

아크릴계 수계도로 필름의 물성과 특성

김 중 현

연세대학교 화학공학과

1. 서 론

지금까지 국내에서 사용하고 있는 고분자 필름은 주로 용매에 기초한 것이기 때문에 환경에 좋지 않은 영향을 주고 있는 실정이며, 이들 물질과 같은 성능을 가지면서도 보다 환경 친화적인 물질로 이를 대체하려는 기술이 주목을 받고 있다. 그러나, 환경 문제에 대한 인식도가 낮은 국내에서는 대부분 유기 용매에 기초한 코팅제를 사용하고 있으며, 일부 개발되고 있는 에멀전형 코팅제는 수용성 소재 개발 기술의 부족으로 인하여 물성에 있어 외국 제품에 대해 질적인 경쟁력을 지닌 제품을 개발하지 못하고 있다.

유화 중합 기술은 냄새가 매우 적고 화재의 위험과 대기로 배출되는 용매의 양을 줄일 수 있기 때문에 선진 각국에서는 널리 응용되고 있다. 유화중합에 의해 제조된 라텍스는 필름을 형성하는 고분자량의 물질로 잘 분산된 균일한 상태로 존재하나 열을 가하여 용매 또는 분산매가 증발하면 입자가 서로 융합되어 얇은 필름을 형성한다. 합성 라텍스 코팅제는 다른 코팅제와 비교해 볼 때 액상에서 낮은 점도를 가지고 있으며, 유기 용매를 사용한 것보다 가격, 독성 등의 여러 면에서 우수한 성질을 가지고 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 수성 코팅제는 용매를 사용하지 않고 대부분 아크릴계 에멀전 고분자로서 우수한 유지능(holdout property)을 가지고 있다.

에멀전 고분자는 좋은 기계적 물성을 필요로 하는 곳에 점착력 있는 matrix형태로 주로 사용된다. 다시 말해 코팅제, 접착제, 열가소성 수지와 같은 용도에 널리 쓰이고 있는데 이러한 에멀전 고분자는 그 적용 범위에 따라 약간의 차이가 있다. 예를 들어 페인트 코팅용으로 제조된 라텍스는 주위 온도 혹은 비교적 높은 온도에서 건조되는 반면에, 열가소성 수지용 라텍스는 먼저 응집되고 그런 다음 열을 가해 기계적으로 성형된다. 그러나 이 모든 입자들은 공통적으로 필름 형성 과정을 거쳐야만 한다.

라텍스는 종종 intraparticle crosslinking을 하는데, poly(styrene/butadiene) 공중합체의 경우에 있어서 intraparticle crosslinking는 반드시 일어나고, 필름의 기계적 성질을 향상시키기 위해서 가교제를 첨가하기도 한다[1].

여러 가교된 고분자들은 페인트, 프린트용 잉크, 접착제, 봉합제, 캡슐제, 전기·전자의 구성 성분등에서 광범위하게 활용되고 있다. 가교 반응은 라텍스 필름의 물리적 성질을 변화시키고 일반적으로 이를 향상시킨다[1].

본 고에서는 고분자 라텍스로부터 필름을 제조할 때 필름의 결합력 증가와 이로 인한 기계적 강도의 증가에 영향을 미치는 인자를 분자 상호확산과 가교방법의 관점에서 다루었다. 또한 가교의 종류를 세분화하여 각각의 예를 들어 설명하였다.

2. 필름 형성 (Film Formation)

고분자 라텍스의 필름 형성은 다단계 현상으로 설명할 수 있다[2-4]. 전형적인 합성 라텍스는 물에 분산된 콜로이드 형태의 구형의 고분자로 이루어져 있다. 라텍스 입자들은 상호 확산하여 연속적인 라텍스 필름을 형성한다.

필름 형성의 속도론과 메커니즘은 기술적으로 중요한 문제이다. 필름형성의 속도에 따라 연속적인 기계적 조작성이 달라지고, 최종적인 강도와 용매 저항성은 필름 형성 메커니즘에 의해 조절될 수 있다.

2.1. 필름형성 메커니즘 (Film Formation Mechanism)

필름형성 메커니즘은 일반적으로 여러 단계로 나누어 볼 수 있다.[5,6] Fig. 1에 필름형성단계의 모식도를 나타내었다.

- (a) 수분증발 또는 건조
- (b) 라텍스 입자의 응집과 변형
- (c) 인접한 라텍스 입자들간의 점진적인 결합 강도의 증가와 인접 입자로부터의 고분자 사슬들의 상호 확산

필름 형성 단계에서 앞의 두 단계에 대한 연구는 활발히 진행되고 있으나 세 번째 단계에 대한 연구는 이에 비해 많지 않다.

(a)와 (b)단계를 설명하기 위한 많은 이론들이 있으며 Dillon 등은 입자 coalescence의 주요인자가 고분자 표면장력이라고 제안하였다[7]. 필름형성과정에서는 라텍스 전체 표면적이 굉장히 감소하게 된다. Fig. 2 (A)에 고분자 입자가 coalescence되는 모식도를 나타내었다. 점성흐름에 의한 라텍스 고분자의 coalescence를 설명하기 위해 Frenet 식이 적용된다.

$$\theta^2 = \frac{3\gamma t}{2\pi r \eta}$$

θ : degree of coalescence

γ : surface tension

t : time

r : particle radius

η : particle viscosity

주어진 라텍스는 γ, t 와 η 이 일정하고, θ^2 는 $(\frac{1}{r})$ 에 비례한다. micrograph를 이용하여 정확하게 γ 를 측정하기 힘들므로, Dillon은 건조중에 각 입자들이 같은 정도로 coalescence 된다고 가정하였다. 따라서 coalescence는 고분자 표면장력이 구동력이 되어 정성흐름에 의해 일어난다고 결론내릴 수 있다.

또한, Brown은 고분자-물 계면장력에 의한 힘이 필름 형성 과정에서 주요한 인자가 아니라고 가정하였다[8]. 그는 물의 표면장력에서 기인하는 모세관 힘, F_c 를 가정하였다. 가정에 의하면 coalescence는 F_c 가 입자 변형에 저항하는 힘, F_g 를 능가할 경우에 일어난다. Fig. 2 (B)에 모세관 힘에 의해 필름이 형성되는 모식도를 나타내었다.

Bradford 등은 필름은 계면 장력에 의해 형성된다는 dry caking이론을 제안하였다[9]. 이 이론 이후에 Brown등은 필름 형성은 모세관압력에 의해 일어나고, 물/공기 계면의 표면 장력에 의한 결과라고 제안하였다. 그 후 Vanderhoff 등은 고분자/물 계면에서의 표면 장력의 중요성을 지적하였고 wet caking이론을 제안하였다[10].

미시적인 분자관점에서 보면, 일단 고분자 입자가 건조나 응집, 기계적 처리에 의해 서로 밀접하게 붙으면 결합강도는 증가하게 된다. 이러한 결합 강도의 증가는 여러 가지 방법을 통해 이루어 질 수 있으며 그 메카니즘은 다음과 같다[11].

- (i) 하나의 입자로부터 인접한 입자로의 고분자의 분자상호확산
- (ii) sintering 혹은 spotwelding과정의 일종인 계면 가교 반응
- (iii) 입자 표면과 가교될 수 있는 균일 혹은 불균일의 void-filling 고분자를 이용한 interstitial crosslinking

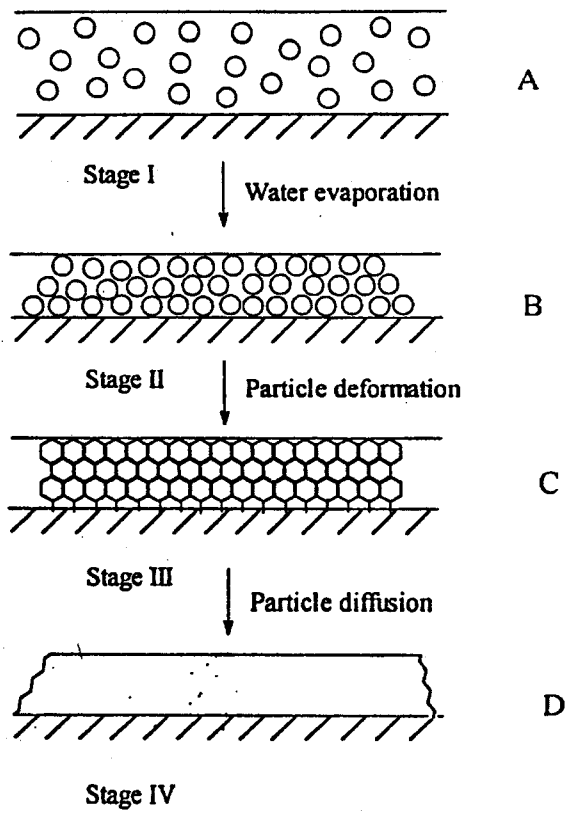


Fig. 1. Schematic diagram of latex film formation. (A) Stage I, latex particle dispersed in water, (B) Stage II, latex particles contact each other, (C) Stage III, latex particles deformation, and (D) Stage VI, coalesced latex film (continuous phase).

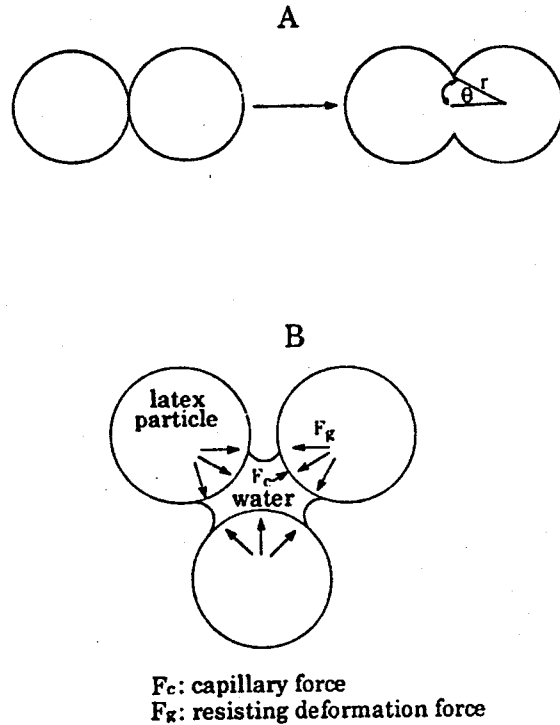


Fig. 2. Driving forces for latex particles to coalesce. (A) Coalescence of latex particles by viscous flow and (B) contracting forces resulting from capillary water in particle interstices.

2.2. 라텍스 필름 형성시 분자 상호확산 (Molecular Interdiffusion in Latex Film)

역사적으로 볼때, 효과적인 분석기계가 없었기 때문에 Voyutskii에 의해 제안된 Autohesive이론 이후에 인접한 라텍스 입자들간의 고분자 사슬의 상호확산에 관련된 논문은 거의 없었다. “더욱 점진적인 coalescence”라 표현되는 이러한 분자 상호확산은 전자 현미경의 사용과 라텍스 필름의 aging 효과를 관찰함으로써 Vanderhoff에 의해 연구되었다[12]. 이 개념을 증명하기 위해 El-Aasser 등은 건조된 필름에서 구형 입자의 잔여 구조가 aging에 의해 감소된다는 사실을 확인하였다[13]. Small-Angle-Neutron-Scattering (SANS)과 같은 새로운 기계들이 이를 해석하고, 어려운 문제들을 해결하는데 도움을 주었다[14-16].

라텍스 필름은 처음에 건조되면 다소 약해지다가 수일이 경과한 후에 점차적으로 기계적 강도가 증가한다. 이러한 기계적 강도의 증가는 경계면을 통과해 있는 고분자 사슬들간의 상호확산에 의한 결합력있는 고체의 형성과 관련된다고 여겨지고 있다. 인접한 입자들의 고분자 사슬들간의 엉킴의 형성은 최종 필름의 기계적 강도의 향상에 결정적인 영향을 미친다. 더 나아가 최종 인장강도의 향상을 위해 입자의 경계면을 통해 고분자 사슬들이 얼마나 상호확산되어야 하는가에 대한 문제도 최근에 연구되고 있다. 최종 인장강도 향상을 위한 최소 침투깊이에 있는 사슬말단 위치의 효과를 설명하기 위해, 입자 표면에 있는 고분자 사슬들이 새로운 엉킴을 빠르게 형성하기 때문에 인접한 입자로 더 효과적으로 확산한다는 것이 주장되고 있다. 그러나 라텍스 입자내에 사슬 말단이 존재하는 고분자가 이웃 분자들과 효과적인 엉킴을 형성하기 위해서는 표면에 존재하는 사슬 말단과 엉킴을 형성하기 전에 먼저 이웃 분자들로 확산되어야 한다. 여기에서 표면에 존재하는 사슬말단과 엉킴은 상호 거리의 함수이다.

3. 라텍스의 가교 반응

일반적으로 가교(cross-linking) 반응은 고분자 사슬들이 서로 결합하여 삼차원의 입체 구조를 형성하여 용해되지 않는 불용성의 고분자를 형성하는 것이다[17,18]. 간단한 가교 반응의 예를 들어보면, A라고 하는 여러 가지의 기능기를 갖는 고분자 사슬들이 A-A형태의 화학적 결합을 형성하는 것이라 할 수 있다. 이러한 고분자 사슬들은 반응기 안에서 기능기(functional groups)들이 반응할 수 있는 조건만 형성되면 서로 가교된다.

가교된 고분자는 여러 중요 관점에서 볼때 선형(linear) 혹은 가지형(branched) 고분자와는 다르다고 할 수 있다. 예를 들어 가교된 고분자는 적당한 용매에 팽윤(swelling)되어 겔(gel)을 형성하지만 용해되지 않는다.

여러 가교된 고분자들은 페인트, 프린트용 잉크, 접착제, 봉합제, 캡슐제, 전기·전자의 구성 성분등에서 광범위하게 활용되고 있다. 상업적으로 중요한 가교물질로는 phenol-formaldehyde resin, epoxy resin, amino resin, polyurethanes, 불포화 polyesters, alkyd resin, silicones, polyimides, 그리고 acrylics등이 있다. 이러한 고분자들은 thermosets 또는 network polymer로 표현될 수 있고, 가교반응은 vulcanization, curing, thermosetting 또는 network formation으로 언급되기도 한다.

가교는 고분자 사슬에 있는 기능기와 반응할 수 있는 둘 혹은 그 이상의 기(group)를 가진 분자인 가교제(cross-linking agent)를 사용함으로써 일어날 수도 있다.

가교 반응은 라텍스 필름의 물리적 성질을 변화시키고 일반적으로 이를 향상시킨다. 물리적 성질의 향상은 유리전이온도(T_g) 이상의 온도범위에서 중요하게 다루어 질 수 있다. 예를 들어 T_g 이하의 온도에서 측정된 modulus는 경미한 변화를 보이는 반면, T_g 이상의 온도에서의 modulus는 가교도가 증가함에 따라 증가한다. 높은 온도에서 비가교 고분자는 일정 하중을 지탱할 수 없는 점성의 유체일 것이고, 가교 고분자는 일반적으로 하중에 지탱할 수 있는 탄성체처럼 거동한다. Creep, compression set, stress relaxation 등이 일반적으로 가교 반응에 의해 향상된다.

다음 그림은 서론에서 언급한 라텍스로부터 얻은 라텍스 필름의 결합강도 증가를 위한 세 가지 메커니즘을 나타내 준다[19,20].

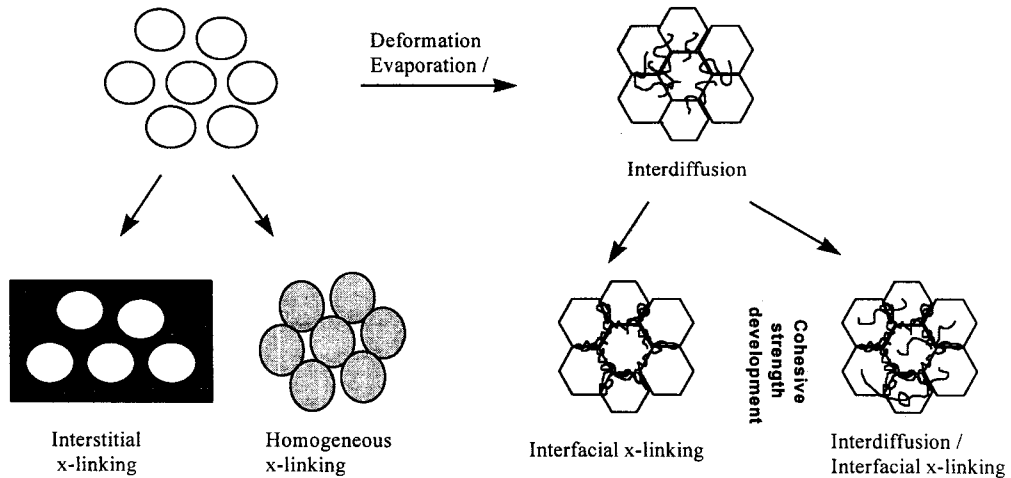


Fig. 3. Schematic diagram of latex film formation and crosslinking mechanism of reactive latexes.

3.1. 계면 가교 반응(Interfacial crosslinking)

필름형성시 인접한 라텍스 입자사이에서 고분자 사슬들간의 입자/입자 간 계면 접촉과 분자 상호확산은 라텍스 고분자 필름의 최종 기계적 강도의 향상에 중요한 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 기능기(functional groups)들이 라텍스입자 구조, 특히 입자 표면에 화학적으로 첨가되는 라텍스 기술에서 이에 대한 많은 예를 찾을 수 있다. 이러한 기(groups)들은 이온결합, 수소결합, 공유결합 등을 통하여 서로 결합하고 가교구조를 형

성한다[21]. 이러한 기능기들의 interparticle interaction과 계속적인 결합은 분자 상호 확산과 비교하여 interfacial crosslinking에 의해 라텍스 고분자 필름의 강도를 향상시킨다. 라텍스 입자의 경계는 필름형성과정의 입자 유합이 완결된 이후에도 명확히 남아있다는 것을 알아야만 한다.

3.1.1. 이온 및 수소 결합

Self-condensation 혹은 autoxidation반응을 하지 않은 라텍스 system은 계면 가교된 에멀전 고분자 필름을 생산하기 위해 melamine, epoxides, polyamine resin과 같은 외부 경화제를 써서 일반적으로 경화시킨다. 외부 가교제는 라텍스 입자 표면에 있는 기능기와 반응하여 가교되거나 혹은 같은 입자에 있는 기능기끼리 가교될 수도 있다. 전형적인 예로 카르복실기는 기능기를 갖는 단량체를 소량 공중합함으로써 입자표면에 붙게 된다. 카르복실기는 라텍스의 기계적, shear 및 freeze-thaw stability 를 향상시키는 것으로 알려져 있고, 전해질에 대한 저항성을 향상시킨다.

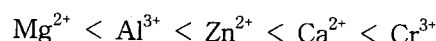
카르복실기를 포함한 라텍스는 무기 혹은 유기 경화제와 외부적으로 경화되거나 혹은 수소결합을 통해 결합하여 계면 가교 구조를 갖는 고분자 필름을 형성할 수 있다.

Bufkin과 Grawe등은 zinc와 외부적으로 가교될 수 있는 전형적인 이온 가교된 카르복실기를 갖고 있는 일련의 라텍스를 예로 들었다[22,23]. 이러한 라텍스들은 가교된 필름으로 그 기능을 나타낸 후 간단한 세정으로 제거할 수 있는 바닥웍스로 사용될 수 있다.

이런 라텍스들은 암모니아와 같은 염기로 중화될 수 있다. 휘발성인 암모니아는 필름형성의 입자 유합 단계동안 증발한다. 그러면 라텍스 표면에 남아있는 카르복실기는 2가의 zinc이온과 킬레이트되어 이온 가교된 필름을 형성할 수 있다. 그러나 이러한 과정은 가역적이다. 고분자 필름에 염기를 첨가하면 염기에 의해 가교제가 대체됨으로써 이온 가교가 용해될 것이다. 이러한 카르복실 라텍스로부터 나온 필름의 코팅성은 라텍스 입자에 있는 카르복실기의 농도와 입자 표면에 있는 카르복실기의 밀도, 그리고 입자 주변의 그들의 분포에 의존되는 것으로 알려져 있다[23].

또한 라텍스 입자 크기와 금속-카르복실간의 상호작용의 유형과 성질에도 의존된다.

Bufkin과 Grawe 는 최종 코팅의 기계적 강도를 증가시키는 순서대로 금속성 가교제 (metallic crosslinking agent)를 분류하였다. 그 순서는 다음과 같다[22,23].



이것은 카르복실 이온과 경화제 사이에서 이루어진 가교 결합의 강도로 부터 나온 결과이다. 상호작용도가 증가하면 할수록 최종 필름의 기계적 강도는 더욱 더 증대된다. 다른 가교제들이 이러한 카르복실 라텍스를 이온적으로 가교하기 위해 또한 사용되기도 한다.

Moles는 zirconium acetate 혹은 ammonium zirconium carbonate와 같은 zirconium 화합물과 water-borne carboxylated polymers와의 가교를 연구하였다[24]. 카르복실 라텍스에 이러한 화합물을 첨가하면 라텍스 고분자 필름 coating의 heat, scrub and solvent resistance를 향상시킨다고 알려져 있다.

Okubo등은 복합체 입자[P(BA-QDM)/P(S-NaSS)]의 core와 shell간의 계면 이온 가교를 이용하여 일반적으로 복합체 입자[P(BA-PS)]에서 나타나는 상분리 정도를 줄일 수 있었다[25]. 그들은 또한 이러한 변형된 복합체 라텍스로 부터 얻은 필름의 인장강도를 연구하였고, 이를 변형되지 않은 PBA/PS복합체로 부터 얻은 필름의 기계적 강도와 비교 분석하였다. Okubo등은 전자 현미경 분석을 통하여 상분리가 확연히 지연되는 것을 알았고, 계면 이온 가교 과정은 core와 shell 경계면의 높은 상용성(compatibility)에 의해 해석될 수 있음을 알았다. 그들은 또한 이온 가교 되어 변형된 복합체 입자의 최대 인장 강도와 toughness가 변형되지 않은 PBA/PS 복합체 라텍스의 것보다 훨씬 우수함을 알았다. 이와 같은 개념은 필름형성 과정동안 이온 결합이 가능한 기능기를 갖고 있는 인접한 라텍스 입자들의 계면 가교로 설명될 수 있다.

3.1.2. 공유 결합 (Covalent interactions)

공유 결합을 이용한 계면 가교는 기능기의 종류에 따라 몇 가지로 나눌 수 있다. Methylol functional group, carboxyl functional group, alkoxysilane 유도체를 각각 이용한 가교와 autoxidation을 이용한 가교도 이 범주에 속한다고 할 수 있다.

카르복실기를 이용한 계면 가교 반응

- 이미 언급한 바와 같이 카르복실기를 갖는 라텍스에 대한 이온 계면 가교이외에, epoxy나 acrylamide유도체와 가교반응할 수 있는 카르복실 라텍스의 반응성 때문에 carboxyl functional group은 또한 공유결합을 이룰 수 있는 여러 종류의 기능성 단량체와 반응한다. 예로써 카르복실기를 갖는 SB(styrene-butadiene) latex와 epoxy또는 Isocyanate와 같은 기능기를 갖는 반응성 라텍스(reactive latex)와의 공유결합을 통한 계

면 가교반응에 의해 필름 물성을 향상시킬 수 있다[26]. Fig. 4에 카르복실기와 epoxy기 간의 화학적인 반응을 도식적으로 나타내었다. 그림에서 보듯이 두 기능기간의 공유결합을 통한 사슬의 결합은 150°C에서의 열처리를 통해 이루어 지게 된다. Fig. 5는 가교반응에 의해 사슬들간의 결합이 이루어진 후의 물성의 변화를 나타내 주는 그림이다. 그림에서 보듯이 가교된 후의 고분자 필름의 modulus값이 증가된 것을 알 수 있다.

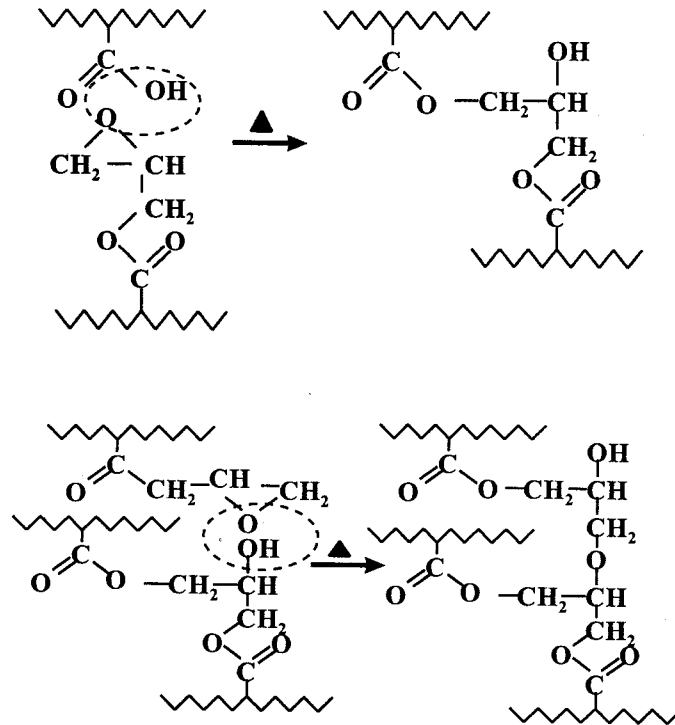


Fig. 4. Schematic diagram of crosslinking mechanism in carboxyl-epoxy reactive latex system.

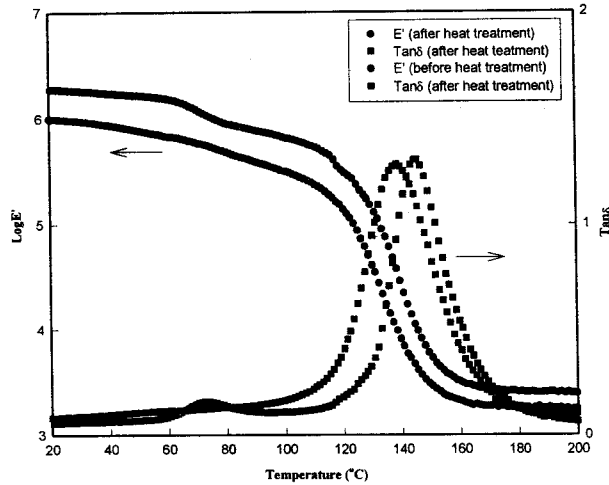


Fig. 5. Dynamic mechanical properties for carboxyl-epoxy reactive latex system.

Film annealing stage 동안 인접한 라텍스 입자간의 계면 가교를 통한 반응과 충분한 확산이 일어나게 하기 위한 사슬 유동성의 증가를 위해 보다 높은 경화 온도를 필요로 한다. 경화된 필름의 인장 강도의 증가는 입자간의 계면 가교에 기인한다.

입자 표면의 기능성기가 인장 강도에 미치는 영향을 Fig. 6에 나타내었다[27]. 열처리 초기에는 인장강도가 단독 중합체의 것에 비하여 큰 차이를 나타내지 않지만 점차 열처리되면서 기능성기의 인장 강도에 대한 효과는 커지게 나타난다. 이는 가교 반응이 일어나서 입자 경계면에서의 고분자 사슬이 확산이 저하되기 때문이다.

이는 동적 기계적 물성을 조사하여 평균 확산 계수를 아래의 식에 의하여 산출함으로써 알 수 있다. 가교화된 고분자 필름의 경우에는 계면사이의 사슬의 유동성이 제한적이기 때문에 분자 확산을 떨어뜨리게 된다.

$$\log J' = \log J'' = -0.5 \log \omega - \log(a\rho N_0 / 4M_0) - 0.5 \log(4\xi_0 kT / 3)$$

$$D = \kappa T / \xi_0$$

Fig. 7에 전형적인 등온 master curve를 나타내었다. 가교화된 필름의 곡선을 보면 저주파수 영역에서 compliance 가 비교적 평활하게 나타는 것을 알 수 있는데 이는 고분자 사슬의 망상 구조로 인하여 사슬 완화 거동이 보다 느리기 때문이다[28,29].

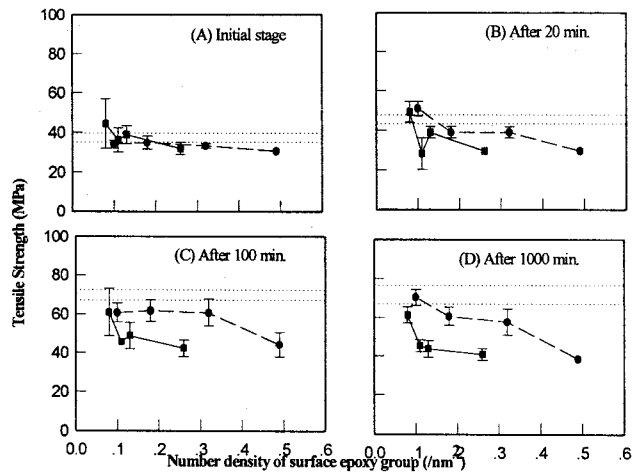


Fig. 6. Tensile strength vs. No. density of epoxy group for blended (circle) and copolymer samples (square). (dot line: PMMA homopolymer)

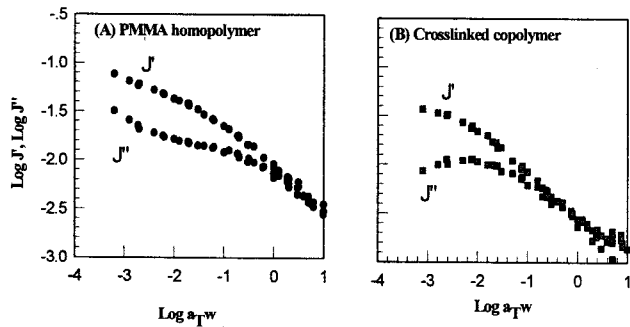


Fig. 7. Log-log plot of the isothermal master curves of PMMA homopolymer (A) & crosslinked polymer (B) and interdiffusion effect on the tensile strength development.

3.2. Interstitial crosslinking

Interstitially crosslinked latex system은 가교된 고분자 네트워크 안으로 분산된 열가소성 라텍스 입자의 조합으로 이루어져 있다.

이러한 가교 반응의 대부분은 연속적인 가교 네트워크를 형성할 수 있는 void-filling 수용성 레진이나 수분산성 입자들간에 일어난다. 몇몇 가교 반응은 또한 인접한 열가소성 라텍스 입자의 표면에 있는 기능기들 사이에서 일어나기도 하고, 가교된 고분자 구조 안에 있는 기능기와 이러한 기능기들 간에서 일어나기도 한다. 가교 matrix를 형성하기도 하는 대부분의 resin은 alkyd resin, aminoplast resin, epoxy resin modifier, polyisocyanate 등을 포함한다[30]. 그러한 시스템에 alkyd resin을 첨가하면 필름의 접착력, 필름강도, 내식성 등이 향상된다. Aminoplast resin을 첨가하면 코팅시 필름강도, 충격강도, 내구성 등이 매우 좋아진다. 이런 종류의 레진으로 대표적인 것은 methylated urea-formaldehyde resin이다.

Epoxy resin modifier는 최종 고분자 필름에 저온 경화성질과 탄력성, 유연성을 주는데 사용된다. Polyisocyanate는 열가소성 라텍스 입자와의 혼화성이 더 좋고, 코팅시 상용성과 보전성이 우수하다.

3.2.1. Hydroxy 와 Epoxy 기능성 가교 라텍스

Grawe와 Bufkin은 hydroxy와 epoxy기능기를 토대로 하는 가교 라텍스 시스템을 요약한 바 있다[31]. Hydroxy group은 전형적으로 hydroxyethyl acrylate와 같은 기능성 단량체(functional monomer)를 사용하여 라텍스에 첨가한다. 사용될 수 있는 다른 단량체로는 N-methylol acrylamide, hydroxypropyl methacrylate, 그리고 hydroxyethyl methacrylate등이 있는데 이들의 반응 효율을 높이기 위해서 melamine resin을 섞기도 한다.

이러한 라텍스들은 일반적으로 강산으로 촉매화된 약 20% solids정도의 hexakis melamine resin과 경화된다. 다른 경화제(curing agent)에는 methylol을 포함하고 있는 단량체와 polyamine, epoxies and isocyanate curing agent등이 있다. 경화제로서 methylated urea-formaldehyde resin을 사용하면 저온 경화성 라텍스를 만드는데 효과적이다. 소량의 공중합된 acid를 라텍스에 첨가하면 어느 정도의 공조효과가 나타난다. 이렇게 만든 코팅제는 뛰어난 water and acid resistance를 갖는다. 게다가 최근에 Lees등은 새로운 가교 가능한 단량체인 MAGME 100 (methyl acrylamidoglycolate methyl

ether)를 다루고 있는데, 이는 유화중합 시스템에서 아크릴 단량체와 공중합할 수 있다 [32]. 산 촉매 조건하에서 hydroxyethyl acrylate와 같은 hydroxy functional monomer와 이 단량체를 공중합하면 상온에서 self-crosslinkable system을 구축하게 되고, 그 결과로 우수한 경도와 solvent-resistance성질을 갖는 코팅제를 생산하게 된다.

Epoxy 기능성 라텍스는 대표적인 epoxy기를 갖는 기능성 단량체인 glycidyl methacrylate나 glycidyl acrylate와 다른 아크릴 단량체를 공중합함으로써 얻을 수 있다 [33]. Glycidyl기는 대개 상온에서 nucleophilic addition 반응에 잘 견디고, premature gelation의 위험없이 안전하게 중합된다.

3.2.2. 외부 경화제를 이용한 가교

Melamine 이나 urea-formaldehyde resin과 같은 유기 가교제는 하이드록시기 또는 카르복실기를 갖고있는 라텍스를 가교시키는데 사용될 수 있다. 예를 들어 Schwartz와 McReynolds는 melamine formaldehyde (MF) resins 을 이용하여 카르복실기를 갖는 styrene-butadiene 라텍스의 가교에 대해 연구하였고[34], methoxy기를 많이 함유하게 되면 MF resin 스스로 간의 self-condensation 반응보다는 카르복실기와 MF resin사이의 interstitial crosslinking 반응이 일어난다는 것을 알게 되었다. 높은 온도와 산 촉매는 이러한 반응이 일어나는데 필수적인 요소이다.

최근에 Vijayendran, Iacoviello 그리고 Derby등은 amino-formaldehyde, epoxy-phenols, isocyanates 그리고 다른 외부 가교제와 가교될 수 있는 카르복실기나 하이드록시기를 첨가한 ethylene-vinyl chloride 라텍스를 연구하고 있다[35]. 이러한 라텍스는 필름의 water sensitivity를 증가시키고 그 결과 solvent-based coating에 비해 water-borne coating의 성능을 떨어뜨리게 되는 외부 계면활성제나 다른 water-sensitive성분을 사용하지 않고 만들어 진다.

4. 고분자 라텍스 필름의 물성 측정 방법

4.1. 고분자 필름의 흡수성 분석

고분자 필름에 대한 수분 흡수는 입자의 형태, 사슬의 가교정도 및 고분자 사슬의 상호확산 정도에 따라 달라지며, 따라서 고분자 입자의 필름 형성 메커니즘을 해석하는데

있어서 좋은 배경이 될 수 있다.

본 연구에서는 사슬의 가교정도와 상호확산 정도를 변수로 하여 nano-size 입자를 갖는 수용성 고분자 라텍스를 제조한 후 이들 필름의 확산계수와 water sorption 거동을 살펴본다[36-39]. Sorption 실험에서 일정한 초기 압력 P_i 를 갖는 확산물질(diffusant substance)의 증기와 평형 상태에 있는 일정한 고분자 필름이 순간적으로 같은 증기의 다른 압력 P_f 에 노출되면, 필름 무게의 증감은 일정하게 유지되는 압력 P_f 에 대한 시간 t 의 함수로 측정된다. 일반적인 absorption 실험의 경우, 초기의 필름은 확산 물질이 없는 상태, 즉 P_i 를 0으로 간주하게 된다.

Sorption 실험으로부터 얻은 데이터는 일반적으로 \sqrt{t} 에 대한 건조 고분자 단위 gram 당 흡수된 증기의 양, $M(t)$ 로 plot하여 나타내며, 이 곡선을 absorption curve, 간단히 sorption curve라고 한다. 적당한 시간이 지난 후 sorption은 필름이 더 이상 확산 물질을 흡수하지 않는 평형 상태에 도달하게 되며, 이 단계에서의 $M(t)$ 를 $M(\infty)$ 라 한다.

Sorption 과정은 확산에 대한 Fick's law을 이용하여 거시적 관점에서 정량적으로 표현되어질 수 있다. 등방성 고분자에 대한 확산 물질의 일차원적인 sorption에 대하여, 대류 물질전달이 없는 경우의 확산은 확산에 대한 Fick's law, 즉 식 (1)로 표시될 수 있다.

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

이 식은 연속방정식(equation of continuity), 즉 식 (2)로 표현할 수 있다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

이와 같이 Fickian diffusion model을 이용하여 구한 이론값과 water sorption 실험을 통한 실험치와의 비교분석을 통해 미세 고분자 입자의 필름 형성 메커니즘을 규명하고 필름의 물성을 평가한다.

4.2. 고분자 필름의 점탄성 성질을 통한 MFFT 예측

MFFT(minimum film formation temperature)는 시각적으로 투명하고 crack이 없는

film을 제조할 수 있는 온도이다. MFFT는 ASTM D1354-91에 따라 Sheen temperature gradient bar를 이용하여 측정할 수 있다[40-42]. 그러나 이를 이론적으로 예측하는 것도 가능하다. Latex로부터 film제작시 MFFT예측에 필요한 파라미터들을 정리해보면,

- (1) 입자크기
- (2) 건조시간(t^*)
- (3) film의 두께
- (4) 수분 증발 속도 : 상대습도, film위 공기 순환 속도와 관련
- (5) driving force : driving force가 클수록 주어진 온도에서 film 제조가 쉬워진다.
- (6) latex solids content

MFFT를 결정할 때 relaxation time과 온도와의 관계를 알아야 하며 이는 DMTA를 이용하면 실험적으로 쉽게 구할 수 있다. Relaxation time과 온도와의 관계는 Adam-Gibbs relationship을 통해 수식으로 정리할 수 있다.

4.3. 고분자 film의 점탄성 성질을 통한 Diffusion coefficients의 결정

Film의 cohesive strength는 film 형성 과정중 further coalescence라 불리는 입자간의 interdiffusion을 통해 강화될 수 있다. Interdiffusion정도는 확산계수를 구함으로써 예측할 수 있다[40,43-46].

Torsion Rheometer를 통하여 shear storage modulus(G') 값과 $\tan\delta$ 값을 구한다. G' 와 $\tan\delta$ 은 frequency의 함수이므로 frequency를 x축으로 잡아서 graph를 그릴 수 있다.

$$J' = \frac{1/G'}{1 + \tan^2\delta} \quad (1)$$

(1)식을 통하여 $\log J'$ 와 $\log w$ 의 graph를 그린다.

한편, $\tan\delta = \frac{G''}{G'}$ 이고, $J'' = \frac{1/G''}{1 + (\tan^2\delta)^{-1}}$ 이므로 $\log J''$ 와 $\log J'$ 를 같은 축으로 삼아 $\log w$ 에 대해서 graph를 그린다. $\log J'$ 와 $\log J''$ 가 같아지는 점을 찾아서 그 점에서의 -frequency와 $\log J'$, $\log J''$ 를 다음 (2)식에 대입하면 friction coefficient인 ζ_0 를 구할 수 있다.

$$\log J' = \log J'' = -0.5 \log w - \log(a\rho N_o/4M_o) - 0.5 \log(4\xi kT/3) \quad (2)$$

최종적으로 구하고자 하는 diffusion coefficient인 D_s 값은 다음 (3)식으로 구할 수 있다.

$$D_s = kT\mu_s = kT/\xi_o \quad (3)$$

4.4. Atomic Force Microscopy (AFM)

Atomic Force Microscope (AFM)는 원자 현미경의 일종으로서 대부분의 AFM은 0.1nm범위 아래의 종단면의 해상도를 나타내며 축방향은 대개 더 낮은 범위까지 나타낼 수 있다. 이 장비는 물질의 초미세구조는 물론 macro-scopic한 구조까지 일반적인 물질의 구조를 연구하는데 널리 이용된다. Fig. 8에 AFM의 모식도를 나타내었다. AFM을 통하여 필름형성의 두 번째 단계-라텍스 입자의 응집과 변형-에 있어서의 morphology변화를 순간순간 연속적으로 관찰할 수 있다. 일반적인 AFM의 작동모드는 소위 contact모드라 하는데 이때 AFM의 기울기는 표면에 접촉된 상태를 유지하게 된다. 또 다른 모드로는 소위 tapping모드라 불리우는데, 이 경우는 기울기가 여러 point로 이동하게 된다.

이러한 원자 현미경이 SEM등 기존의 전자 현미경과 다른 점은 3차원적 image를 얻을 수 있으며 시료가 도체냐 부도체냐에 대한 제약이 없고 시료를 진공 속에 장치하지 않음은 물론 액체 속의 대상 물질을 관찰 할 수도 있음을 들 수 있다. Fig. 9에 AFM에 의해 측정된 poly(butyl methacrylate) (PBMA) 라텍스 필름의 3차원적인 그림을 나타내었다.

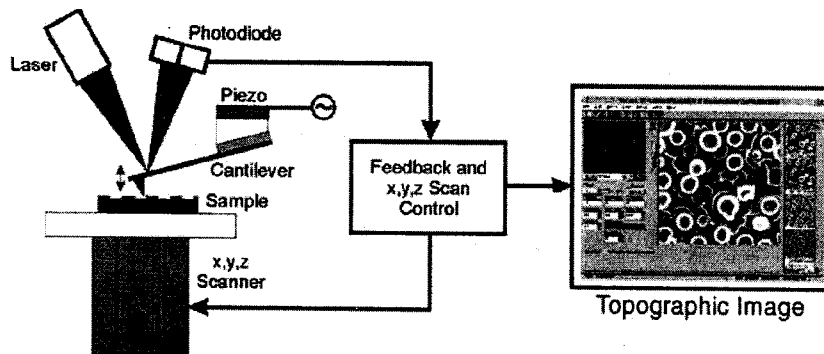


Fig. 8. Schematic diagram of atomic force microscopy (AFM).

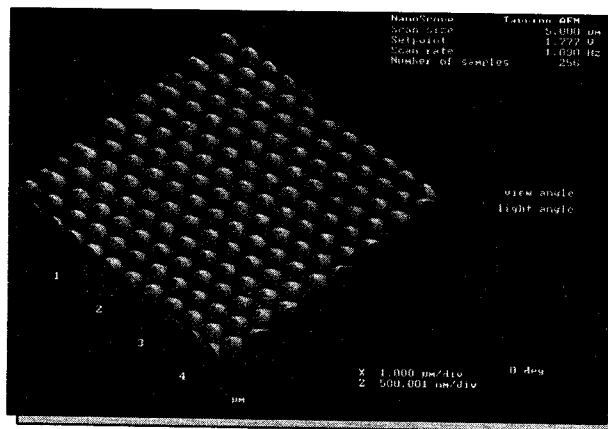


Fig. 9. Three-dimensional surface plot of PBMA latex film measured by AFM.

5. 결 론

필름이 형성되는 응집상에서 인접한 라텍스 입자들 간에 고분자 사슬의 입자/입자 혹은 계면 접촉과 분자 상호확산은 라텍스 고분자 필름의 결합력을 증가시킨다. 라텍스 고분자 필름의 최종 기계적 강도는 입자의 경계가 사라짐에 따라 계속 증가하며 상호 확산되는 고분자 사슬의 엉킴 정도는 임계점에 도달할 것이다. 이온결합, 수소결합, 공유결합 등에 의해 가교 반응을 할 수 있는 기능성 물질을 화학적으로 첨가함으로써 인접 고분자 입자의 계면 영역을 조절하여 강도를 증가시킬 수 있다. 그 결과로 interfacial 혹은 interstitial 가교된 고분자 네트워크가 형성되는 것이다.

본 고에서는 라텍스로부터 가교된 고분자 필름을 만드는데 있어서의 화학적 가교반응의 종류와 필름의 기계적 강도와 관련된 물리적 현상을 해석하는데 초점을 두었다. 환경 규제로 인해 solvent-based 고분자 물질이 water-borne 고분자 물질로 바뀌어가는 요즘 추세에 이렇게 제조된 필름은 산업적으로 그 중요성이 매우 증대되고 있다.

참고문헌

1. F. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, " Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", John Wiley & Sons Inc., New York, Vol. 4 (1986).
2. J. D. Kim, L. H. Sperling, and A. Klein, *Macromolecules*, **27**, 6841 (1994).
3. J. Y. Yoo, L. H., Sperling, C. J. Glinka, and A. Klein, *Macromolecules*, **24**, 2868 (1991).
4. D. Juhue, and J. Lang, *Macromolecules*, **27**, 695 (1994).
5. Y. K. Wang, A. Kats, D. Juhue, and M. A. Winnik, *Langmuir*, **8**, 1435 (1992).
6. K. Hahn, *Makromol. Chem. Suppl.*, 10/11, 447 (1985).
7. R. E. Dillon, et al., *J. Colloid Sci.*, **6**, 108 (1951).
8. G. L. Brown, *J. Polym. Sci.*, **22**, 423 (1956).
9. R. E. Dillon, L. A. Matheson and E. B. Bradford, *Colloid Sci.*, **6**, 106 (1951).
10. J. W. Vanderhoff, et al., *J. Macromol. Chem.*, **1**, 361 (1966).
11. E.S. Daniels, and A. Klein, *Prog. in Organic Coating*, **19**, 359 (1991).
12. J. W. Vanderhoff, *Br. Polym. J.*, **2**, 161 (1970).
13. M. S. El-Aasser, and A. A. Robertson, *J. Paint Tech.*, **47**, 50 (1975).

14. K. Hahn, Adv. Study Inst. Polym. Colloids. (NATO), France (1988).
15. K. Hahn, G. Ley, H. Schuller, and R. Oberthur, *Colloids & Polym. Sci.*, **264**, 1092 (1986).
16. K. Hahn, G. Ley, and R. Oberthur, *Colloids & Polym. Sci.*, **266**, 631 (1988).
17. R. W. Rees, *Mod. Plast.*, **42**, 209 (1964).
18. US patent, 3,264,272 (1966).
19. A. Zosel, and G. Ley, *Macromolecules*, **26**, 2222(1993).
20. Y. Inaba, E.S. Daniels, and M.S. El-Aasser, *J. Coating Tech.*, **66**, 63(1994).
21. S. Yoo, L. Harelle, E. S. Daniels, M. S. El-Aasser, and A. Klein, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **58**, 367 (1995)
22. B. G. Bufkin and J. R. Grawe, *J. Coating Tech.*, **50**, 83 (1978).
23. B. G. Bufkin and J. R. Grawe, *J. Coating Tech.*, **52**, 73 (1980).
24. P. J. Moles, *J. Polym. Paint Colour*, **178**, 154 (1988).
25. M. Okubo, S. Yamaguchi, and T. Matsumoto, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1075 (1986).
26. Y. J. Park, H. J. Ha, and J. H. Kim, *Polymer Gels and Network*, **5**, 153 (1997).
27. Y. J. Park, H. J. Ha, and J. H. Kim, *Polym. Int.*, accepted (1977).
28. J. H. Kim, M. chainey, and J. W. Vanderhoff, *J. of Polym. Sci.:Part A*, **27**, 3187 (1989).
29. Y. J. Park, and J. H. Kim, *Polym. Eng. & Sci.*, accepted (1997).
30. R. J. Growe, and G. B. Bufkin, *J. Coating. Tech.*, **50**, 41 (1978).
31. R. J. Growe, and G. B. Bufkin, *J. Coating. Tech.*, **50**, 70 (1978).
32. R. G. Lees et al, Proc. *Water-borne High Solids Coat. Symp.*, 505 (1989).
33. A. D. Upson, *J. Polym. Sci., Polymer Symp.*, **72**, 45 (1985).
34. E. J. Schwartz, and B. K. McReynolds, *Tech. Symp. Non-woven Tech.*, 64 (1979).
35. B. R. Vijayendran, J. G. Iacoviello, and R. Derby, *J. Coat. Technol.*, **61**, 45 (1989)
36. J. Crank, "The mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford (1976).
37. J. Crank, and G. S. Park, "Diffusion in Polymers", Academic Press, London (1968).
38. J. M. Vergnaud, "Liquid Transport Processes in Polymeric Materials: Modeling and Industrial Applications", Plentice Hall, Emglewod Cliffs, New Jersey (1991).
39. C. M. Hansen, *Polym. Eng. & Sci.*, Mid-March, **20**, 252 (1980).
40. A. Toussaint and M. De Wilde, *Progress In Organic Coatings*, **30**, 113 (1997).

41. J. W. Schultz and R. P. Chartoff, *Journal of Coatings Technology*, **68**, 861, 97 (1996).
42. C. S. Kan, L. H. Kim, D. I. Lee and R. L. Van Gilder, *Tappi Journal*, **80**, 5, 191 (1996).
43. J. Richard and K. Wong, *J. of Polym. Sci.: Part B*, **33**, 1395 (1995).
44. E. S. Daniels and A. Klein, *Progress in Organic Coatings*, **19**, 359 (1991).
45. J. Richard and J. Maquet, *Polymer*, **33**, 19, 4164 (1992).
46. M. Joanicot, K. Wong, J. Richard, J. Maquet and B. Cabane, *Macromolecules*, **26**, 3168 (1993).

