

라텍스 입자구조가 필름형성 및 필름물성에 미치는 영향 (Ⅲ)

- 모델 복합라텍스 입자의 필름물성 -

주인호 · 변자훈 · 우종표[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2004년 7월 23일 접수 ; 2004년 9월 2일 채택)

Effect of Latex Particle Morphology on the Film Formation and Film Properties of Acrylic Coatings (Ⅲ)

- Film Properties of Model Composite Latex -

In-Ho Ju · Ja-Hun Byeon · Jong-Pyo Wu[†]

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

[†]e-mail : jpwu@mju.ac.kr

(Received July 23, 2004 ; Accepted September 2, 2004)

Abstract : Film properties of monodispersed model composite latexes with particle size of 190 nm, which consist of *n*-butyl acrylate as a soft phase monomer and methyl methacrylate as a hard phase monomer with different morphology was examined. Five different types of model latexes were used in this study such as random copolymer particle, soft-core/hard-shell particle, hard-core/soft-shell particle, gradient type particle, and mixed type particle. Tensile strength and tensile elongation at break of final films were evaluated. Those properties can be interpreted in terms of PBA/PMMA phase ratio and their morphology. The interfacial adhesion strength was also evaluated using 180° peel strength measurement and cross hatch cutting test.

Keywords : composite latexes, film property, emulsion polymerization.

1. 서 론

최근 휘발성 유기용제의 사용에 대한 규제가 심화되고 있어 수성 에멀전 형 도료에 대한 중요성이 높아지고 있다. 이러한 수성 에멀전 도료의 구성성분은 안료와 바인더 라텍스가 주성분으로, 현재까지 많이 사용되고 있는 범용의 수성 에멀전 도료가 아닌 고기능성의 수성 에멀

전 도료의 개발을 위해서는 이들 바인더 라텍스의 미세 모포로지와 코팅물성 및 접착물성과의 상관관계를 체계적으로 밝히는 것이 매우 중요하다. 유기용제 대신 물을 분산매로 사용한 수성 도료의 설계 및 물성을 개선하기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 그러나 수성 에멀전 코팅체는 도막의 치밀성 및 내용제성 면에서 단점을 지니고 있는데, 이를 극복하기 위한 방안으

로 반응가교형 라텍스 입자 또는 다층구조의 라텍스 입자의 이용에 관한 관심이 모아지고 있다 [1].

다층구조를 갖는 고분자 입자는 수성 에멀전 코팅제 이외에 접착제, 기능성 코팅제, 바인더, 그리고 취성을 갖는 고분자의 강인화제 등의 광범위한 산업응용분야를 갖고 있다. 다단계 유화 중합을 이용한 코어/셸 형의 입자 제조시의 중합변수들이 입자 모포로지에 미치는 영향에 대해서는 정성적으로 많은 부분이 밝혀진 바 있다 [2-12]. 이들 다층구조를 갖는 입자를 수성 에멀전 코팅제로 응용하기 위해서는 입자내의 미세구조와 필름형성 거동, 계면접착 및 계면파괴 거동에 이해가 필수적으로 이를 통해 최적의 고분자 입자의 설계가 가능하게 된다. 그러나 지금까지 단일구조의 라텍스 필름형성에 관한 오랜 연구에도 불구하고, 이들 복합구조를 갖는 라텍스의 필름형성 및 계면접착특성에 관한 보고는 제한되어 있다[13-17].

수성 에멀전형 고분자 입자의 필름형성 거동은 3단계의 과정을 거쳐 최종 도막 필름이 형성되는 것으로 보는 견해가 일반적이다. 즉, Fig. 1에서 도식적으로 나타낸 바와 같이 수분의 증발에 의해 입자들이 상호 밀착하게 되는 단계 (stage-I), 입자들이 수분의 증발결과 발생하는 공기-물의 계면에서 발생하는 모세관 힘과 표면장력에 의한 압착에 의해 구형의 입자들이 다면체의 형상으로 변형 밀착되는 단계(stage-II), 그리고 입자들 사이에 형성된 경계면을 고분자 사슬들이 상호 확산침투에 의해 최종적으로 균일한 형상의 도막으로 진행되는 단계(stage-III)로 나누어 볼 수 있다[18]. 필름형성 과정을 추적할 수 있는 대표적인 실험 방법인 시간에 따른 수분감량 변화, 필름의 UV 투과도 변화 및 인장파괴 에너지 변화에 대해 개략적인 거동을 Fig. 2에 도식적으로 나타내 보았다. 따라서 필름 형성 전 과정에 걸쳐 상기의 서로 다른 3가지의 특성변화를 조사할 경우 필름 형성과정을 추적할 수 있게 된다.

본 연구에서는 전보[19,20]에서 밝힌 바와 같은 방법인 시이드 다단계 유화중합을 통해 합성된 *n*-butyl acrylate와 methyl methacrylate로 이루어진 모델 복합 라텍스를 i) 랜덤공중합체형, ii) soft-core/hard-shell형, iii) hard-core/soft-shell형, iv) 입자 내에 각 층의 조성이 점진적으로 변하는 구배형, v) 단일성분의 개별 입자 혼

합형 등 5가지 형태로 미세구조가 조절된 입자를 제조하였다. 또한 이들을 이용하여 제조한 필름의 물성 필름과 기판 재료와의 계면 접착 특성을 조사하고자 하였다.

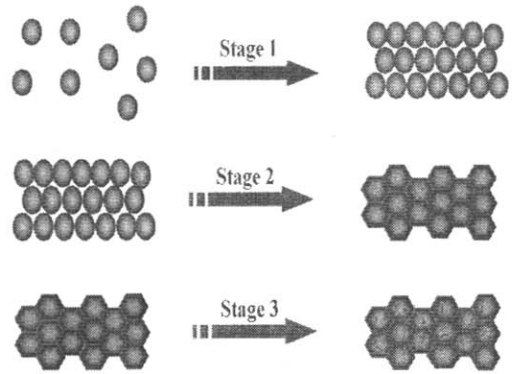


Fig. 1. Schematic representation of mechanism of film formation process.

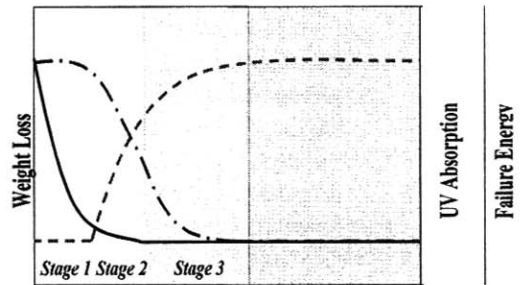


Fig. 2. Expected typical behavior of the mechanical fracture energy, UV absorption, and cumulative weight loss during film formation.

2. 실험

2.1. 시약

본 연구에서 사용한 단량체로서는 *n*-butyl acrylate (Junsei Chemical Co., BA)와 methyl methacrylate (Junsei Chemical Co., MMA)를 사용하였다. 유화제로는 sodium lauryl sulfate (Aldrich Chemical Co., SLS), 개시제로는 potassium persulfate (Sigma Chemical Co.,

KPS)를 사용하였다. 또한 allyl methacrylate (Junsei Chemical Co., AMA)를 가교제로서 사용하였다. 모든 단량체들은 2N NaOH 용액으로 중합금지제를 제거한 후에 사용하였다.

2.2. 복합 라텍스 입자의 중합

시이드 입자 및 복합라텍스 입자의 중합은 전보[19, 20]와 동일한 방법으로 중합하여 랜덤공중합체형 입자(R-type), soft-core/hard-shell형 입자(PBA/PMMA CS-type), hard-core/soft-shell 형 입자(PMMA/PBA CS-type), 입자 내에 조성이 중심에서는 PMMA에서 외부로 갈수록 PBA로 점진적으로 변하는 구배형 입자(G-type), 단일성분의 soft 입자와 hard 입자의 개별 입자 혼합형 입자(M-type) 등 5가지 형태로 미세구조가 조절된 직경이 약 190 nm인 모델 고분자입자를 제조하였다.

2.3. 필름형성

라텍스 상태의 시료를 주어진 두께가 유지되도록 시편용 용기에 주입한 후, 온도와 습도가 조절되는 온풍건조기 내에서 온도를 30~70 °C로 조절된 상태에서 필름을 형성시켰다. 필름형성 과정에서 건조시간 변화에 따른 시료의 수분감량거동을 측정하였다. 동시에 주어진 시간 동안 건조된 시료를 4 mm x 0.6 mm x 17.5 mm의 dumbbell-type 인장시편을 타발형 시편제조기로 시편제조 후, 이들을 만능시험기를 이용하여 인장시험을 하였다. 시편제조 및 인장시험에 걸리는 시간은 5분 이내가 되도록 실험 조건을 유지하여, 실험결과가 pseudo-online 측정으로 볼 수 있도록 하였다. 이 같은 측정을 필름형성 동안 매 30분 간격으로 실시하였다. 인장시험은 UTM (Lloyd, LR-5K)를 이용하였고, cross-head 속도는 10 mm/min으로 조절하였다. 이들의 인장특성은 인장강도, 파단신율, 파괴에너지의 향으로 측정하였다. 이때 파괴에너지는 stress-strain 시험 곡선의 아래 부분의 면적으로 계산하였다. 또한 같은 방법으로 필름형성 시에 건조되는 동안 건조시간 변화에 따른 필름의 광투과 특성을 UV spectrophotometer (Helios, Alpha UVA 083717)를 사용하여 전체 UV 투과도를 측정하였다.

2.4. 필름물성 및 접착특성

제조된 모델 복합라텍스 입자를 폴리스티렌,

알루미늄, 유리, 스테이트판 등 서로 다른 4 종류의 기판재료를 이용하여 온도와 습도가 조절되는 온풍건조기 내에서 온도를 30~70 °C로 조절된 상태에서 필름을 형성시켰다. 기판재료와 아크릴계 필름과의 접착특성을 조사하기 위하여 180° peel strength를 ASTM D-903에 의거하여 측정하였다. 또한 cross-hatch cutting 법(ISO 2409)에 의거하여 기판재료와 코팅 층의 접착특성을 조사하였다. 코팅필름 층의 경도를 측정하기 위해서는 연필경도 측정법을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

본 실험에서 사용한 모델 라텍스는 랜덤공중합체형 입자(R-type), 코어-셸형 입자(PBA/PMMA CS1-type), 코어-셸형 입자(PMMA/PBA CS2-type), 조성 구배형 입자(G-type), 개별 입자 혼합형 입자(M-type) 등 5가지 형태로, 최종 입자크기는 190.4~193.0 nm이며 입자크기 분포는 1.05 로 매우 좁은 분포를 보여주고 있다. Fig. 3의 SEM 사진은 매우 균일한 크기의 PBA/PMMA CS1-type 입자 형상을 보여준다. 이들 모델 입자들의 특성은 전보[19]의 Table 1에 자세히 나타내었다. 모델 라텍스 입자의 외곽 층의 유리전이온도는 R-type이 31.4°C, G-type이 80.0°C, CS1-type이 139.3°C, 그리고 CS2-type이 -38.4°C로 측정되었다.

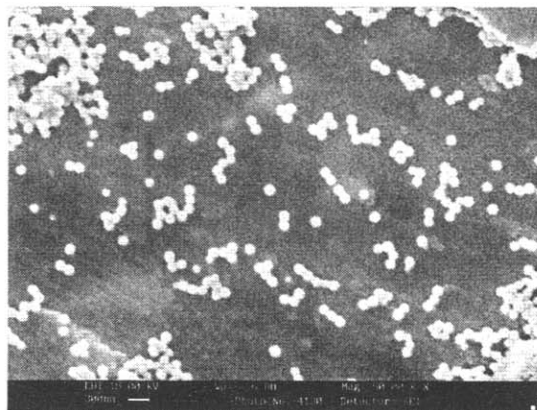



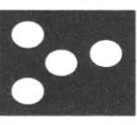

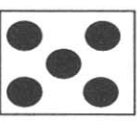

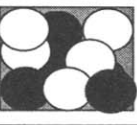

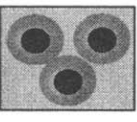


Fig. 3. SEM micrographs of CS1-type composite latex particles prepared in this experiment.

Table 1. Final Properties of Prepared Films Using Various Composite Latex
[PBA/PMMA phase ratio=5/5(w/w)]

Latex Type		Film Structure	UV Absorption	Failure Energy (N/mm)	Tensile Strength (N/mm ²)	Elongation at Break (%)	Hardness
R-type	PBA-PMMA 		0.48	1024	57.6	770	H
CS1-type	PBA/PMMA 		0.51	682	45.4	430	H
CS2-type	PMMA/PBA 		0.51	891	42.4	730	2B
M-type	PBA+PMMA 		0.53	714	43.1	610	HB
G-type	PBA-PMMA 		0.51	726	44.2	527	H

이들 미세구조가 조절된 모델 라텍스 입자를 이용하여 제조된 최종 필름의 구조는 Fig. 4와 같이 도식적으로 나타낼 수 있다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 복합라텍스 입자가 형성시킨 최종 필름층의 모폴로지를 살펴보면 랜덤 공중합체 입자는 균일한 필름구조를 이루는데 반해, CS1-type은 hard한 PMMA 층이 연속상을 이루게 되며, CS2-type은 soft한 PBA 층이 연속상을 이루게 된다. 또한 개별 입자 혼합형인 M-type은 PBA 및 PMMA 층이 상호 연속된 co-continuous 구조를 갖게 된다.

형성된 필름의 최종 투명도는 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 R-type이 가장 우수하였는데, 이는 입자의 균일성에 의한 결과로 이해할 수 있다. 반면 PBA 입자와 PMMA 입자의 혼합에 의해 입자 불균일성이 가장 심한 M-type이 투명도에서 가장 떨어지는 결과를 보여준다.

입자 모폴로지에 따른 최종 필름의 기계적 인

장 강도를 Fig. 6에 나타내었다. R-type이 다른 모델 라텍스에 비해 월등히 우수한 인장 강도를 보여주는데, 이는 라텍스 입자의 랜덤 공중합체의 우수한 인장 강도에 의한 것으로 판단된다. 반면 다른 다층 구조의 복합 라텍스 필름은 비교적 낮은 인장 강도를 보여주는데, 이는 상대적으로 유리전이온도가 매우 낮은 PBA층의 존재로 인한 인장강도 저하가 주된 원인으로 작용한 것으로 볼 수 있다. 특히 다층구조 입자의 shell 층이 PBA인 CS2-type의 경우가 가장 낮은 인장 강도를 나타내는 것도 같은 경향으로 이해할 수 있다. 한편 최종 필름의 강인성을 나타내는 파단신율에서는 Fig. 7에서 보는 바와 같이 R-type과 CS2-type이 730% 이상의 높은 파단신율을 보여주는데, 이는 입자 입자사이의 PBA rubber 층 존재로 인한 강인성 증가로 인한 결과이다. 또한 CS1-type은 430%의 낮은 신율을 나타내었는데, 이는 입자 입자 사이의

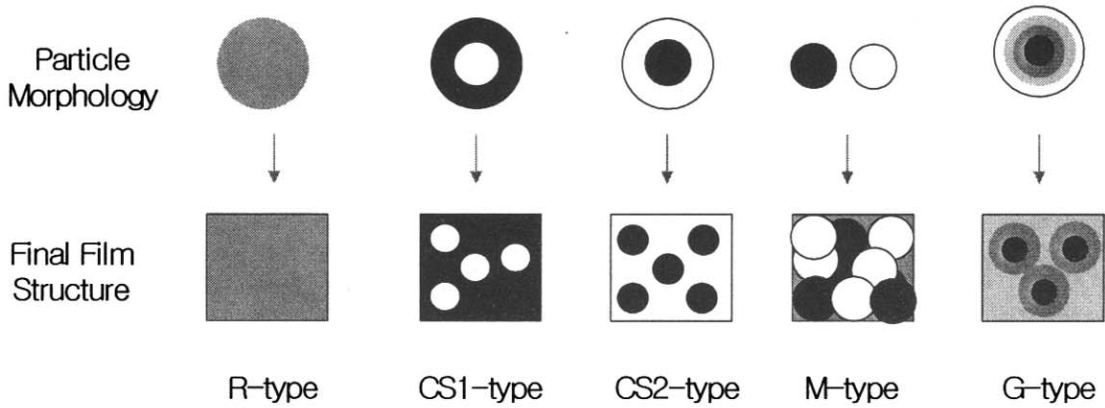


Fig. 4. Schematic representation of final film structure prepared using various model latexes.

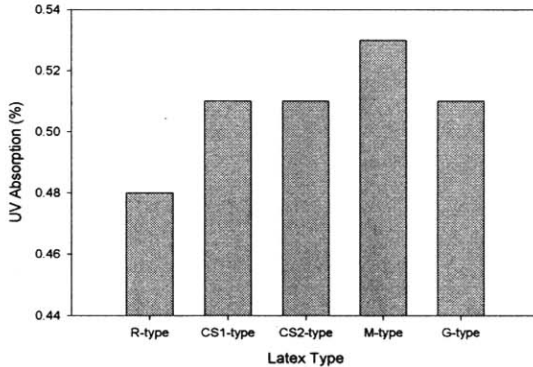


Fig. 5. Film transmittance of final films prepared using various latexes. [PBA/PMMA phase ratio = 5/5(w/w)]

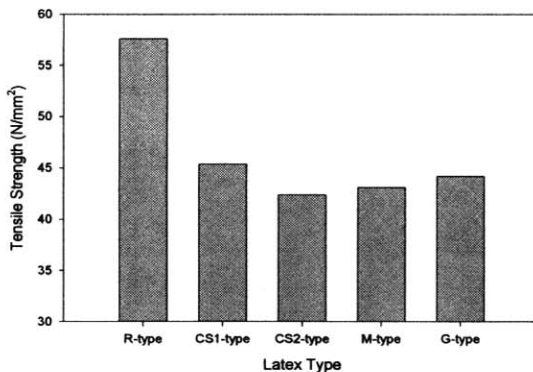


Fig. 6. Tensile strength of final films prepared using various model latexes. [PBA/PMMA phase ratio = 5/5(w/w)]

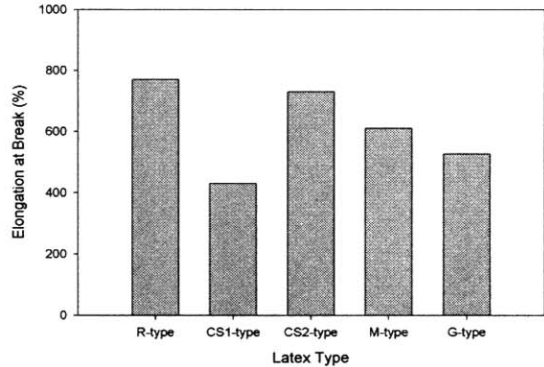


Fig. 7. Tensile elongation at break of final films prepared using various model latexes. [PBA/PMMA phase ratio = 5/5(w/w)]

PMMA 층(유리전이 온도 139°C) 존재로 인해, 필름 형성시에 충분한 입자사이의 상호 계면침투가 이루어지지 않은 결과로 이해할 수 있다. 필름의 투명도, 인장 특성, 경도 등의 특성을 Table 1에 요약하였다. 필름의 경도는 입자 shell 층의 구성에 따라 민감하게 의존하는 경향을 확인할 수 있었다.

다양한 종류의 기판재료를 이용하여 라텍스 필름을 형성시킨 다음 이들 기판재료와 라텍스 필름 층 사이의 계면 접착력을 조사하였다. Fig. 8은 전형적인 180° peel strength 거동을 보여준다. PBA/PMMA 조성이 6/4인 경우의 data는 CS2-type이 가장 우수한 계면 접착성을 나타내었고, 다음으로 R-type, M-type 순으로 우수한

계면특성을 보여주었다. CS1-type의 계면 접착력이 가장 낮았다. 계면 접착특성은 라텍스 셀층의 성분이 PBA 함량이 증가할수록 우수한 계면접착성을 보여주는 것을 확인할 수 있었다. 이를 확인하기 위해 PBA/PMMA의 조성을 변화시킨 경우의 peel strength 거동을 Fig. 9에 나타내었다. 이 경우 역시 전체적인 경향이 PBA 함량이 높을수록, 또한 셀층의 성분이 PBA 함량이 높은 경우에 강한 계면 접착성을 보여주고 있다. PS 기판 이외에 알루미늄, 유리, 스테이트 기판의 결과도 Table 2에서 볼 수 있듯이 Fig. 9에서와 같은 경향을 보여주었다.

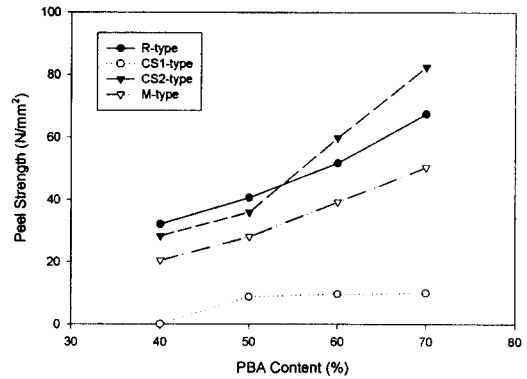


Fig. 9. Peel strength obtained using 180° peel strength test for various model latexes. [film thickness=0.6 mm; substrate material=PS]

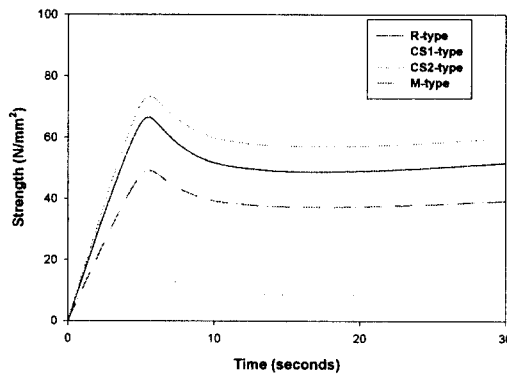


Fig. 8. Typical 180° peel strength test behavior for various model latexes. [PBA/PMMA phase ratio = 6/4(w/w); film thickness=0.6 mm; substrate material=PS]

4. 결론

본 연구에서는 입자 크기가 약 190 nm의 모델 복합 라텍스인 랜덤공중합체 입자, PMMA/PBA 코어-셀형 입자, PBA/PMMA 코어-셀형 입자, PMMA/PBA 농도구배형 입자, PMMA 입자/PBA 입자 혼합형 입자를 제조하였다. 이들 입자를 이용해 제조한 필름의 인장 특성은 인장강도 및 파단 신율은 R-type 과 CS2-type이 우수한 인장 특성을 보여주었고, CS1-type과 G-type은 낮은 인장 강도를 보였다. 또한 경도는 R-type, CS1-type, G-type 이

Table 2. Cross-hatch Cutting Test Results for Various Model Latexes

Latex type		Substrate			
		PS	Al	Glass	Slate
R-type	PBA-PMMA	100/100	100/100	100/100	100/100
CS1-type	PBA/PMMA	0/100	0/100	0/100	15/100
CS2-type	PMMA/PBA	100/100	72/100	80/100	100/100
M-type	PBA+PMMA	0/100	0/100	28/100	70/100

경도 H 값을 나타내었다. 한편 필름의 투명도는 R-type, CS-type, G-type, M-type 순으로 우수한 투명도를 나타내었다. 한편 PS 기판과의 계면접착력은 CS2-type, R-type, M-type, CS1-type의 순으로 우수하였는데 이는 입자 shell 층의 PBA 조성에 따른 결과로 해석할 수 있었다. 이러한 거동은 알루미늄, 유리, 스테이트 등의 다른 기판재료와의 계면 접착력에서도 유사한 결과를 보여주었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 지정 경기도 후원의 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원사업과 관련된 연구로 이에 감사드립니다.

참고문헌

- J. M. Asua (ed.), "Polymeric Dispersions : Principles and Applications", p. 397, Kluwer Academic Pub., Dordrecht (1997).
- Y. C. Chen, V. L. Dimonie, and M. S. El-Aasser, Effect of Interfacial Phenomena on the Development of Particle Morphology in a Polymer Latex Systems, *Macromolecules*, 24, 3779 (1991).
- S. Lee and A. Rudin, Practical Methods to Control Mophology of Heterogeneous Polymer Particles, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 92, 53 (1995).
- D. I. Lee and T. Ishikawa, The Formation of Inverted Core-Shell Latexes, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 21, 147, (1983).
- Y. C. Chen, V. L. Diamonie, O. L. Shaffer, and M. S. El-Aasser, Development of Morphology in Latex Particles, *Polymer International*, 30, 185 (1993).
- M. R. Grancio and D. J. Williams, The Mophology of the Monomer-Polymer Particle in Styrene-Emulsion Polymerization, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 8, 2617 (1970).
- C. Dimonie, M. S. El-Aasser, and A. Klein, Core-Shell Emulsion Copolymerization of Styrene and Acrylonitrile on Polystyrene Seed Particles, *J. Polyme. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 22, 2197 (1984).
- I. Cho and K. W. Lee, Morphology of Latex Particles Formed by Poly(methyl methacrylate)-Seeded Emulsion Polymerization of Styrene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 1903 (1985).
- D. I. Lee and T. Ishikawa, The Formation of Inverted Core-Shell Latexes, *J. Polyme. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 21, 147 (1983).
- D. R. Stutman, A. Klein, M. S. El-Aasser, and J. W. Vanderhoff, Mechanism of Core/Shell Emulsion Polymerization, *Ind. Engr. Chem. Prod. Res. Dev.*, 24, 404 (1985).
- T. R. Paxton, Particle Morphology in Artificial Compostie polymer Latex Systems, *J. Coll. Inter. Sci.*, 31, 19 (1969).
- T. Matsumoto and M. Okubo, Control of Particle Morphology in Emulsion Polymerization, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 35/36, 307 (1990).
- J. W. Vanderhoff, H. L. Tarkowski, M. C. Jenkius, and E. B. Bradford, Formation of Films from Polymer Dispersion, *J. Macromol. Chem.*, 1, 131 (1966).
- O. Fickian, M. A. Winnik, and M. D. Croucher, Fluorescence Studies of Coalescence and Film Formation Dispersion Particles, *Macromolecules*, 23, 2673 (1990).
- S. Croll, Drying Behavior of Acrylic Latexes, *J. Coat. Technol.*, 58, 41 (1986).
- D. J. Meier and F. Lin, Theoretical Aspects of Film Formation, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 73, 83 (1995).
- M. S. El-Aasser, A Study of Latex Film Formation by Atomic Force Microscopy. 2. Film Formation vs Rheological Properties: Theory and Experiment, *Langmuir*, 12, 2774 (1996).

18. R. E. Dillon, L. A. Matheson, and E. B. Bradford, The Transport of Water Through Latex Films, *J. Colloid Sci.*, 6, 108 (1951).
19. I. H. Ju, J. W. Ahn, J. H. Byun, and J. P. Wu, Effect of Latex Particle Morphology on the Film Formation and Film Properties of Acrylic Coatings (I): Preparation and Characterization of Model Composite Latex, *J. of The Korean Oil Chemists' Society*, 21(1), 69 (2004).
20. I. H. Ju and J. P. Wu, Effect of Latex Particle Morphology on the Film Formation and Film Properties of Acrylic Coatings (II): Film Forming Behavior of Model Composite Latex, *J. of The Korean Oil Chemists' Society*, 21(2), 132 (2004).