 보다 물 분자와 강하게 리간드 결합을 형성하며 에멀전 입자의 경계면을 통해 고분자 사슬들의 상호 확산이 더 효과적으로 일어나 계면가교반응에 의하여 이온성 가교결합이 향상되어 가교밀도가 증가한 것으로 해석할 수 있다.

고분자 물질에 있어서 유리전이온도(T_g)의 중요성은 이미 잘 알려져 있으며 T_g 에 따라 고분자 재료의 실제 적용온도 및 적용분야가 달라지므로, 가교 고분자의 경우, 망상구조의 형태가 T_g 에 미치는 영향을 관찰하는 것은 대단히 중요하다[27].

Figures 2와 3에서 제시된 것과 같이 calcium hydroxide 및 magnesium carbonate 양이 증가함에 따라 모두 T_g 값이 상승하였다. 금속 이온 가교제의 양이 증가함에 따라 입자 표면에 첨가되어 단단한 구조가 형성되며, 인접한 고분자 사슬간의 엉킴 현상에 의해

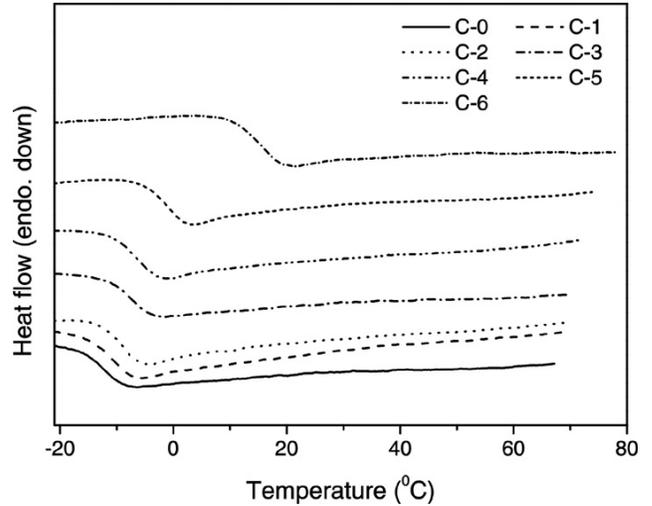


Figure 2. Effect of magnesium carbonate percent on glass transition temperature of EVA emulsion.

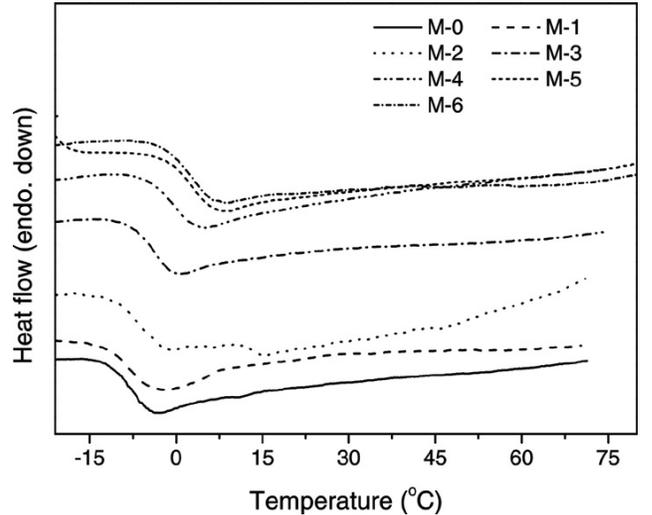


Figure 3. Effect of calcium hydroxide percent on glass transition temperature of EVA emulsion.

여 가교밀도가 증가함을 이미 앞의 실험결과에서 살펴보았다. 즉, calcium hydroxide 및 magnesium carbonate 양이 증가함에 따라 EVA 에멀전 사슬에 입자간 상호 작용의 이온성 가교결합에 의하여 분자 상호간 결합이 증가되어 세그먼트의 유연성이 감소되므로 T_g 가 상승된 것으로 해석할 수 있다. 또한 가교결합으로 사슬이 움직일 수 있는 공간인 자유부피가 감소되어 T_g 가 상승된 것으로 사료된다.

3.2. 표면 자유에너지

고분자 재료에 관한 표면화학에는 각종의 극성과 비극성 액체를 이용한 접촉각 측정[28]으로부터 친수-소수 특성, 산-염기 상호작용, 전자주게-받게 인자, van

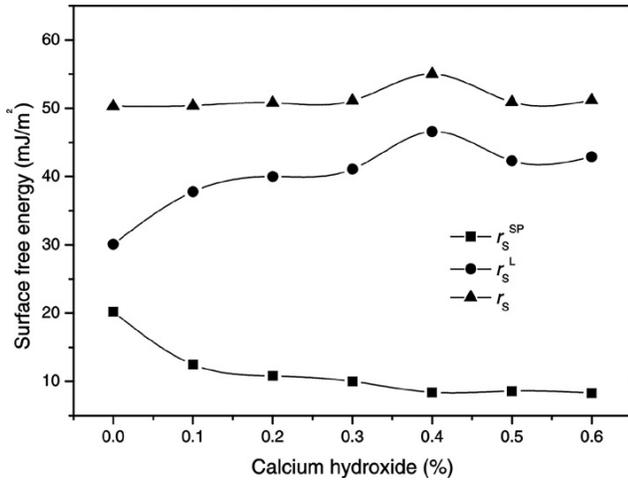


Figure 4. Variation of surface free energy of EVA emulsion as a function of the amount of magnesium carbonate.

der Waals 힘, 열역학적 파라미터 등의 평가가 이루어지고 있다. 표면장력, 표면 자유에너지, 접촉각에 관한 식에 대해 살펴보면, 1960년대 Fowkes은 극성 액체의 표면장력과 극성 고체의 표면 자유에너지에 대하여 다음과 같은 식을 제안하였다[28].

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^i + \gamma^o + \gamma^h + \gamma^\pi + \dots$$

여기에서, γ 는 액체의 표면장력 또는 고체 표면 자유에너지, d 는 분산성, i 는 유도쌍극자-쌍극자, o 는 쌍극자-쌍극자, h 는 수소결합, π 는 π 결합을 나타낸다.

위 식을 다음과 같이 London 비극성 요소(위첨자: L)와 극성(specific or polar, SP) 요소로 나눌 수 있다.

$$\gamma_s = \gamma_s^L + \gamma_s^{SP}$$

여기에서 γ_s 은 표면 자유에너지, γ_s^L 는 London 인력에 대한 van der Waals 힘을 나타내며, γ_s^{SP} 는 물리적 상호작용(Debye 및 Keesom 인력에 대한 van der Waals, 그리고 수소결합)의 모든 극성 요소를 나타낸다.

고체표면상에서 크게 다른 특성을 가진 두 가지 이상의 액체를 사용하여 얻은 접촉각을 Owens와 Wendt [29] 그리고 Wu[30]는 Fowkes의 개념을 도입하여 다음과 같은 식을 유도하였다.

$$\gamma_L = 2\sqrt{\gamma_L^L \cdot \gamma_S^L} + 2\sqrt{\gamma_L^{SP} \cdot \gamma_S^{SP}}$$

하첨자 L은 액체, S는 고체를 나타낸다.

두 가지 액체에 대하여 상기 식들을 연립하여 정리하면 구하고자 하는 EVA 에멀전 필름의 표면 자유에

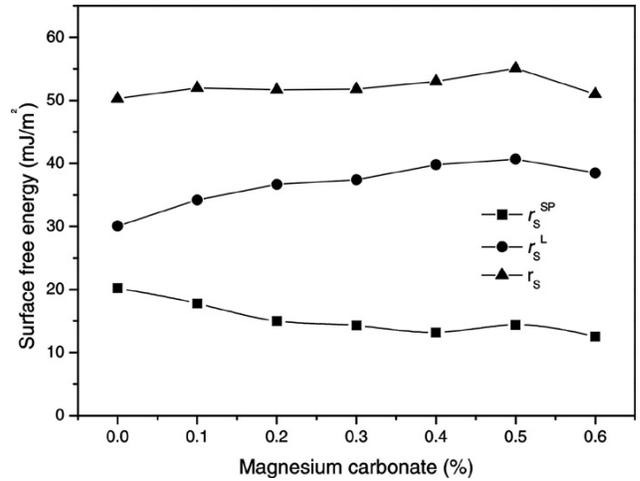


Figure 5. Variation of surface free energy of EVA emulsion as a function of the amount of calcium hydroxide.

너지인 γ_s^L 과 γ_s^{SP} 에 대한 식을 다음과 같이 얻을 수 있다[31].

$$\gamma_s^L = \frac{1}{4} \left(\frac{(1 + \cos\theta_1)\gamma_{L1} \cdot (\gamma_{L2}^{SP})^{1/2} - (1 + \cos\theta_2)\gamma_{L2} \cdot (\gamma_{L1}^{SP})^{1/2}}{(\gamma_{L1}^L \cdot \gamma_{L2}^{SP})^{1/2} - (\gamma_{L2}^L \cdot \gamma_{L1}^{SP})^{1/2}} \right)^2$$

$$\gamma_s^{SP} = \frac{1}{4} \left(\frac{(1 + \cos\theta_2)\gamma_{L2} \cdot (\gamma_{L1}^{SP})^{1/2} - (1 + \cos\theta_1)\gamma_{L1} \cdot (\gamma_{L2}^L)^{1/2}}{(\gamma_{L1}^L \cdot \gamma_{L2}^{SP})^{1/2} - (\gamma_{L2}^L \cdot \gamma_{L1}^{SP})^{1/2}} \right)^2$$

여기에서, θ 는 접촉각을 나타낸다.

금속 이온 가교제가 첨가된 EVA 에멀전의 기계적 물성을 해석하는데 중요한 역할을 하는 표면자유에너지를 접촉각 측정을 통하여 고찰하였다. Figures 4와 5는 EVA 에멀전에 각각 calcium hydroxide와 magnesium carbonate을 0.0~0.6%까지 첨가하여 제조한 필름의 표면 자유에너지를 나타내고 있다.

Figure 4는 calcium hydroxide 0.4%를 첨가한 경우 가장 높은 γ_s 값을 보였고, 이에 γ_s^L 값도 큰 값을 보였다. 이러한 결과는 금속 이온 가교제가 EVA 에멀전의 분자간 상호작용의 분산력에 의한 영향이 더 크게 작용하여 γ_s 값이 향상된 것으로 사료된다. 하지만 calcium hydroxide가 0.4% 이상 첨가된 경우에는 EVA 에멀전 필름의 γ_s 값이 오히려 감소하고 있다. 이는 고분자 에멀전의 필름형성 과정에서 입자 내의 사슬 말단에 존재하는 고분자가 이웃 분자들과 효과적인 엉킴을 형성하여 기계적 강도의 향상에 기여하기 위해서는 표면에 존재하는 사슬말단과 엉킴을 형성하기 전에 먼저 이웃 분자들로 확산이 일어나야 한다[32]. 그러나 calcium hydroxide가 0.4% 이상 첨가시에는 에

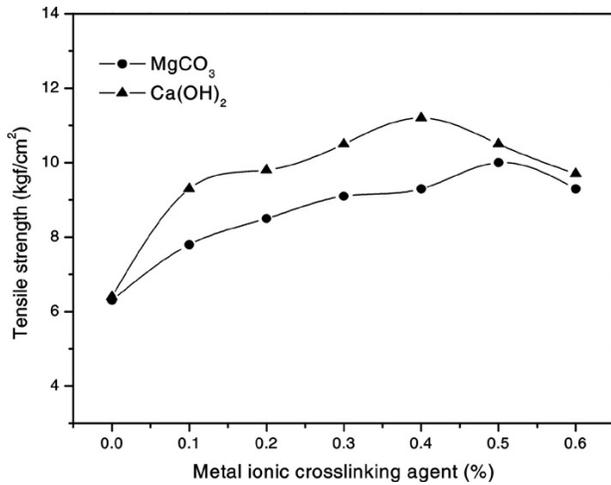


Figure 6. Effect of metal ionic crosslinking agent percent on the tensile strength.

멀전 내의 과도한 사슬 엉킴 현상이 발생하여 분자간 상호확산을 방해하여 분산력이 감소되고 이에 따라 γ_s 값도 감소된 것으로 판단된다. 또한 calcium hydroxide 양이 증가함에 γ_s^{SP} 값이 감소하고 있다. 표면 애칭, 비표면적의 증가 및 표면에 관능기와 같은 표면 특성이 발달할 때 표면 자유에너지의 γ_s^{SP} 값이 증가하여 젖음성이 향상된다[33]. 즉, 본 연구에서는 calcium hydroxide 양이 증가함에 따라 가교밀도가 증가하여 EVA 에멀전 필름에 젖음성을 감소시켰으므로 γ_s^{SP} 값이 감소된 것으로 판단된다. 한편, Figure 5에서는 Figure 4와 같이 magnesium carbonate 0.5%를 첨가하였을 경우 가장 높은 γ_s 값을 보였으며, 그 이상 첨가시에 오히려 γ_s 값은 감소하고 있다. 상기에서 설명한 것과 같이 에멀전 내의 금속 이온 가교제의 분산력 증가로 γ_s 값이 증가하였으며, 사슬의 과잉 엉킴 현상으로 γ_s 값이 감소한 것으로 사료된다.

그러므로 본 연구에서 나타난 표면 자유에너지 그래프로부터 전체적으로 calcium hydroxide를 첨가하였을 경우가 magnesium carbonate와 비교하여 다소 높은 γ_s 값을 보였다.

3.3. 기계적 물성

최종적인 에멀전의 기계적 물성은 필름 형성 메커니즘에 의하여 조절될 수 있으며 인접한 입자 사이로 고분자 사슬의 상호 확산과 계면가교 반응인 이온성 가교결합에 의하여 향상될 수 있다.

금속 이온 가교제의 종류와 양에 따른 EVA 에멀전의 기계적 물성과의 관계를 알아보기 위하여 인장강도 및 파단신율 그리고 인열강도에 대하여 고찰하였다.

Figures 6과 7은 calcium hydroxide와 magnesium

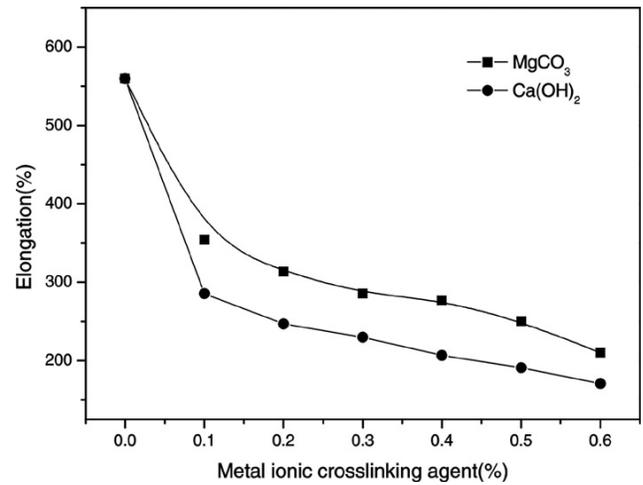


Figure 7. Effect of metal ionic crosslinking agent percent on elongation at break.

carbonate를 첨가하여 제조한 EVA 에멀전 필름의 인장강도와 파단신율의 결과를 보여주고 있다.

Figure 6은 calcium hydroxide의 양이 증가함에 따라 인장강도가 증가하였으며, 특히 0.4%를 첨가한 경우 최대값을 보이지만, 그 이후에는 오히려 인장강도의 감소를 보이고 있다. 또한 magnesium carbonate를 첨가한 EVA 에멀전도 이와 유사한 경향을 보이며, 0.5%를 첨가한 경우, 최대 인장강도 값을 보이고, 0.5% 이상 첨가시에는 값이 감소됨을 확인할 수 있다.

이런 인장강도의 경향성은 앞에서 이미 고찰한 가교밀도와 표면 자유에너지 결과로부터 해석할 수 있다. Calcium hydroxide와 magnesium carbonate의 양이 증가함에 따라 가교밀도의 증가는 EVA 에멀전의 분자 사슬을 좀 더 밀집한 상태를 만들어 망상구조를 형성하여 자유부피를 작게 함으로써 보다 강한 결합력으로 인장강도가 증가되는 것으로 해석할 수 있다. 그러나 calcium hydroxide 0.4% 이상 그리고 magnesium carbonate 0.5% 이상 첨가한 경우에는 가교밀도가 증가한 반면에 인장강도는 감소한 결과를 보이고 있다. 그러므로 가교밀도만으로 인장강도의 결과를 고찰하기에는 충분하지 않기 때문에 기계적 물성에 중요한 기여[34]를 하는 앞서 해석한 표면자유에너지의 결과를 이용하여 해석할 수 있다.

이미 앞에서 살펴본 것과 같이 금속 이온 가교제가 첨가됨에 따라 표면 자유에너지가 증가하였고, 이에 따라 London 비극성 요소도 같이 증가하였다. 특히, calcium hydroxide 0.4%를 그리고 magnesium carbonate 0.5%를 첨가한 EVA 에멀전 필름이 최대 표면 자유에너지를 갖는 것을 확인하였다. 이에 반해, 각각 0.4%, 0.5% 이상을 첨가시에는 표면 자유에너지 값이 감소됨을 확인하였다. 즉, 앞에서 구한 EVA 에멀전

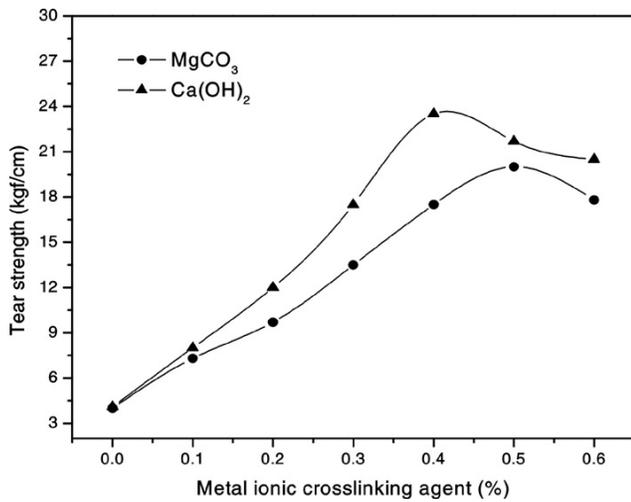


Figure 8. Effect of metal ionic crosslinking agent percent on tear strength.

필름의 표면 자유에너지와 인장강도는 밀접한 관계가 성립함을 알 수 있다. 이를 통하여 표면 자유에너지의 London 비극성 요소인 EVA 에멀전 내에 Ca^{2+} 그리고 Mg^{2+} 의 상호확산에 해당하는 분산력이 인장강도에 영향을 미치는 주요 인자임을 확인할 수 있었다.

또한 Figure 7은 금속 이온 가교제가 증가함에 따라 신율이 모두 감소하고 있음을 보여주고 있다. 이는 금속성 가교제의 양이 증가함에 따라 이온성 가교결합이 형성되어 3차원 망상구조가 되어 분자사슬이 보다 밀집한 상태로 되어 이동성의 제한을 받는 단단한 구조를 형성함으로써 신율이 감소한 것으로 사료된다.

한편, 파괴 메커니즘에 의한 물리적 법칙은 파괴가 진행되는 동안 필요한 에너지를 기초로 하고 재료에서 균열성장은 균열 끝 부근에서 비가역적 과정으로 발생하게 되며, 이는 탄성 에너지로부터 보충해야 할 에너지 손실로 이어지게 된다. 이에 파괴가 진행되기 쉬운 탄성에너지는 다음과 같이 $G = -(\frac{\partial W}{\partial A})_l$ 식에 의하여 나타낼 수 있으며, W는 시편에 저장된 총 탄성 에너지이며 A는 파괴에 의하여 생성된 새로운 표면적이다. 시편의 길이 l이 고정되어 일을 하지 않는다는 것을 전제로 하여 G는 변형에너지 방출속도, 인열강도, 접촉강도 또는 파괴강도 등으로 나타낼 수 있다. 이와 같은 에너지 크기는 표면성질 또는 계면에 의한 분산력, 결합력 그리고 균열성장 속도 등에 의하여 결정된다고 알려져 있다.

Figure 8은 금속 이온 가교제 양에 따른 인열강도를 나타내고 있으며, 인장강도의 그래프와 유사한 경향성을 보임을 알 수 있다. Figure 8에서 제시된 것처럼 calcium hydroxide와 magnesium carbonate의 첨가에 따

라 인열강도가 증가하지만 각각 0.4%, 0.5% 이상을 첨가하게 되면 계면 내의 과도한 엉김 현상으로 응력이 충분히 전달되지 않았기 때문에 오히려 인열강도는 감소된 것으로 판단된다. 또한 앞서 살펴본 EVA 에멀전 필름의 표면 자유에너지와의 관계를 고려해 볼 때, 표면 자유에너지 값이 최대가 되는 금속 이온 가교제 농도와 최대 인열강도 값을 보이는 금속 이온 가교제 농도와 일치함을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 분자간 계면에서의 분산력이 크게 되어 응력전달이 충분히 전달되어 인열강도가 최대값을 갖는다고 해석할 수 있다. 즉 앞에서 구한 EVA 에멀전 필름의 표면 자유에너지와 인열강도는 밀접한 관계가 성립함을 알 수 있다. 이를 통하여 기계적 물성인 인장강도와 더불어 인열강도는 표면 자유에너지의 London 비극성 요소인 Ca^{2+} 그리고 Mg^{2+} 의 상호확산에 해당하는 분산력과 같은 상호 물리적 결합에 의한 것으로 판단된다.

4. 결 론

EVA 에멀전의 내수성 및 기계적 물성을 향상시키 고자 금속 이온 가교제로 calcium hydroxide 및 magnesium carbonate를 EVA 에멀전에 첨가하여 금속 이온인 Ca^{2+} 과 Mg^{2+} 이 각각 에멀전 입자의 경계면을 통해 고분자 사슬들의 이온성 가교결합을 형성시켜 내수성 및 기계적 물성을 향상시켰다. 금속 이온 가교제의 양이 증가함에 따라 가교밀도는 증가하여 EVA 에멀전의 분자 사슬을 좀 더 밀집한 상태를 만들어 망상구조를 형성하여 이에 따라 내수성도 향상되었으며, T_g 값도 증가하였다. EVA 에멀전 필름의 표면 자유에너지 및 기계적 물성과의 관계는 calcium hydroxide 0.4% 그리고 magnesium carbonate 0.5% 첨가한 경우가 가장 높은 표면 자유에너지값과 인장강도 및 인열강도를 보였으나, 그 이상의 양에서는 오히려 감소하였다. 이는 표면 자유에너지의 London 비극성 요소인 EVA 에멀전 내에 Ca^{2+} 그리고 Mg^{2+} 의 상호확산에 해당하는 이온성 가교결합인 물리적 결합이 기계적 물성에 영향을 미치는 주요 인자임을 확인할 수 있었다. 즉, 금속 이온 가교제로 인하여 2차 결합력이 강화되어 보다 밀접한 분자사슬이 형성됨에 따라 기계적 강도나 내수성 등이 향상된다는 결론을 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. B. P. Binks, "Modern Aspects of Emulsion Science", edited by B. P. Binks, The Royal Society

- of Chemistry, UK (1998).
2. 本山卓彦, 日本接着學會誌, **42**, 145 (1998).
 3. B. G. Woo, "Recent Plastic Materials," edited by B. G. Woo, Dae Kwang Press (1995).
 4. R. J. Lorenz, *Adhesive Age*, **40**, 42 (1997).
 5. C. R. Martens, "Waterborne Coatings", edited by C. R. Martens, Vannorstrand Reinhold, New York (1981).
 6. 官川 俊男, 小林 政明, 井上 則男, 日本ゴム學會誌, **49**, 432 (1976).
 7. C. Decker, F. Masson and R. Schwalm, *Polymer Degradation and Stability*, **83**, 309 (2004).
 8. R. J. Esser, J. E. Devona, D. E. Setzke, and L. Wagemans, *Progr. in Org. Coating*, **36**, 45 (1999).
 9. Y. Nakayama, *Progr. Org.Coating*, **33**, 108 (1998).
 10. E. Stein and K. J. Kim, *J. Polymer Sci.*, **36**, 907 (1988).
 11. 日本特許 (公) 6-261, 994 (1986).
 12. 築山, 日本接着學會誌, **31**, 284 (1995).
 13. J. W. Rosthauser and K. Nachtkamp, *Polym. Tech.* 121 (1989).
 14. S. A. Chem and J. S. Hsu, *Polymer Bulletin*, **26**, 429 (1991).
 15. M. P. Stevens, "Polymer Chemistry", 3edited by M. P. Stevens Oxford University Press, New York (1999).
 16. F. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", 4edited by F. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, John Wiley & Sons, New York (1986).
 17. R. Du and J. Zhao, *J. Membrane Sci.*, **239**, 183 (2004).
 18. S. Yoo, L. Harrelle, E. S. Daniels, M. S. El-Aasser, and A. Klein, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 367 (1995).
 19. B. G. Bufkin and J. R. Grame, *J. Coating Tech.*, **52**, 73 (1980).
 20. A. Omari, *Polymer*, **35**, 2148 (1994).
 21. A. Omari, *Polymer*, **36**, 815 (1995).
 22. P. J. Flory and J. Rehner, *J. Chem. Phys.* **11**, 512 (1943).
 23. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", 5edited by A. W. Adamson, John Wiley, New York (1990).
 24. J. Ricka and T. Tanaka, *Macromolecules*, **17**(12), 2916 (1984).
 25. J. Grignon and A.M. Scallan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25**, 2829 (1980).
 26. V. G. Poulpoulou and H. Taube, *Inorg. Chem. Acta*, **319**, 123 (2001).
 27. J. S. Park, J. W. Park, and E. Ruckenstein, *Polymer*, **42**, 4271 (2000).
 28. F. M. Fowkes, D. C. McCarthy and M. A. Mostafa, *J. Colloid and Interface Sci.*, **78**, 200 (1980).
 29. D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969).
 30. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", edited by S. Wu, Marcel Dekker, New York (1982).
 31. S. J. Park, M. K. Seo, and H. B. Shim, *Materials Sci. and Eng. A*, **352**, 34 (2003).
 32. J. D. Kim, L. H. Sperling, and A. Klein, *Macromolecules*, **27**, 6841 (1994).
 33. S. J. Park, K. S. Cho, M. Zaborski, and L. Ślusarski, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 23 (2003).
 34. S. J. Park and J. S. Kim, *Elastomer*, **35**, 122 (2000).