

## 유화 Chlorosulfonated Polyethylene Rubber (CSM)의 제조 및 특성 연구

이 은 경 · 최 교 창 · 최 세 영<sup>†</sup>

청주대학교 화학과

(2004년 8월 16일 접수, 2004년 12월 16일 수정 및 채택)

### Preparation and Characterization of Emulsified Chlorosulfonated Polyethylene Rubber (CSM)

Eun-Kyoung Lee, Kyo-Chang Choi, and Seo-Young Choi<sup>†</sup>

Department of Chemistry, Chongju University, Chongju 360-764, Korea

(Received August 16, 2004, Revised and Accepted December 16, 2004)

**요약** : 본 연구에서는 CSM 에멀전의 물성을 향상시키고자 금속성 가교제인 magnesium carbonate 및 calcium hydroxide를 첨가하여 가교밀도, 열적특성, 표면자유에너지 그리고 인장강도, 파단신율 및 인열강도 특성을 고찰하였다. 금속성 가교제인 magnesium carbonate 및 calcium hydroxide 양이 증가함에 따라 CSM 에멀전 필름은 가교밀도는 증가하였고, 이에 내수성과  $T_g$  값도 증가하였다. 금속성 가교제로 magnesium carbonate를 첨가하였을 때 calcium hydroxide에 비해서 다소 높은 가교밀도와  $T_g$  값을 보였다. 하지만 CSM 에멀전 필름의 표면에너지 및 기계적 특성들은 다소 다른 거동을 보였다. Magnesium carbonate 0.75% 그리고 calcium hydroxide 1.0% 첨가한 경우가 가장 높은 표면 자유에너지 값과 인장강도 및 인열강도를 보였으나, 그 이상의 양을 첨가하였을 경우에는 오히려 감소함을 확인하였다. 그러므로 본 연구에서 CSM 에멀전의 물성을 향상시키는데 적용 되는 금속성 가교제로서 calcium hydroxide 보다 magnesium carbonate가 더 적합하며, 0.75% 첨가하였을 때 보다 향상된 물성을 얻을 수 있었다.

**ABSTRACT** : In this work, magnesium carbonate and calcium hydroxide as metallic crosslinking agent were added to chlorosulfonated polyethylene rubber (CSM) emulsion to enhance the mechanical properties of emulsion film such as tensile strength, elongation at break, and tear strength and crosslinking density, thermal features, and surface energy were also investigated.

Crosslinking density of the CSM emulsion film with increasing the amount of magnesium carbonate and calcium hydroxide increased, leading to the enhancement of water resistance. It was shown that compared with calcium hydroxide, magnesium carbonate had a little higher crosslinking density and  $T_g$  value. The surface energy and mechanical characteristics of the CSM emulsion film, however, showed somewhat different behaviors. The highest surface energy, tensile strength, and tear strength were observed when 0.75% for magnesium carbonate and 1.0% for calcium hydroxide were added respectively. Therefore, it can be concluded that as metallic crosslinking agent to improve water resistance and mechanical properties of the CSM emulsion, magnesium carbonate is more preferable to calcium hydroxide

**Keywords** : metallic crosslinking agent, chlorosulfonated polyethylene rubber(CSM) emulsion, surface energy, mechanical properties

<sup>†</sup> 대표저자(e-mail : sychoi@chongju.ac.kr)

## I. 서 론

폴리에틸렌에  $\text{SO}_2$ 와  $\text{Cl}_2$ 의 공반응 (coreaction)을 일으키는 Reed-Horn 반응을 이용하여  $\text{Cl}_2$ 와  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  치환체를 도입시킨 chlorosulfonated polyethylene rubber (이하 CSM)는 1951년 DuPont사에 의해 Hypalon이라는 상품명으로 소개된 고분자이다.<sup>12</sup> 기교점 역할을 하는 sulfonyl chloride 내에 약 1%의 황을 함유하는 CSM은 사슬의 유연성과 염소 함량비에 따라 내구성, 내용제성, 고온에서의 인장강도 등이 개선되거나 가공성과 저온특성이 저하되는 단점을 갖는다.

Diene rubber와 달리 분자내에 불포화 결합이 없는 CSM은 내후성, 내구성, 내용제성, 내화학성 및 내코로나성이 우수하여 용제계 도료 및 코팅재료 뿐만 아니라 옥외용 전기 절연물에도 많이 응용되고 있다. 그러나 코팅시 유기용제가 방출된다는 점이 용제형 코팅의 가장 큰 단점으로 지적되고 최근 환경에 대한 중요성이 사회전반에 걸쳐 대두되고 전세계적으로 환경문제에 대한 규제법률이 엄격해짐에 따라 코팅산업은 환경오염의 주원인인 휘발성 유기화합물 (Volatile Organic Compounds, VOC) 대신에 물을 용매로 사용하는 방안을 제시하고 있다.<sup>3,5</sup>

물을 용매로 하는 수계형 코팅은 일반적으로 대기오염이 없고, 휘발성 유기용매에 의한 화재 위험성과 독성을 제거할 수 있는 장점을 가진다. 또한 접착성이 없는 물질과 접착성이 저하된 오래된 코팅물에 대한 접착특성이 우수하며 플라스틱 제품에도 코팅이 가능한 장점을 지니므로 수용성 코팅에 적용이 가능한 물질의 제조가 절실히 요구되고 있는 실정이다.<sup>6,7</sup> 이런 요구를 만족시키기 위한 방법으로서 유화기술을 이용하여 수용성 물질인 에멀전의 제조를 들 수 있다. 유화에 의한 방법으로 제조된 안정한 에멀전 고분자는 우수한 기계적 물성을 필요로 하는 곳에 주로 접착력 있는 매트릭스 형태로 사용되며 코팅제, 접착제 및 열가소성 수지에 많이 적용되고 있으며, 공통적으로 필름형성 과정을 거쳐야만 한다. 이 에멀전은 물을 분산매로 하고, 고분자 입자가 잘 분산된 균일한 상태로 존재하므로 코팅시에 분산매인 물의 증발로 입

자들은 서로 융합하여 얇은 필름을 형성한다. 필름형성 속도론과 메카니즘은 코팅시 중요한 기술적 문제이며, 필름 형성 속도에 따라 연속적인 기계조각이 달라지고 최종 고분자 필름의 강도, 기계적 물성 및 용매 저항성은 필름 형성 메카니즘에 따라 조절될 수 있다.<sup>8</sup> 또한 필름의 기계적 물성은 인접한 에멀전 입자 간에 고분자 사슬의 상호 확산과 계면기교반응에 의해 향상될 수 있다. 미시적인 분자적 관점에서 볼 때, 고분자 입자가 건조나 응집 그리고 기계적 처리 과정에 의하여 서로 밀접하게 접촉되면 결합강도는 증가하게 된다.<sup>9</sup> 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.<sup>10</sup> 그리고 작용기들이 입자표면에 화학적으로 첨가 결합되어지는 작용기들은 가교구조를 형성할 수 있으며, 입자간 상호작용으로 계면기교에 의하여 이온결합, 수소결합 및 공유결합 등의 결합을 형성하여 기계적 강도 및 용매 저항성을 향상시킬 수 있다.<sup>11</sup>

또한 에멀전에 금속 이온 가교제를 첨가하여 제조된 필름은 첨가 전과 비교할 때 내수성이나 내열성 등이 향상된다.<sup>12</sup> Bufkin과 Grame는 최종코팅의 기계적 강도를 증가시키는 금속 이온 가교제를  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ 와 같이 분류하였다.<sup>13</sup> Omari는  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  및  $\text{Al}^{3+}$ 를 가교제로 사용하였고, 이중  $\text{Cr}^{3+}$  그리고  $\text{Al}^{3+}$ 가 유용한 가교제로 작용한다고 보고하였다.<sup>14,15</sup> 즉, 금속 이온 가교제로 인하여 인접한 사슬 입자간 엉킴(entanglement) 현상이 발생되어 2차 결합력이 강화되어 보다 밀접한 분자사슬이 형성됨에 따라 기계적 강도나 내수성 등이 향상된다는 결론을 얻을 수 있었다.

지금까지 내후성과 내화학성이 우수한 CSM은 용제형 코팅이나 도료로 사용되고 있으나 유기용제 방출이나 환경문제에 대한 해결책으로서 CSM 에멀전에 관한 기초적인 연구가 선행되어 있지 않은 실정이다. 그러므로 본 연구에서는 지금까지 시도되지 않았던 CSM을 반전유화법과 Span계와 Tween계의 비이온 계면활성제 그리고 음이온 계면

활성제인 sodium laurylsulfate (SLS)로 구성된 혼합 계면활성제를 사용하여 O/W (oil/water) CSM 에멀전을 제조하여 이미 안정성이 규명<sup>16</sup>된 CSM 에멀전의 기계적 물성을 보완하기 위하여 CSM 에멀전에 금속 이온 가교제를 첨가하여 분자 사슬간 엉킴 현상과 분자 상호 확산으로부터 CSM 에멀전의 기계적 물성을 향상시키고자 하였다. 이에 금속성 가교제로 magnesium carbonate 및 calcium hydroxide를 적용하여 필름을 제조하였고, 이에 따른 가교밀도, 열적 특성 및 기계적 특성의 변화와 표면 자유에너지와의 관계를 고찰하였다.

## II. 실험

### 1. 재 료

유화하고자 하는 고분자는 Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha Mitsui Co.의 Chlorosulfonated polyethylene rubber (CSM)을 사용하였다. 유화제로는 일칠화학(주)의 비이온 계면활성제인 Sorbitan monostearate (Span 60)와 Sorbitan monooleate (Span 80) 및 Polyoxyethylene sorbitan monostearate (Tween 60)와 음이온 계면활성제인 Sodium laurylsulfate (SLS)를 사용하였다. 물은 2번 증류하여 사용하였고 CSM rubber을 용해하기 위해 Katayama Chem. Co.의 Xylene 1급 시약을 사용하였다. 금속성 가교제로는 Dong Yang Co.의 Calcium hydroxide와 Shinyo Pure Chemical Co.의 Magnesium carbonate를 사용하였다.

### 2. CSM emulsion 제조 및 필름제조

본 실험의 CSM 에멀전은 계면활성제를 기름상에 용해시킨 후, 서서히 물을 첨가하면서 교반하여 연속상을 기름에서 물로 역전시키는 방법인 반전 유화법을 이용하여 제조하였으며 CSM을 Xylene에 용해시킨 후, 비이온 계면활성제를 첨가하여 일정 속도로 약 30분간 교반한 뒤, 증류수에 음이온 계면활성제를 용해시킨 용액을 약 30분간 서서히 첨가하면서 일정 속도로 교반하였다. 교반이 종료된 후, 약 20분간 다시 일정한 속도로 교반하여 CSM 에멀전을 제조하였다.

이미 보고된 것과 같이 안정성이 규명된 CSM

**Table 1. Recipe of the 10% CSM Emulsion with a Variety of Metallic Crosslinking Agents and their Content**  
(Unit : phr)

Ingredients Sample	CSM emulsion	MgCO <sub>3</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>
M0.00	100	-	-
M0.25	100	0.25	-
M0.50	100	0.50	-
M0.75	100	0.75	-
M1.00	100	1.00	-
M1.25	100	1.25	-
M1.50	100	1.50	-
C0.00	100	-	-
C0.25	100	-	0.25
C0.50	100	-	0.50
C0.75	100	-	0.75
C1.00	100	-	1.00
C1.25	100	-	1.25
C1.50	100	-	1.50

에멀전을 Table 1과 같이 금속이온 가교제를 변량 배합한 후, 각각을 반응기에 투입시켜 25±2℃에서 일정속도로 교반하여 CSM 에멀전을 제조하였다.<sup>16</sup> CSM 에멀전 그리고 금속성 가교제를 첨가한 CSM 에멀전을 각각 일정한 두께로 도포하여 50℃에서 4시간 동안 건조하여 필름을 제조하였다.

### 3. 팽윤에 의한 가교밀도 측정

제조된 CSM 에멀전 필름의 가교밀도 측정방법으로 필름의 팽윤비를 측정하였다. 필름 시편은 길이 50 mm, 두께 0.2 mm로 48시간 동안 25℃ 증류수에 팽윤시켜 팽윤 전·후의 무게를 측정하여 팽윤 비를 계산하였다.

측정된 팽윤 비는 Flory-Rehner 이론을 기반으로 한 다음 식을 이용하여 가교밀도를 계산하였다.

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

여기에서,  $\rho_p$ 는 필름의 밀도 그리고  $M_x$ 는 가교된 수평균 분자량을 나타낸다.

4. 열적 특성 분석

CSM 에멀전 필름의  $T_g$  값을 측정하기 위하여 DSC (differential scanning calorimeter, Shimadzu DSC-50)를 사용하였으며, 검량선은 아연과 indium 표준물질에 의하여 수행되었으며, 질소 기류하에서 50 mg의 시료를 취하여 5°C/min의 속도로 승온시켜 측정된 그래프로부터  $T_g$  값을 측정하였다.

5. 표면 자유에너지 측정

CSM 에멀전 필름의 표면 자유에너지 ( $v_s$ )는 표면장력을 알고 있는 액체와 고체간의 접촉각을 측정함으로써 구할 수 있다. 본 실험에서는 sessile drop 방법 (SEO 300A model SEO Co.)을 사용하여 CSM 에멀전 필름의 표면 자유에너지를 측정하였다.<sup>17</sup> 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.

Table 2. Surface Free Energy Characteristics of the Testing Liquid

	$v_L^L$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$v_L^{SP}$ [mJ/m <sup>2</sup> ]	$v_L$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
Water	21.8	51.0	72.8
Diiodomethane	50.42	0.38	50.8

$v_L^L$ : London dispersive component  
 $v_L^{SP}$ : specific (or polar) component  
 $v_L$ : surface energy

6. 기계적 특성 측정

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

Table 3. Crosslinking Density of CSM Emulsion Film with Amount of Magnesium Carbonate and Calcium Hydroxide

Sample	Crosslinking density	Sample	Crosslinking density
M0.00	$0.3 \times 10^{-3}$	C0.00	$0.3 \times 10^{-3}$
M0.25	$1.1 \times 10^{-3}$	C0.25	$0.9 \times 10^{-3}$
M0.50	$1.5 \times 10^{-3}$	C0.50	$1.3 \times 10^{-3}$
M0.75	$2.7 \times 10^{-3}$	C0.75	$2.5 \times 10^{-3}$
M1.00	$4.0 \times 10^{-3}$	C1.00	$3.5 \times 10^{-3}$
M1.25	$5.5 \times 10^{-3}$	C1.25	$3.9 \times 10^{-3}$
M1.50	$7.1 \times 10^{-3}$	C1.50	$5.2 \times 10^{-3}$

III. 결과 및 고찰

1. 가교밀도 및 열적 특성

금속 이온 가교제 함량을 변화시켜 제조한 CSM 에멀전 필름을 팽윤 실험하여 Flory-Rehner의 방법에 따라 가교밀도를 계산한 결과를 Table 3에 나타내었다. 금속 이온 가교제를 첨가하지 않은 CSM 에멀전 필름을 증류수에 48시간 동안 침전시켜 팽윤시킨 결과, 필름의 팽윤도가 높은 반면, magnesium carbonate와 calcium hydroxide를 첨가한 경우 팽윤도는 감소하였다. 그러므로 금속 이온 가교제를 첨가함으로써 제조한 CSM 에멀전 필름의 내수성이 향상되었음을 확인할 수 있었다.

Table 3에서 알 수 있듯이 금속 이온 가교제가 첨가된 CSM 에멀전 필름이 첨가되지 않은 CSM 에멀전 필름보다 훨씬 큰 가교밀도 값을 보인다. 이는 금속 이온 가교제가 입자표면에 화학적으로 첨가되어 수용액 내에 금속 이온들이 물분자와 결합을 형성하여 리간드 결합을 형성함으로써 보다 단단한 구조를 갖는 필름이 형성된 것이며, 인접한 고분자 사슬들간의 엉킴 현상이 일어나므로 가교밀도가 증가되었고, 이에 따라 내수성도 향상된 것으로 사료된다.<sup>18</sup> 또한 금속 이온 가교제의 양이 증가함에 따라 CSM 에멀전 필름의 가교밀도가 모두 증가하였다. 특히, magnesium carbonate를 첨가하였을 경우 calcium hydroxide에 비하여 다소 향상된 가교밀도 값을 나타냄을 알 수 있다. 이 결과는

calcium hydroxide를 첨가한 경우보다 magnesium carbonate를 첨가한 경우가 보다 단단한 리간드 결합을 형성하며 에멀전 입자의 경계면을 통해 고분자 사슬들의 상호 확산이 더 효과적으로 일어나 계면가교반응에 의하여 결합력이 향상되어 가교밀도가 증가한 것으로 해석할 수 있다. 이와 같은 결과로부터 CSM 에멀전 필름의 팽윤도가 감소함을 확인할 수 있었다.

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, network 구조의 형태가  $T_g$ 에 미치는 영향을 관찰하는 것은 대단히 중요하다.<sup>19,21</sup>

Figures 1과 2에서 제시된 것과 같이 magnesium

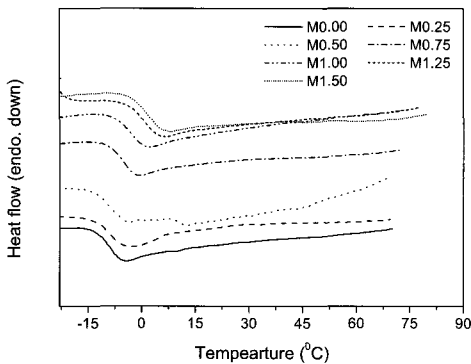


Figure 1. Effect of magnesium carbonate percent on glass transition temperature of CSM emulsion film.

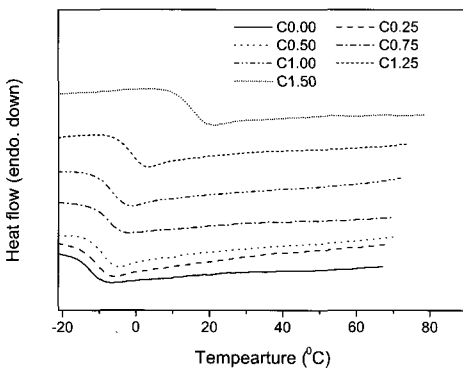


Figure 2. Effect of calcium hydroxide percent on glass transition temperature of CSM emulsion film.

carbonate 및 calcium hydroxide 양이 증가함에 따라 모두  $T_g$  값이 상승하였다. 이는 앞에서 고찰한 가교밀도로 설명할 수 있다. 이들 첨가제의 양이 증가함에 따라 입자 표면에 첨가되어 단단한 구조의 필름이 형성되며, 인접한 고분자 사슬간의 엉킴 현상에 의하여 가교밀도가 증가함을 살펴보았다. 이와 같이 magnesium carbonate 및 calcium hydroxide 양이 증가함에 따라 입자간 상호 작용의 계면가교 결합에 의하여 분자상호간 결합력이 향상되어 세그먼트의 유연성이 감소됨에 따라 CSM 에멀전 필름의  $T_g$  값들이 증가된다. 즉 가교밀도 증가로 인하여 분자들이 상호 강하게 결합하고, 사슬이 움직일 수 있는 공간인 free volume이 감소되므로  $T_g$ 는 상승된다고 사료된다.

## 2. 표면 자유에너지

고분자 재료에 관한 표면화학에는 각종의 극성과 비극성 액체를 이용한 접촉각 측정<sup>22-24</sup>으로부터 친수-소수 특성, 산-염기 상호작용, 전자주게-받게 인자, van 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.<sup>24</sup>

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

여기에서,  $\gamma$ 는 액체의 표면장력 또는 고체 표면 자유에너지,  $d$ 는 분산성,  $i$ 는 유도쌍극자-쌍극자,  $o$ 는 쌍극자-쌍극자,  $h$ 는 수소결합,  $\pi$ 는  $\pi$ 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  $\gamma_S$  은 표면 자유에너지,  $\gamma_S^L$  는 London 인력에 대한 van der Waals 힘을 나타내며,  $\gamma_S^{SP}$  는 물리적 상호작용 (Debye 및 Keesom 인력에 대

한 van der Waals, 수소결합 그리고 다른 작은 극성 효과)의 모든 극성 요소를 나타낸다.

고체표면상에서 크게 다른 특성을 가진 두 가지 이상의 액체를 사용하여 얻은 접촉각을 Owens와 Wendt<sup>25</sup> 그리고 Wu<sup>26</sup>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 CSM 에멀전 필름의 표면 자유에너지인  $\gamma_S^L$ 과  $\gamma_S^{SP}$ 에 대한 식을 다음과 같이 얻을 수 있다.<sup>27</sup>

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

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

여기에서,  $\theta$ 는 접촉각을 나타낸다.

Figures. 3과 4는 CSM 에멀전에 각각 magnesium carbonate와 calcium hydroxide을 0.0~1.50% 까지 첨가하여 제조한 필름의 표면 자유에너지를 나타내고 있다.

표면 자유에너지 그래프에서 제시된 것과 같이 금속 이온 가교제를 첨가함에 따라  $\gamma_S$ 가 증가하였다. 또한  $\gamma_S$  값의 증가에 따라  $\gamma_S^L$  값도 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 극성 요소보다는 분자간 상호확산의 분산력에 의한 영향이 더 크게 작용하여  $\gamma_S$  값이 향상된 것으로 사료된다. 하지만 magnesium carbonate가 1.0% 이상 첨가된 경우에는 CSM 에멀전 필름의  $\gamma_S$  값이 오히려 감소하고 있다. 이는 에멀전 내의 과도한 사슬 엉킴 현상으로 분자간 상호확산이 감소됨에 따라 분산력이 감소되고 이에 따라  $\gamma_S$  값도 감소된 것으로 사료된다.

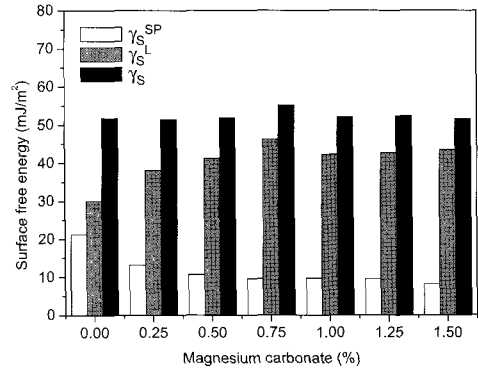


Figure 3. Variation of surface free energy of CSM emulsion film with amount of magnesium carbonate.

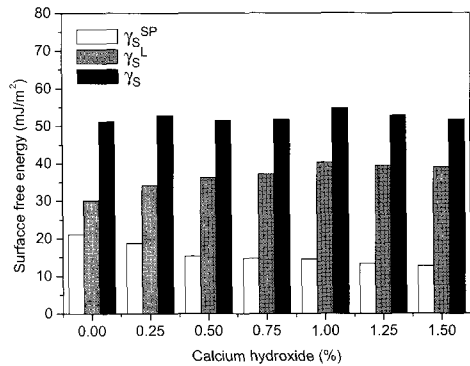


Figure 4. Variation of surface free energy of CSM emulsion film with amount of calcium hydroxide

한편, Figure 4에서는 Figure 3과 같이 calcium hydroxide가 증가함에 따라  $\gamma_S$  값이 증가함을 볼 수 있다. 하지만 1.25% 이상 첨가됨에 따라  $\gamma_S$  값은 감소하고 있다. 또한 Figure 3과 마찬가지로

$\gamma_s$  값이 증가함에 따라  $\gamma_s^{\frac{1}{2}}$  값이 증가하였다. 상기에서 설명한 것과 같이 입자간 상호 확산의 분산력 증가 그리고 파잉의 영킴 현상으로 위의 결과들을 해석할 수 있다.

그러므로 본 연구에서 나타낸 표면 자유에너지 그래프로부터 CSM 에멀전 필름을 제조하기 위하여 필요한 magnesium carbonate와 calcium hydroxide의 양은 각각 0.75% 그리고 1.0%가 최적 농도임을 표면 자유에너지 값을 비교함으로써 결정할 수 있었다. 그리고 전체적으로 magnesium carbonate를 첨가하였을 경우가 calcium hydroxide와 비교하여 다소 높은  $\gamma_s$  값을 보였고, 필름의 기계적 물성 역시 이 농도에서 그리고 magnesium carbonate를 첨가하였을 경우가 최고값을 나타낼 것으로 예상할 수 있다.

### 3. 기계적 물성

최종적인 고분자 필름의 기계적 물성은 필름 형성 메카니즘에 의하여 조절될 수 있으며 인접한 입자 사이로 고분자 사슬의 상호 확산과 계면가교 반응에 의하여 향상될 수 있다.

금속 이온 가교제의 종류와 양에 따른 CSM 에멀전 필름의 기계적 물성과의 관계를 알아보기 위하여 인장강도 및 파단신을 그리고 인열강도에 대하여 고찰하였다.

Figure 5는 magnesium carbonate와 calcium hydroxide를 첨가하여 제조한 CSM 에멀전 필름의 인장강도 곡선을 나타내고 있으며, Figure 6은 파단신율을 보여주고 있다.

Figure 5는 magnesium carbonate의 양이 증가함에 따라 인장강도가 증가하며, 0.75%를 첨가한 경우 최대값을 보이지만, 그 이후에는 인장강도의 감소를 보이고 있다. 또한 calcium hydroxide도 이와 유사한 경향을 보이며, 1.0%를 첨가한 경우, 최대 인장강도 값을 보이고, 그 이후에는 값이 감소됨을 확인할 수 있다.

이런 인장강도의 경향성은 앞에서 이미 고찰한 가교밀도와 표면 자유에너지로부터 해석할 수 있다. Magnesium carbonate와 calcium hydroxide 양의

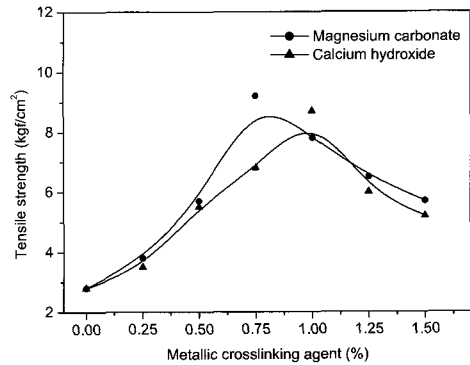


Figure 5. Effect of metallic crosslinking agent content on tensile strength.

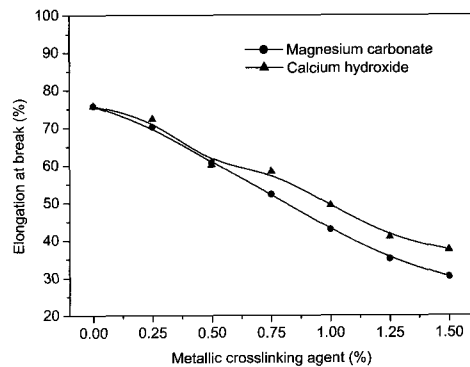


Figure 6. Effect of metallic crosslinking agent content on elongation at break.

증가와 더불어 향상된 가교밀도는 CSM 에멀전의 분자 사슬을 좀더 밀집한 상태를 만들어 free volume을 작게 함으로써 보다 강한 결합력으로 인장강도가 증가되는 것으로 해석할 수 있다. 그러나 magnesium carbonate 1% 이상 그리고 calcium hydroxide 1.25% 이상 첨가한 경우에는 가교밀도가 증가한 반면에 인장강도는 감소한 결과를 보이고 있다. 그러므로 가교밀도만으로 인장강도를 고찰하기에는 충분하지 않기 때문에 CSM 에멀전 필름의 표면 자유에너지와의 관계<sup>28</sup>를 고찰해야 한다.

이미 앞에서 살펴본 것과 같이 금속 이온 가교제가 첨가됨에 따라 표면 자유에너지가 증가하였고, 이에 따라 London 비극성 요소도 같이 증가하였다. 특히, magnesium carbonate 0.75%를 그리고

calcium hydroxide 1%를 첨가한 CSM 에멀전 필름이 최대 표면 자유에너지 값을 갖는 것을 확인하였다. 이에 반해, 각각 1%, 1.25% 이상을 첨가시에는 표면 자유에너지 값이 서서히 감소됨을 확인하였다. 즉, 앞에서 구한 CSM 에멀전 필름의 표면 자유에너지와 인장강도는 밀접한 관계가 성립함을 알 수 있다. 이를 통하여 표면 자유에너지의 London 비극성 요소인 CSM 에멀전 필름 분자사슬간 상호 확산에 해당하는 분산력이 인장강도에 영향을 미치는 주요 인자임을 확인할 수 있었다.

또한 Figure 6은 금속 이온 가교제가 증가함에 따라 파단신율이 모두 감소하고 있음을 보여주고 있다. 이는 금속성 가교제의 양이 증가함에 따라 입자들이 서로 강하게 결합되어 분자사슬이 보다 밀집한 상태로 되어 이동성의 제한을 받는 단단한 구조를 형성함으로써 파단신율이 감소되는 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

$$G = - \left( \frac{\partial W}{\partial A} \right)_l$$

W는 시편에 저장된 총 탄성에너지이며 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 7은 시편 중심에서 발생하는 크랙 저항성에 대한 정보를 알 수 있는 인열강도를 제시한 것이고, 이미 앞에서 살펴본 인장강도의 그래프와 유사한 경향성을 보임을 알 수 있다. Figure 7에서 제시된 것처럼 magnesium carbonate의 첨가에 따라 인열강도가 증가하지만 1% 이상을 첨가하게 되면 계면내의 과도한 영킴 현상으로 응력전달이 충분

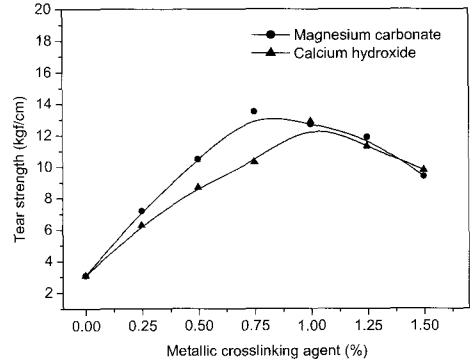


Figure. 7. Effect of metallic crosslinking agent content on tear strength.

치 않았기 때문에 오히려 감소되었다. 마찬가지로 calcium hydroxide가 1.25% 이상 첨가될 때 동일한 이유로 인열강도가 감소한 것으로 사료된다. 또한 앞서 살펴본 CSM 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. 이런 결과는 분자간 계면에서의 분산력이 크게 되어 인열강도가 최대값을 갖는다고 해석할 수 있다. 즉 앞에서 구한 CSM 에멀전 필름의 표면 자유에너지와 인열강도는 밀접한 관계가 성립함을 알 수 있다. 이를 통하여 표면 자유에너지의 London 비극성 요소인 분산력이 인장강도와 더불어 인열강도에도 영향을 미치는 주요 인자임을 확인할 수 있었다.

#### IV. 결 론

CSM 에멀전의 물성을 향상시키고자 금속성 가교제로 magnesium carbonate 및 calcium hydroxide를 CSM 에멀전에 첨가하였다. 금속성 가교제의 양이 증가함에 따라 입자의 경계면에 고분자 사슬들의 효과적인 상호확산과 영킴 현상으로 인하여 가교 밀도는 증가하였고, 이에 따라 내수성도 향상되었으며, T<sub>g</sub> 값도 증가하였다. 금속성 가교제로 magnesium carbonate를 첨가하였을 경우가 calcium hydroxide에 비해서 다소 높은 가교밀도와 T<sub>g</sub> 값을 보



었다. 그러나 CSM 에틸렌 필름의 표면 자유에너지 및 기계적 특성들의 경향성은 이와는 다소 다른 거동을 보였다. Magnesium carbonate 0.75% 그리고 calcium hydroxide 1.0% 첨가한 경우가 가장 높은 표면 자유에너지값과 인장강도 및 인열강도를 보였으나, 그 이상의 양에서는 오히려 감소하였다. 이로부터 CSM 에틸렌 필름의 표면 자유에너지의 London 비극성 요소인 분자사슬간 상호확산에 해당하는 분산력이 기계적 특성에 영향을 미치는 주요인자로서 작용함을 확인할 수 있었다. 그러므로 본 연구에서 안정성이 규명된 CSM 에틸렌에 적용되는 금속성 가교제로서 calcium hydroxide 보다 magnesium carbonate가 더 적합하며, 그 양은 0.75% 첨가하였을 때 최적의 물성을 얻을 수 있을 것으로 판단된다.

### 참고 문헌

1. J. A. Brydson, "Rubbery Materials and their Compounds", edited by J. A. Brydson, Elsevier, New York, 1988.
2. V. Brajko, "Elastomers and Rubber Compounding Materials", edited by V. Brajko Elsevier, New York, 1989.
3. C. Decker, F. Masson and R. Schwalm, "Weathering resistance of waterbased UV-cured polyurethane-acrylate coatings", *Polymer Degradation and Stability*, **83**, 309 (2004).
4. R. J. Esser, J. E. Devona, D. E. Setzke, and L. Wagemans, "Waterbased crosslinkable surface coatings", *Progr. in Org. Coating*, **36**, 45 (1999).
5. Y. Nakayama, "Polymer blend systems for waterborne paints", *Progr. Org. Coating*, **33**, 108 (1998).
6. S. K. Lee, M. C. Kim, and B. K. Lee, "Preparation of Waterborne Coatings Containing Water Swellable Clay and Its Characteristics of the Printed-paper Coating", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 229 (2001).
7. S. A. Chen and J. S. Hsu, "Polyurethane anionomers II. Phase inversion and its effect on physical properties", *Polymer*, **34**, 2776 (1993).
8. E. S. Daniels and A. Klein, "Development of cohesive strength in polymer films from latices: effect of polymer chain interdiffusion and cross-linking", *Progr. Org. Coating*, **19**, 359 (1991).
9. 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.
10. R. Du and J. Zhao, "Properties of poly (N,N-dimethylaminoethyl methacrylate)/polysulfone positively charged composite nanofiltration membrane", *J. Membrane Sci.*, **239**, 183 (2004).
11. S. Yoo, L. Harrelle, E. S. Daniels, M. S. El-Aasser, and A. Klein, "Interfacial aspects of strength development in poly(methyl methacrylate)-based latex systems", *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 367 (1995).
12. S. Y. Choi, G. Y. Koo, and E. K. Lee, "Water-resistance improvement of EVA emulsion", *J. Ind. Sci. Res. Chongju Univ.*, **18**, 27 (2000).
13. B. G. Bufkin and J. R. Grame, "Chelation as a means of developing crosslinking emulsions", *J. Coating Tech.*, **52**, 73 (1980).
14. A. Omari, "Kinetic gelation of the polyacrylamide-glyoxal system", *Polymer*, **35**, 2148 (1994).
15. A. Omari, "Rheological study of the gelation kinetics of the scleroglucan-zirconium system", *Polymer*, **36**, 815 (1995).
16. E. K. Lee, S. Y. Choi, and S. J. Park, "Stabilization of chlorosulfonated polyethylene (CSM) rubber emulsion with surfactant mixture", *Elastomer*, **36**, 246 (2001).
17. A. W. Adamson, "Physical Chemistry of Surfaces", 5edited by A. W. Adamson, John Wiley, New York, 1990.
18. V. G. Poulpoulou and H. Taube, "Interactions of hexacyano ions with  $[\text{Ru}(\text{en})_3]^{3+}$  and  $[\text{Ru}(\text{en})_3]^{2+}$  in solution", *Inorg. Chem. Acta*, **319**, 123 (2001).
19. M. Krumova, D. López, R. Benavente, C. Mijangos and J. M. Perñá, "Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly(vinyl alcohol)", *Polymer*, **41**, 9265 (2000).
20. K. Miura, N. Kimura, H. Suzuki, Y. Miyashita, and

- Y. Nishio, "Thermal and viscoelastic properties of alginate/poly(vinyl alcohol) blends cross-linked with calcium tetraborate", *Carbohydrate Polymer*, **39**, 139 (1999).
21. J. S. Park, J. W. Park, and E. Ruckenstein, "Thermal and dynamic mechanical analysis of PVA/MC blend hydrogels", *Polymer*, **42**, 4271 (2000).
22. S. J. Park, in "Interfacial Forces and Fields : Theory and Applications", edited by J. P. Hsu, pp.385-442, Marcel Dekker, New York, 1999.
23. J. N. Israelachvili, "Intermolecular and Surface Forces", Academic Press, edited by J. N. Israelachvili, San Diego, 1992.
24. F. M. Fowkes, D. C. McCarthy and M. A. Mostafa, "Contact angles and the equilibrium spreading pressures of liquids on hydrophobic solids", *J. Colloid and Interface Sci.*, **78**, 200 (1980).
25. D. K. Owens and R. C. Wendt, "Estimation of the surface free energy of polymers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969).
26. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", edited by S. Wu, Marcel Dekker, New York, 1982.
27. S. J. Park, M. K. Seo and H. B. Shim, "Effect of fiber shapes on physical characteristics of non-circular carbon fibers-reinforced composites", *Materials Sci. and Eng. A*, **352**, 34 (2003).
28. S. J. Park and J. S. Kim, "Filler-elastomer interactions. 2. cure behaviors and mechanical interfacial properties of carbon black/rubber composites", *Elastomer*, **35**, 122 (2000).