

# 라텍스 입자구조가 필름형성 및 필름물성에 미치는 영향 (I)

- 모델 복합 라텍스 입자의 제조 및 특성 -

주인호 · 안재원 · 변자훈 · 우종표<sup>†</sup>

명지대학교 공과대학 화학공학과  
(2003년 11월 19일 접수 ; 2004년 2월 9일 채택)

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

- Preparation and Characterization of Model Composite Latex -

In-Ho Ju · Jae-Won Ahn · Ja-Hoon Byun · Jong-Pyo Wu<sup>†</sup>

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

<sup>†</sup>e-mail : jpwu@mju.ac.kr

(Received November 19, 2003 ; Accepted February 9, 2004)

**Abstract** : In this study, various model composite latexes were synthesized using *n*-butyl acrylate and methyl methacrylate as comonomers by seeded multi-staged emulsion polymerization. Monodispersed model composite latex particles with size of 190 nm and polydispersity index of 1.05, which have various morphology including random copolymer particle, soft-core/hard-shell particle, hard-core/soft shell particle, and gradient-type copolymer particle, homopolymers particles were prepared. The designed morphology of model composite particles were confirmed.

**Keywords** : seeded emulsion polymerization, composite latexes, acrylates.

### 1. 서론

도료(coatings)산업은 여러 화학 산업 분야 중 매우 큰 부분을 차지하는 중요한 산업이다. 우리나라 도료산업은 지역밀착성을 지닌 중소기업형 산업이었으나, 최근 세계 각국의 활발한 M&A에 의해 업체재편 및 대형화와 시장개방 움직임에 의해 기술개발에 의한 경쟁력 강화가 무엇보다 필요하게 되었다. 또한 일반 범용 도료시장의 성장성 둔화로 인해 도료산업 활성화를 위해서는 새로운 기능성을 갖는 고부가가치의 도료개발에 대한 요구가 절실한 시점이다.

그리고 최근 저공해 청정소재 및 자원 절감화를 위한 방향으로 도료의 개발이 진행되고 있는 추세로 향후에는 친환경형 도료의 시장 성장성이 두드러질 것으로 예상된다. 수성 에멀전 도료는 최근 휘발성 유기용제의 사용에 대한 규제가 심화되고, 이로 인해 향후 각국에서 무역 장벽화할 가능성이 있는 환경친화형 이다. 이러한 수성 에멀전 도료의 구성성분은 안료와 바인더 라텍스가 주성분으로, 현재까지 많이 사용되고 있는 범용의 수성 에멀전 도료가 아닌 고기능성의 수성 에멀전 도료의 개발을 위해서는 이들 바인더 라텍스에 대한 체계적인 연구가 필수적이다.

이러한 바인더 수지용 재료를 설계하기 위해서는 바인더용 수지의 미세 모포로지와 코팅물성 및 접착물성과의 상관관계를 체계적으로 밝히는 것이 필요하다.

한편, 코팅공정시 유기용제의 휘발로 인한 환경문제를 개선하기 위한 노력으로는 자외선 또는 전자선등에 의해 경화가 가능하도록 설계된 무용제형 수지나 유기용제 대신 물을 분산매로 사용한 수계타입을 들 수 있으며, 이들의 분자 설계 및 물성을 개선하기 위한 연구가 다수 발표되고 있다[1-4]. 수성 에멀전 코팅제는 도막의 치밀성, 광택, 내식성, 내용제성 등의 단점을 안고 있어 그 응용분야가 제한되어 있다. 이를 극복하기 위한 방안으로 반응가교형 라텍스 입자, 다층구조의 라텍스 입자의 이용에 관한 관심이 높아지고 있다[5]. 이중 다층구조를 갖는 기능성 고분자 입자는 수성 에멀전 코팅제 이외에 접착제, 기능성 코팅제, 바인더, 그리고 취성을 갖는 고분자의 강인화제 등의 광범위한 산업 응용분야를 갖고 있다. 지금까지의 연구결과 다단계 유화중합을 이용한 코어/셸 형의 입자 제조시의 중합변수들이 입자 모포로지에 미치는 영향에 대해서는 정성적으로 많은 부분이 밝혀진 바 있다[6-10]. 또한 유화중합시 power-feeding 단량체 투입법을 이용하여 입자 내부에 단량체 조성이 연속적으로 변하는 라텍스 입자를 제조할 수 있다[11]. 이들 multi-layered 구조를 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 연구[12-15]에도 불구하고, 이들 복합구조를 갖는 라텍스의 필름형성 및 계면접착특성에 관한 보고는 제한되어 있다[16,17].

다단계 유화중합을 이용해 복합 라텍스(structured latex) 입자들의 계면특성과 코팅필름형성 특성의 상관관계를 조사하고, 이를 통해 라텍스 입자의 미세구조가 최종 코팅 층의 물성 및 계면접착 특성에 미치는 영향을 규명하기 위해서는 우선 구조가 다양하게 제어된 모델 복합 라텍스계를 설계하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 시이드 다단계 유화중합을 통해, *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 혼합형 등 5가지 형태로 미세구조를 조절된 입자를 제조하고 이들의 특성을 분석하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

본 연구에서 사용한 단량체로서는 soft형 모델 단량체로 유리전이온도( $T_g$ )가  $-50^\circ\text{C}$  인 *n*-butyl acrylate (Junsei Chemical Co., BA)와 hard형 모델 단량체로  $T_g$ 가  $105^\circ\text{C}$  인 methyl methacrylate (Junsei Chemical Co., MMA)를 사용하였다. 또한 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. 시이드 입자의 중합

시이드 입자는 환류 용축기, 질소 투입구, 교반기, 시료 채취구가 부착된 4구형 1000ml 이중 자켓 반응기에서 실시하였다. 교반 속도는 200rpm 으로 유지시켰다. 시이드 입자 중합시물, 유화제를 투입 후 교반시킨 후 단량체(총 단량체의 10%)와 가교제를 투입시킨 후 반응온도를  $75^\circ\text{C}$ 까지 승온시킨 다음 개시제를 투입하고 2시간 30분 동안 반응시켰다. 이때 적용된 시이드 입자제조의 표준 처방은 Table 1에 나타내었다.

### 2.3. 복합 라텍스 입자의 중합

상기의 시이드 중합한 시료를 이후 나머지 단량체(총 단량체의 90%)와 물, 유화제, 가교제를 투입 후 교반시킨 다음, 미세정량펌프를 이용하여 8시간에 걸쳐 반회분식으로 연속 투입시키면서 반응을 진행시켰다. 이때 개시제도 동일하게 반회분식으로 연속적으로 투입하였다. 또한 투입 종결 후 1시간 30분 동안 미반응의 단량체를 제거하기 위하여 후 반응을 하였다.

본 실험에서는 반회분식 단량체 투입 시에 5가지 서로 다른 단량체 투입법을 사용하여, Fig.

1에서 보는 바와 같이 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 중심에서는PMMA에서 외부로 갈수록 PBA로 점진적으로 변하는 구배형 입자(G-type), 단일 성분의 soft 입자와 hard 입자의 개별 입자 혼합형 입자(M-type) 등 5가지 형태로 미세구조를 조절된 입자를 제조하였다. 이때 적용된 복합라텍스 입자제조의 표준 처방은 Table 1에 나타내었다. 한편 각 모델 복합라텍스 입자의 soft-phase/hard-phase의 조성을 사용하는 단량

체들의 비를 조절하여 3/7, 4/6, 5/5, 6/4, 7/3 w/w로 조절하여 중합하였다.

2.4. 분석실험

시료를 반응 시간에 따라 반응기로부터 2~3ml 채취하여 무게를 측정후 0.3 wt.% hydroquinone 용액 1~2방울을 첨가시켜 반응을 정지시킨 후, 70 °C 감압 건조기에서 약 24시간 동안 건조시킨 후 전환율을 측정하였다. 라텍스의 평균 입자크기 및 입자크기 분포는 동적광산란 분석기 (Malvern Zetasizer 3000HSA)를 이용하여 측정하였다. 이로부터 수평균 입자크

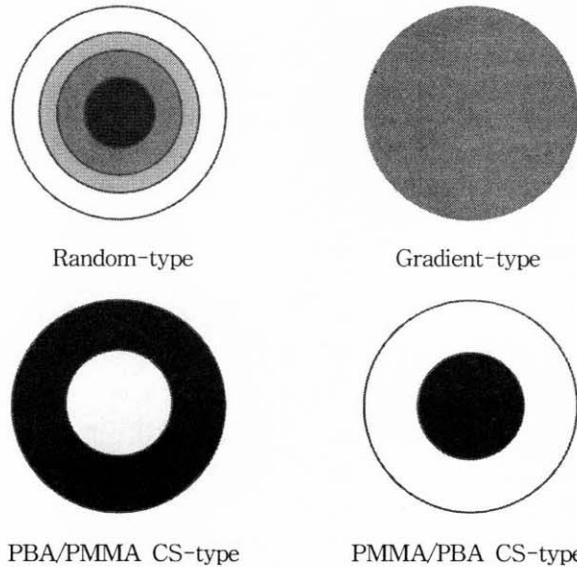


Fig. 1. Schematic morphology of composite latexes prepared in this study.

Table 1. Typical Recipe for Preparation of Composite Latex Particles [Random copolymer particle, BA/MMA=5/5]

	Ingredient	Amounts(g)	Percentage(%)
Monomers	BA	99.00	18.65
	MMA	99.00	18.65
Initiator	KPS	0.35	0.07
Emulsifier	SLS	0.84	0.16
Crosslinking Agent	AMA	1.60	0.30
Reaction Medium	Distilled Water	330.00	62.17
Total	-	530.79	100.00

기( $D_n$ ), 중량평균 입자크기( $D_w$ )를 구하여 입자 크기의 분포 특성을 결정하였다. 한편 라텍스 상태에서 입자의 형상을 직접 관찰하기 위해 주사전자현미경(Jeol, JSM-840A)을 사용하여 측정하였다.

한편 모델 복합 라텍스 입자의 표면 특성을 간접적으로 확인하기 위하여 라텍스의 응집온도를 측정하였다. 중합된 라텍스를 고형분 함량이 10 wt.%가 되게 희석한 후, 200 rpm으로 교반하면서 4°C에서부터 0.2°C/min의 속도로 서서히 온도를 올리면서 응집이 일어나기 시작하는 온도를 결정하였다. 이때 응집제로는 3 wt.%의  $CaCl_2$  수용액을 전체 라텍스에 3 phr 사용하였다.

한편 중합된 모델 라텍스 입자의 유리전이 온도를 측정하기 위하여 동적 기계적 점탄성 측정기인 DMA (TA Instruments, Model 2980)을 사용하였다. 크기가 0.6 x 7.0 x 13 mm인 시편을 사용하여, 변형률은 0.2%, 진동수는 0.1 Hz를 적용하였다. 온도는 -100°C에서 100°C의 범위에서 승온속도는 2°C/min으로 조절하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 시이드 입자

모델 복합 라텍스 입자를 제조하기 위해서는 무엇보다 입자크기가 매우 균일한 단분산형의 시이드 입자 제조가 필요하다. 더욱이 최종 복합라텍스 입자의 크기 역시 초기 시이드 입자의 크기에 직접 영향을 받게 된다. 따라서 시이드 입자의 제조시 사용하는 유화제 및 개시제의 함량 변화에 따른 입자크기의 변화 거동을 실험적으로 조사하였다. 그 결과 시이드 중합시 적용한 유화제 함량에 따른 랜덤형 입자(R-type) 시이드 입자크기의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. 유화제 함량이 0.1 wt.%에서 0.8 wt.%로 증가시 시이드 입자의 평균 직경은 105 nm에서 점진적으로 87 nm로 작아지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 Smith-Ewart theory[17]에서 예측하는 입자의 갯수가 유화제 농도 0.6 제곱에 비례하는 경향과 동일한 정성적 거동을 보여주고 있다. 유화제 농도를 0.8 wt.% 이상의 추가의 임계미셀농도 (cmc) 이상의 유화제 존재로 인해 입자크기의 감소보다는 오히려 다분산의 입자크기 분포를 보여주었다. 한편 시이드 중합시 사

용한 개시제 함량에 따른 시이드 입자크기 변화를 보여주는 Fig.3 역시 Smith-Ewart theory[17]가 예측하는 입자의 갯수가 유화제 농도 0.4 제곱에 비례하는 경향과 동일한 정성적 거동을 보여준다.

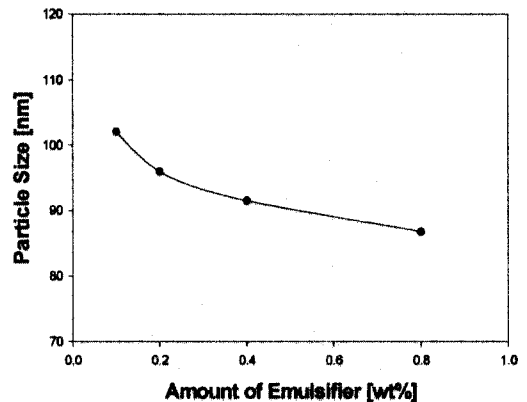


Fig. 2. Effect of emulsifier concentration on particle size of seed latex for random copolymer particle(R-type).

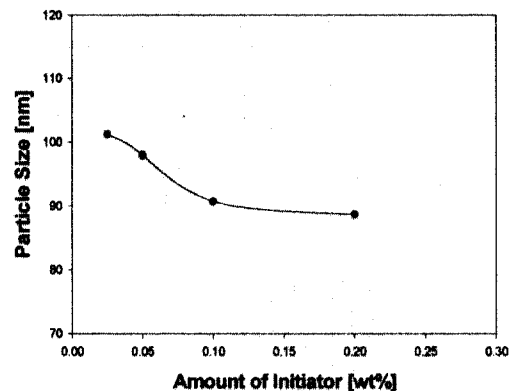


Fig. 3. Effect of initiator concentration on particle size of seed latex for random copolymer particle(R-type).

#### 3.2. 복합 라텍스 입자

모델 복합 라텍스 입자를 제조하기 위한 시이드 입자는 크기가 98 nm인 단분산 입자(SLS: 0.2 wt.%, KPS: 0.05 wt.%)를 사용하였다. 이를 시이드 입자로 하여 R-type, G-type, PBA/PMMA CS-type, PMMA/PBA CS-type, M-type의 입자를 중합하였다. 각 모델 복합 라텍스 입자의 PBA:PMMA의 조성비가 5:5인 경

우의 입자크기 분포를 Fig. 4에 나타내었다. 그 결과 190~192 nm 크기의 최종 복합 입자를 확인할 수 있었고 또한 입자크기 분포도도 분산도 값이 1.05이하인 단분산의 입자가 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이는 시이드 입자를 이용한 2단계의 복합 라텍스 입자 중합시 새로운 입자가 생성되지 않고, 반회분식으로 투입한 단량체가 기존의 시이드 입자에서 중합이 진행된 결과로 이해할 수 있다. 이는 앞서 Fig. 1에서 제시한 모델 복합 라텍스 입자의 생성 가능성을 보여주는 결과이지만, 입자하나의 내부에서 위치에 따른 공중합체의 조성변화까지 Fig. 1에서와 같은 보는 바와 같이 우리가 투입한 공단량체 조성과 일치한다고 볼 수는 없다. 이의 확인을 위해서는 투과전자현미경을 이용한 입자 내부의 모포로지를 직접 확인해야 하지만, 본 연구에서 사용한 공중합체인 PMMA와 PBA는 TEM 관찰을 위한 선택적인 염색이 매우 어려운 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서는 3가지의 서로 보완적인 실험을 통해 본 실험에서 중합한 모델 복합입자의 모포로지를 규명하고자 하였다.

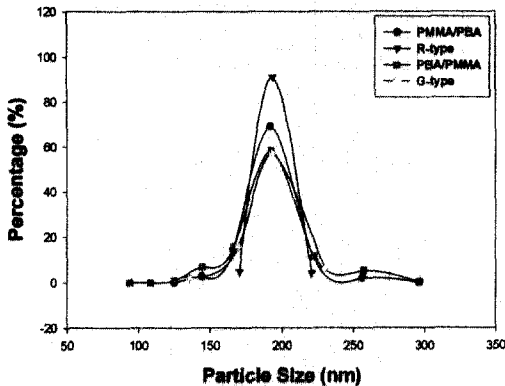


Fig. 4. Particle size distribution of composite latex particles prepared in this experiment.

첫 번째로 SEM을 이용하여 간접적으로 복합 라텍스 입자 표면층의 구성성분을 유추할 수 있었다. 즉, SEM으로 개별 입자 관찰 결과 확인 Fig. 5에서 보는 바와 같이 R-type 입자와 PMMA/PBA CS-type 입자의 경우에는 개별 입자를 관찰할 수 없었지만, PBA/PMMA CS-type 입자와 G-type 입자의 경우에는 개별

입자를 확인할 수 있었다. SEM 관찰시 개별 입자가 관찰되지 않는 경우는 SEM 관찰용 시료 처리시 라텍스의 물이 상온에서 건조되면서 입자들 끼리 필름이 형성된 것으로 이해할 수 있다. 이러한 필름형성 거동은 입자 외부 층의 유리전이온도( $T_g$ )에 의존하게 된다. SEM으로 개별 입자 관찰이 가능한 경우는 입자 외곽층을 이루는 중합물의 유리전이 온도가 상온보다 더 높은 경우이며, SEM으로 개별적 입자 관찰이 되지 않고 필름이 형성된 경우는 입자 외곽층을 이루는 중합물의 유리전이 온도가 상온근처 또는 상온보다 낮은 경우에 해당한다. 본 모델 중합체인 PBA는  $T_g$ 가  $-50^{\circ}\text{C}$  로 매우 낮은 soft한 고분자이며 PMMA는  $T_g$ 가  $105^{\circ}\text{C}$  로 매우 높은 hard한 고분자이다. 따라서 SEM 관찰 결과 R-type 입자와 PMMA/PBA CS-type의 입자의 외곽층은 주성분이 PBA로 이루어진 것으로 해석할 수 있다. 반면, PBA/PMMA CS-type 입자와 G-type 입자의 경우에는 입자의 외곽층의 주성분이 PMMA로 이루어진 것으로 이해할 수 있다.

두 번째로 동적-기계적 점탄성 측정기기로  $\tan \delta$ 를 측정하여 입자의 유리전이 온도를 직접 측정하였다. 그 결과 Fig. 6에서 보는 나타난 바와 같이 R-type 입자는 약  $20^{\circ}\text{C}$  근처에서 하나의 큰  $\tan \delta$  피크를 보여주며, G-type 입자는 약  $90^{\circ}\text{C}$  근처에 작고 완만한  $\tan \delta$  피크를 보여준다. 이러한 결과는 R-type과 G-type의 경우 중합시 연속투입한 조성과 동일한 것을 나타낸다. 또한 PBA/PMMA CS-type과 PMMA/PBA CS-type의 경우에는  $-20^{\circ}\text{C}$ ~ $-30^{\circ}\text{C}$  근처와  $130^{\circ}\text{C}$ ~ $140^{\circ}\text{C}$  근처에서 각각 하나씩 두개의  $\tan \delta$  피크를 보여준다. 이는 하나의 입자내부가 PBA-phase와 PMMA-phase로 분명히 구분되어 있는 것을 암시한다. 이 결과와 앞서 SEM 관찰 결과를 중복하여 보면 본 실험에서 중합한 모델 라텍스 입자는 Fig. 1에서 제시한 전형적인 복합 라텍스 입자의 구조를 갖는 것을 확인해 준다.

마지막으로 각 모델 라텍스의 용집온도 측정 결과 PMMA/PBA CS-type의 경우  $0^{\circ}\text{C}$  이하, PMMA/PBA CS-type의 경우  $0^{\circ}\text{C}$  이하, R-type의 경우 약  $30^{\circ}\text{C}$ , PBA/PMMA CS-type의 경우 약  $54^{\circ}\text{C}$ 로 확인 되었다. 용집온도 역시 복합라텍스 입자의 외곽 층을 이루는 고분자 성분의  $T_g$ 와 직접적인 연관성이 있는 것으로,

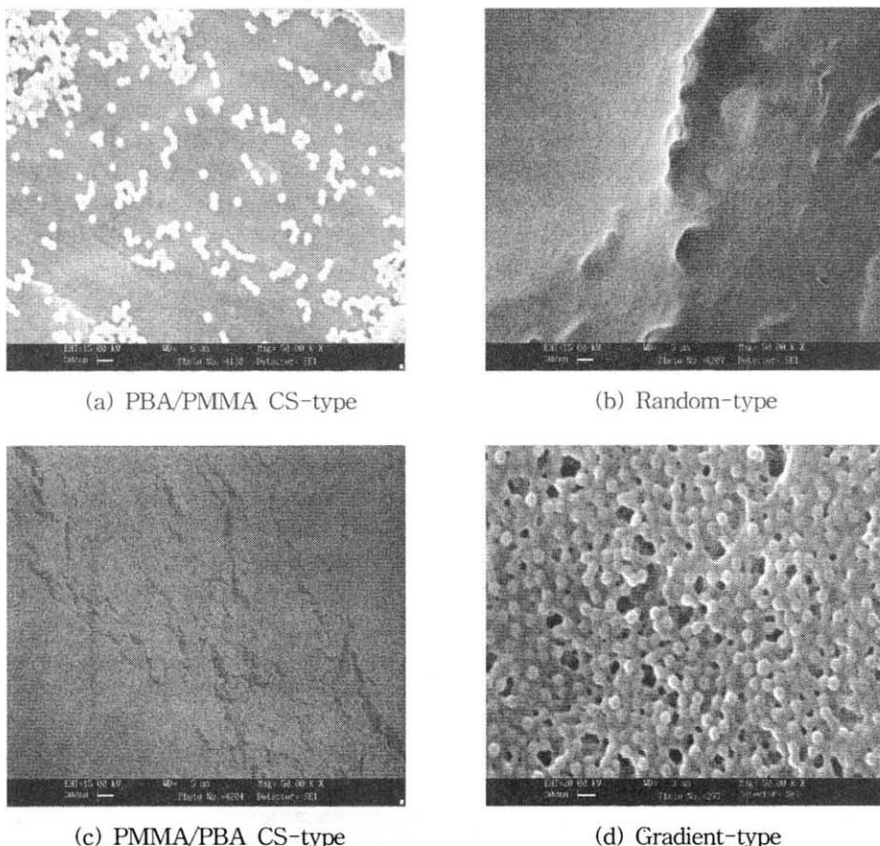


Fig. 5. SEM micrographs of composite latex particles prepared in this experiment.

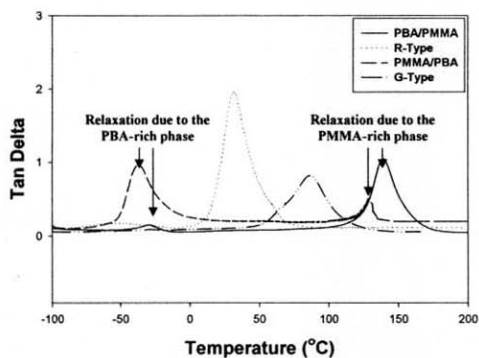


Fig. 6. Behavior of  $\tan \delta$  for various composite particles.

이 결과 역시 앞선 2가지 방법들을 통해 얻은 해석과 동일한 결과를 보여준다. 이상의 결과

본 연구에서 중합한 각 모델 라텍스의 특성들을 Table 2에 요약하였다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 MMA와 n-BA를 공단량체로 사용하여 시이드 다단계유화중합을 실시하여 랜덤공중합체 입자, PMMA/PBA 코어/셸 입자, PBA/PMMA 코어/셸 입자, PMMA/PBA 농도구배형 입자, PMMA 입자/PBA 입자 혼합형 입자를 합성하였다. 시이드 입자의 크기는 87~105nm 사이에서 조절할 수 있었고, 이 중에서 98 nm 크기의 시이드 입자를 사용하여 190~192 nm 크기의 최종 복합라텍스 입자를 중합하였다. 입자크기 분포 또한 1.05이하의 단분

Table 2. Summary of Characteristics of Model Latex Particles Polymerized in This Study

	Seed Particle size (nm)	Latex Particle size (nm)	Particle size Distribution ( $D_w/D_n$ )	Conversion (%)	Coagulation Temperature (°C)	Glass transition Temperature (°C)	
R-type	98.3	191.6	1.05	99.8>	30	31.4	
G-type	98.3	193.0	1.05	99.8>	45	80.0	
CS-type	PBA/PMMA	98.3	190.4	1.05	99.8>	54	-29.4 139.3
	PMMA/PBA	98.3	190.9	1.05	99.8>	<0	-38.4 128.0
M-type	PBA	98.3	190.6	1.05	99.8>	<0	-50.0
	PMMA	98.3	191.1	1.05	99.8>	87	140.0

산 입자임을 확인할 수 있었다. 이들 입자의 모포로지를 응집온도측정, SEM 입자형상관찰, 유리전이온도 측정을 통해 의도했던 모델 복합라텍스 입자가 제조된 것을 확인할 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 명지대학교 2002년도 교비국외과견사업의 지원으로 수행된 과제로 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

- H. C. Miller, *Modern Paint & Coat.*, **83**, 40 (1993).
- J. Rayssaw, M. Podkoscielny, and J. Widomski, *J. Appl. Polym. Sci.*, **49**, 835 (1993).
- A. Priola and F. Renzi, *J. Mater. Sci.*, **20**, 2889 (1985).
- H. Jotischky, *JOCCA*, **7**, 269 (1992).
- J. M. Asua (ed.), *"Polymeric Dispersions: Principles and Applications"*, 397, Kluwer Academic Pub.(1997).
- M. Okubo, Y. Katsuta, and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **18**, 481 (1980).
- T. Min, A. Klein, M.S. El-Aasser, and J.W. Vanderhoff, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 2845 (1983).
- I. Cho and K. Lee, *J. Polym. Sci.*, **30**, 1903 (1985).
- D. C. Sunberg and Y. G. Durant, *Macromol. Symp.*, **92**, 43 (1995).
- 이해준, 김중현, *화학공업과 기술*, **14**, 529 (1996).
- D. R. Bassett and A. Hamielec, *ACS Symp. Series No. 165*, ACS (1981).
- G. L. Brown, *J. Polym. Sci.*, **22**, 423 (1956).
- R. E. Dillon, L. A. Matheson, and E. B. Bradford, *J. Colloid Sci.*, **6**, 108 (1951).
- S. T. Eckersley and A. Rudin, *J. Coat. Technol.*, **62**, 89 (1990).
- D. P. Sheetz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3759 (1965).
- M. Hidalgo, J. Y. Guillot, J. Guyot, C. Pichot, L. Rios, and R. Vassoille, *Colloid Polym. Sci.*, **270**, 1208 (1992).
- G. A. Vandezande and A. Rudin, *J. Coat. Technol.*, **66**, 99 (1994).
- W. V. Smith and R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.*, **16**, 592 (1948).