

반응성 라텍스 입자를 포함하는 고분자 필름 물성에 관한 연구

김형식 · 이준영 · 이덕연 · 김중현[†]

연세대학교 화학공학과

(1999년 6월 1일 접수)

Film Properties of Reactive Latexes Modified with Epoxy and Carboxyl Surface Functional Groups

Hyung-Sik Kim, Jun-Young Lee, Doug-Youn Lee, and Jung-Hyun Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

[†]e-mail : jayhkim@bubble.yonsei.ac.kr

(Received June 1, 1999)

요약: 반응성 라텍스 입자 계면에서의 반응성기들의 반응성에 따른 라텍스 필름 물성의 변화를 조사하였다. 라텍스 입자 표면에 에폭시기가 함량별로 도입되도록 반회분식 씨드 유화중합 방법을 이용하여 poly(styrene-co-butylacrylate-co-glycidyl methacrylate) (SB-G)를 제조하였으며, 카르복실기가 포함된 라텍스 입자는 carboxylated poly(styrene-co-butadiene) (SBd)를 사용하였다. 두 가지 종류의 반응성 라텍스 입자를 이용한 고분자 필름은 에멀전 블렌딩 및 건조에 의하여 제조하였으며 고분자 필름은 블렌딩 비율에 따른 영향과 에폭시기 함량에 따른 영향으로 비교 분석하였다. 고분자 입자 사이에서 에폭시기와 카르복실기의 화학적 결합에 의한 계면 가교 반응은 계면 물성과 기계적 물성을 향상시켰다. 블렌딩 비율에 따라, SB-G가 증가할수록, 가교밀도, water sorption 및 인장강도는 입자간 계면 반응 정도에 따라 향상되었다. 또한 에폭시기 함량에 따른 영향으로 에폭시기 함량이 증가할수록 가교밀도는 증가하며 그에 따라 고분자 필름의 투습도는 감소하며 인장강도는 증가되었다.

ABSTRACT: The film properties of the reactive latexes have been studied on the reactivity of surface functional groups at the interfacial zone of reactive latexes. A series of poly(styrene-co-butylacrylate-co-glycidyl methacrylate)(SB-G) latexes having different amount of surface epoxy group were prepared using semi-continuous seeded emulsion polymerization method. Carboxylated poly(styrene-co-butadiene)(SBd) was used as a latex particle containing carboxyl group. Polymer films were prepared by blending above two latexes and drying them. We have investigated the effect of the blending ratio of two kinds of latexes and the content of epoxy groups of latex particle surface for polymer films. Interfacial crosslinking by chemical bondings between epoxy and carboxyl groups of adjacent polymer latex particles improved barrier properties and mechanical properties. As the blending ratio increased, the crosslinking density, water sorption, and tensile strength of polymeric films were improved by the increased interfacial crosslinking. As the content of the epoxy group on latex particle surface increased, the crosslinking density increased, which resulted in the increase in tensile strength of polymeric films and the decreased in the permeability of the films.

Keywords: surface functional groups, reactive latexes, interfacial crosslinking, permeability, tensile strength.

서론

고분자 필름은 주로 유기 용매를 기초로 하여 제조되고 있기 때문에 환경 측면에서 커다란 단점을 가지고 있다. 전 세계적으로 환경 문제에 대한 인식이 점차 증가됨에 따라 이러한 단점을 보완하기 위한 환경 친화적 고분자 필름 제조에 관심이 고조되고 있으며 이를 해결하기 위한 방법으로 유화중합 기술을 이용한 수용성 소재 개발에 주력하고 있다. 유화중합에 의해 제조된 라텍스는 고분자 입자로 잘 분산된 균일한 상태로 존재하며 필름 형성시 열에 의한 분산매의 증발로 입자들을 서로 융합시켜 얇은 필름을 형성시킨다. 고분자 필름 형성의 속도론과 메카니즘은 기술적으로 중요한 문제이며, 필름형성의 속도에 따라 연속적인 기계적 조작이 달라지고, 최종적인 고분자 필름의 강도와 기계적 물성, 용매 저항성은 필름 형성 메카니즘에 의해 조절될 수 있다.¹⁻⁷ 또한 라텍스 필름 제조시 투습도와 기계적 물성은 인접한 라텍스 입자간에 고분자 사슬의 상호 확산과 계면 가교 반응에 의하여 향상될 수 있으며 좋은 척도가 된다. 미시적인 분자 관점에서 보면, 일단 고분자 입자가 건조나 응집, 기계적 처리 과정에 의해 서로 밀접하게 접촉하면 결합강도는 증가하게 된다.^{8,9} 이러한 결합 강도의 증가는 여러 가지 방법을 통해 이루어질 수 있는데 필름이 형성되는 응집상에서 인접한 라텍스 입자들간에 고분자 사슬의 입자와 입자 혹은 입자와 계면 접촉으로, 또는 분자 상호 확산에 의하여 고분자 필름의 결합력을 증가시킨다.¹⁰ 라텍스 고분자 필름의 최종 기계적 강도는 고분자 사슬의 상호 확산 정도와 입자의 경계가 사라지는 정도에 따라 결정되어지며 그로 인하여 기계적 강도는 계속 증가하게 된다. 또한 이온결합, 수소결합, 공유결합 등에 의해 화학적으로 가교 반응을 할 수 있는 기능성 물질을 부 착함으로서 가교 결합된 네트워크를 형성할 수 있고 기계적 강도 및 용매 저항성을 향상시킬 수 있다.¹¹ Fig. 1에 라텍스 필름의 결합 강도 증가를 위한 고분자 필름 형성 모식도를 보여주고 있다.^{12,13}

따라서 본 연구에서는 고분자 라텍스로부터 필름을 제조할 때 필름의 결합력 증가와 이로 인한 기계적 강도의 증가에 영향을 미치는 인자를 분자 상호 확산과 계면 가교의 관점에서 분석하였다. 기능성기를 갖

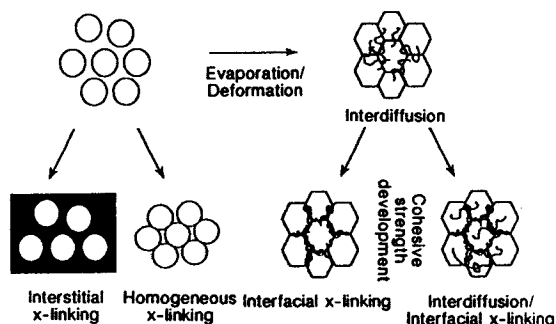


Figure 1. Schematic diagram of latex film formation and crosslinking mechanism of reactive latexes.

는 반응성 라텍스를 도입하여 입자와 입자 사이의 계면 가교 반응을 도입시켰고, 고분자 필름에 대한 수분 흡수는 입자의 형태, 사슬의 상호 확산 정도에 따라 달라지므로 가교된 필름을 용매에 팽윤시켜 그 정도에 따라 가교밀도를 결정하였다. 또한 가교도의 변화에 따른 필름의 수분 흡수성과 기계적 물성의 변화를 비교 분석하였다.

실 험

재 료. 고분자 라텍스 입자의 제조에 사용된 단량체로는 Junsei Chem.사의 styrene (St), butyl acrylate (BA)를 vacuum distillation 한 후 냉각고에 보관하여 사용하였으며 에폭시기 도입에 사용된 재료는 Junsei Chem.사의 glycidyl methacrylate (GMA)를 사용하였다. 또한 카르복실기를 포함하고 있는 poly(styrene-co-butadiene)(SBd)는 한솔화학의 코팅용 라텍스를 사용하였다.

개시제로는 potassium persulfate (KPS : Duksan Chemical Ind., Ltd., Korea)를 사용하였으며, 유화제로는 음이온성 계면활성제인 sodium lauryl sulfate (SLS : Duksan Chemical Ind., Ltd., Korea)를 사용하였다. 본 시험에 사용된 개시제와 유화제는 더 이상의 정제없이 그대로 사용하였으며 distilled deionized water (D.D.I. water)를 전 중합과정에 사용하였다. 또한 팽윤실험에 사용된 유기 용매로는 toluene을 사용하였다.

에폭시기를 갖는 라텍스 입자의 제조. 라텍스 입자에 반응성 에폭시기를 도입시키기 위하여 아래와 같

이 반회분식 씨드 유화중합 방법을 이용하여 제조하였다. 첫 번째 단계에서 씨드 입자로 사용될 poly(styrene-co-butyl acrylate)(SB) 공중합체를 제조하였으며, 이때 styrene과 butyl acrylate 단량체를 유리전이온도(T_g)가 0 °C가 되도록 조성을 조절하였고 유화제와 개시제를 연속상인 물에 첨가하여 batch 중합하였다. 두 번째 단계에서는 상기에서 제조된 라텍스를 씨드로 이용하여 D.D.I. water, 개시제, 그리고 유화제를 첨가한 후 에폭시기를 포함하고 있는 단량체 혼합물(styrene, butyl acrylate, glycidyl methacrylate)을 0.5 mL/min의 속도로 씨드 라텍스에 투입시켰으며 SB 입자 표면에 에폭시기가 도입된 poly(styrene-co-butylacrylate-co-glycidyl methacrylate) (SB-G)를 제조하였다. 한편 이러한 방법으로 라텍스 입자 표면에 에폭시기를 도입시킬 경우 첨가된 단량체가 기존의 라텍스 표면에 반응하지 않고 새로운 라텍스 입자가 생성되지 않도록 하는 것이 중요하며 이를 위해 starved condition¹⁴ 유지시킬 수 있는 반회분식 방법으로 중합하였다. 또한 새로이 첨가될 단량체 혼합물의 조성은 씨드 입자와 상용성을 확보하여야 하므로 에폭시기를 포함한 동일한 단량체물(St+BA+GMA)로 조절하였다. 라텍스 입자에 도입된 에폭시기는 각 라텍스 입자간에 계면 가교 반응을 조절하기 위하여 씨드 입자의 고형분 중량 대비로 각각 0, 2, 3%로 반응성기량을 조절하였으며 제2의 shell을 이루는 단량체의 전체양은 10%로 고정하였다. 이러한 씨드 유화중합은 환류 용축기, 질소 투입구, 교반기, 시료 채취구 등이 있는 1 L 이중 자켓 반응기에서 실시하였으며, 단량체 혼합물의 투입 방법으로 syringe pump를 이용하여 일정한 속도로 반응기내로 주입하였다. 반응온도와 반응 시간은 각각 70 °C, 15시간이며, 이때 반응기는 일정한 온도로 유지되는 장치를 통해 물을 순환시켜 반응 온도로 유지시키고, 교반 속도는 270 rpm으로 유지시켰다. 또한 반응기내의 산소를 제거해 주기 위해 반응전 30분간 질소를 투입시켜 주었다. 대표적인 제조 처방을 Table 1에 나타내었다. 이렇게 제조된 기능성 라텍스 입자는 capillary hydrodynamic fractionation (CHDF)에 의하여 입자 크기 및 입자 크기 분포를 측정하였다.

고분자 필름의 제조. 고분자 필름을 제조하기 위하

Table 1. Recipe for Semi-continuous Seeded Emulsion Polymerization of Epoxy Functional St/BA/GMA Latex at 70 °C

components	amount (g)	
	1st stage	2nd stage
SB seed	-	700
styrene	74.4	6.5/4.6/4.0
butyl acrylate	85.6	7.5/6.6/5.8
glycidyl methacrylate	-	0/2.8/4.2
sodium lauryl sulfate	0.288	0.4
potassium persulfate	1.6	0.14
D.D.I. water	620	-

여 카르복실기를 포함하고 있는 SBd 라텍스와 에폭시기를 포함한 SB-G를 상온에서 라텍스 블렌딩하였다. 라텍스 블렌딩은 블렌딩 비율의 조정과, 에폭시기 함량이 조절되어진 라텍스의 블렌딩으로 행하여졌다. 블렌딩 비율의 조정은 SBd와 SB-G를 100:0, 90:10, 75:25의 고형분 질량대비로 실시되었으며, 에폭시기 함량이 조절된 라텍스 블렌딩은 80:20의 고형분 질량대비로 SBd와 SB-G0, SB-G2, SB-G3을 각각 블렌딩하였다. 분자 상호 확산이 발생하도록 50 °C에서 24시간 건조하고, 입자 표면에 존재하는 카르복실기와 에폭시기의 화학적 계면 경화 반응을 도입하기 위해 150 °C에서 시간별로 2시간까지 경화시켜 주었다.^{15,16} Fig. 2는 경화과정 동안의 가교 반응 모식도를 보여주며, Table 2에 라텍스 블렌딩하여 제조된 고분자 필름의 종류를 정리하였다.

가교밀도. 제조된 고분자 필름의 가교밀도 측정 방법으로 용매에 대한 각 필름의 팽윤비를 측정하였다. 필름 시편을 길이 10 mm, 두께 0.2 mm로 제조하고 24시간 동안 톨루엔에서 팽윤시켰으며 팽윤 전·후의 무게를 측정하여 팽윤비를 결정하였다. 또한 필름의 밀도는 액체비중법(hydrometer method)을 이용하여 측정하였다. 측정된 팽윤비를 Flory-Rehner 이론에 근거한 식 (1)에 사용하여 가교밀도를 결정하였다.

$$\text{Crosslink Density} = \rho_p / M_x \text{ (moles crosslinks/cm}^3\text{)} \quad (1)$$

$$M_x = \frac{-V_1 \rho_p (c^{1/3} - c/2)}{\ln(1 - c) + c + \chi c^2}$$

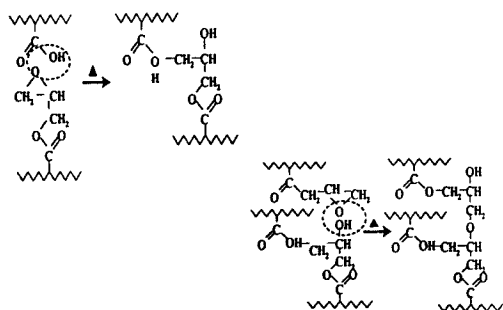


Figure 2. Schematic diagram of functional crosslinking process.

Table 2. Various Latex Blending System for Polymeric Films

polymeric films	carboxylated latex particle (weight ratio, %)	epoxied latex particle (weight ratio, %)
F-SBd	SBd (100)	-
F-SBd90-G3	SBd (90)	SB-G3 (10)
F-SBd75-G3	SBd (75)	SB-G3 (25)
F-SBd-G0	SBd (80)	SB-G0 (20)
F-SBd-G2	SBd (80)	SB-G2 (20)
F-SBd-G3	SBd (80)	SB-G3 (20)
F-SBG0	-	SB-G0 (100)
F-SBG2	-	SB-G2 (100)
F-SBG3	-	SB-G3 (100)

* Drying condition: at 50 °C, for 24 hours. Curing temperature: at 150 °C.

$$V_s = \frac{W_o}{\rho_p} + \frac{W_s - W_o}{\rho_s}$$

$$c = \frac{W_o}{\rho_p V_s}$$

$$\chi = \beta_1 + V_1(\delta_s - \delta_p)^2/RT$$

식 (1)에서 사용된 δ_p , δ_s 는 고분자와 용매의 용해도 상수이며, ρ_p , ρ_s 는 고분자와 용매의 밀도, M_x 는 가교간 수평균 분자량, χ 는 고분자와 용매간의 상호작용인자, V_1 , V_s 는 용매의 몰부피 및 팽윤후의 전체부피, β_1 는 lattice constant of entropic origin (0.35), c 는 팽윤된 고분자내의 고분자의 부피분율, W_o , W_s 는 팽윤전과 팽윤후의 고분자 필름

의 질량을 나타낸다.

수분 흡수. 코팅 필름의 수분 흡수정도(수분 흡수)는 Cahn Balance를 이용하여 측정하였다. 본 연구에서는 가교전 분자 상호 확산에 의한 필름의 수분 흡수 거동과 150 °C에서 2시간 동안 가교시킨 후 필름의 수분 흡수 거동을 비교 분석하였다. 이 실험에 사용된 시편들은 얇은 유리판 위에 동일한 조건으로 spin coating하여 제조하였다. 흡수 동안 필름내로 확산되는 물분자의 질량을 연속적으로 측정하기 위하여 Cahn D-200 (sensitivity of 0.1 microgram for 1.5 gram mass capacity)을 사용하였다.¹⁷ 이 장치는 일정한 습도와 진공상태를 유지하기 위하여 electrobalance에 glass apparatus를 제작, 부착되어 있으며, balance chamber내에 시료를 매달 수 있도록 백금선(platinum wire)과 balance arm으로 구성되어 있다. 측정시 balance의 온도는 23 ± 1 °C로 유지하였으며, 또한 microbalance를 가진 sample chamber의 진동을 최소화하기 위하여 모래 상자 위에 두었다. 측정되는 필름은 $10 \times 10 \times 0.2$ mm³의 크기로 시편을 제조하며 balance로 옮겨져 12시간 이상 진공하에서 건조시켜 수분을 포함하지 않는 순수 필름의 상태로 조절한 후 다시 고순도 질소를 수분 제거용, CaCl₂ packing 배관을 이용하여 건조된 질소로 천천히 chamber내에 주입시켜 주었다. 대기압 상태를 유지하게 되면 질소를 멈추고 영점을 조절하였다. 수면과 필름의 거리가 10 mm이내에 오게 하며, 흡수를 시간의 함수로 측정하였다.

투습도. 제조된 고분자 필름의 성질로서 투습도를 측정하기 위해 고분자 필름 barrier를 투과해 이동되는 수분의 질량에 대한 일반식 (2)를 이용하였으며 ASTM E96에 근거하여 투습도 측정을 위한 기본 장치를 Fig. 3에 나타내었다.

$$\frac{\Delta M}{\Delta t} = P \left(\frac{A \Delta p}{L} \right) \quad (2)$$

P = permeability of the barrier

$\frac{\Delta M}{\Delta t}$ = the mass of a penetrant crossing a barrier per unit time

A = area of the barrier

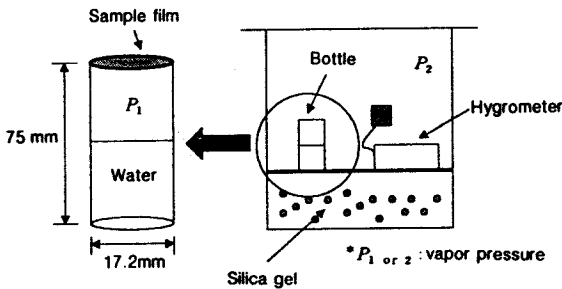


Figure 3. Schematic diagram of the equipment for the determination of water diffusion rate.

L = thickness of the barrier

Δp = partial pressure difference across the barrier

유리시험병은 직경이 17.2 mm인 시험병을 사용하였으며, 실리카겔이 들어있는 20 °C의 desiccator 안에 저장하였다. Desiccator 내부의 상대습도는 0%라고 가정하고 시험병 내부의 상대습도는 90% 이상 그리고 시험병을 통한 수분의 투습은 없다고 가정하였다. 이러한 상대습도의 차이에 의해 수분이 필름을 통하여 시험병 내부에서 외부로 이동된다. 사용된 필름의 규격은 직경 20 mm, 두께 0.2 mm이며 이 필름을 물이 들어있는 시험병 입구에 밀착시킨 후 테프론 테이프로 둘레를 빈틈없이 감싸주었다. 필름을 완전히 밀봉한 다음 시험병 전체의 질량을 측정하고 desiccator 안에 10일간 저장한 다음 질량을 다시 측정하였다. 투습도의 단위는 $\text{g} \cdot \text{mm} / \text{day} \cdot \text{m}^2$ 이다.

인장강도. 제조되어진 고분자 필름의 인장강도는 만능시험기 (INSTRON, USA)를 이용하였으며 시험조건은 ASTM D1708-84에 의거하여 상온에서 25 mm/min의 인장속도로 각 시편을 5회이상 시험하였다.

결과 및 고찰

입자 크기 및 크기 분포. 기능성 라텍스 입자 크기 및 입자 크기 분포는 Table 3에 정리하였다. 라텍스 입자의 크기는 SBd를 비롯하여 에폭시기를 도입한 SB-G 모두 130~140 nm 정도이고 다분산성 (PDI) 값을 통하여 입자 분포가 비교적 균일함을 알 수 있

Table 3. Particle Size and Particle Size Distribution for Latex Particles Used in This Study

sample	number average diameter (D_n : nm)	weight average diameter (D_w : nm)	D_w/D_n
SBd	133.4	143.2	1.07
SB(seed)	128.2	134.4	1.01
SB-G0	138.3	147.9	1.07
SB-G2	138.9	142.3	1.02
SB-G3	138.2	144.8	1.05

었다. SB 입자를 이용하여 씨드 유화중합한 결과 SB-G 입자는 입자 크기가 10 nm 정도 증가하였음을 보여주며 새로운 입자의 생성은 발생하지 않음을 확인할 수 있었다. 또한 전 시험에서 제조된 라텍스는 모두 전환율이 95% 이상이며 coagulum은 발생하지 않았다.

블렌딩비에 따른 영향.

가교밀도: 사용된 고분자 필름은 블렌딩 비율이 100:0, 90:10, 75:25인 F-SBd, F-SBd90-G3, F-SBd75-G3이며 24시간 건조, 2시간 가교의 동일한 조건을 통해서 균일한 두께 (0.2 mm)를 갖는 필름을 사용하였다. 툴루엔 용매에 대한 팽윤비를 측정하여 Flory-Rehner의 평형 팽윤 이론에 근거한 식들로부터 가교밀도를 결정하였다. Fig. 4는 블렌딩 비율에 따른 가교밀도를 보여주며 F-SBd의 경우 $1.69 \times 10^{-4} \text{ mole-xlink/cm}^3$ 인데 비해 F-SBd90-G3, F-SBd75-G3으로 블렌딩비가 증가할수록 그 값이 각각 1.87×10^{-4} , $2.53 \times 10^{-4} \text{ mole-xlink/cm}^3$ 로 증가하였다. 즉, 가교밀도의 증가는 블렌딩 비율이 증가하면서 카르복실기와 에폭시기간에 계면 가교 반응이 증가한다는 것을 뒷받침하고 있다.

수분 흡수. 고분자 필름은 이물질질을 완전히 제거한 후 진공 건조와 건조된 질소의 사용으로 수분을 포함하지 않는 순수 필름의 상태로 조절한 후 수분 흡수를 100% 상대습도 하에서 측정하였다. 10000초 이상의 충분한 시간 동안 측정한 결과 평형 수분 흡수 곡선을 얻을 수 있었다.¹⁷ 시간에 따른 수분 흡수 (wt%) 결과중에서 평형상태에 도달한 수분 흡수 (wt%) 값을 취하면, 열처리후 F-SBd 필름은 3.28 wt%의 평형상태의 수분 흡수 값을 나타냈다. 에폭시기 라텍스의 첨가에 따른 계면 가교 반응으로 인해 F-SBd90-G3와 F-SBd75-G3에서는 각각 2.59, 1.92 wt%로

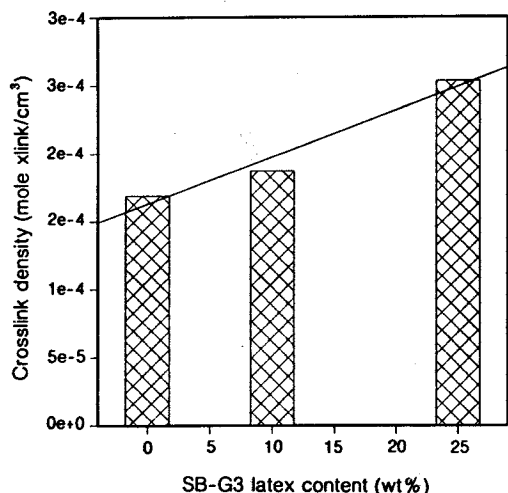


Figure 4. Crosslink density of blending samples after curing at 150 °C for 2 hours as a function of SB-G3 content.

나타났다. 이러한 결과는 필름 형성시 계면 가교 반응에 의해 고분자 사슬간 packing이 증가하여 수분이 흡수될 수 있는 상대적 공간이 감소되었다고 해석될 수 있다.

Fig. 5에서 150 °C에서 2시간 동안 경화된 필름의 평형상태의 수분 흡수 거동을 보여주고 있다.

인장강도. 블렌딩 비율에 따른 고분자 필름의 인장강도는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 경화되지 않고 건조에 의한 분자 상호 확산 과정만 일어난 시편의 경우, 블렌딩비가 다르더라도 인장강도 값은 9 MPa 정도로 거의 변화가 없음을 알 수 있었다. 이는 블렌딩비에 관계없이 입자 계면간 가교 반응이 일어나지 않았음을 보여준다. 그러나 건조된 시편을 150 °C에서 120분간 경화시켰을 때 SB-G3의 조성이 증가함에 따라 인장강도값이 12 MPa에서 16 MPa 정도로 증가됨을 알 수 있었다. 분자 상호 확산에 의한 인장강도의 변화는 미소하지만 카르복실기와 에폭시기간의 계면 가교 반응에 의한 경우 인장강도의 증가는 확연히 나타났다.

에폭시기에 따른 영향.

가교밀도: 제조되어진 고분자 필름의 가교밀도는 팽윤비 측정과 Flory-Rehner식을 이용하여 결정하였다. Fig. 7은 카르복실기가 존재하는 SBd와 입자 표면에 에폭시기 함량이 서로 다른 3종류의 SB-G를

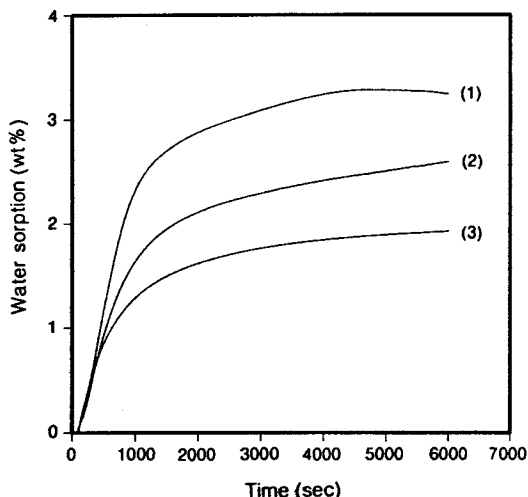


Figure 5. Water sorption vs. time curves of blending samples after curing at 150 °C for 2 hours as a function of SB-G3 content : (1) 100 : 0, (2) 90 : 10, (3) 75 : 25.

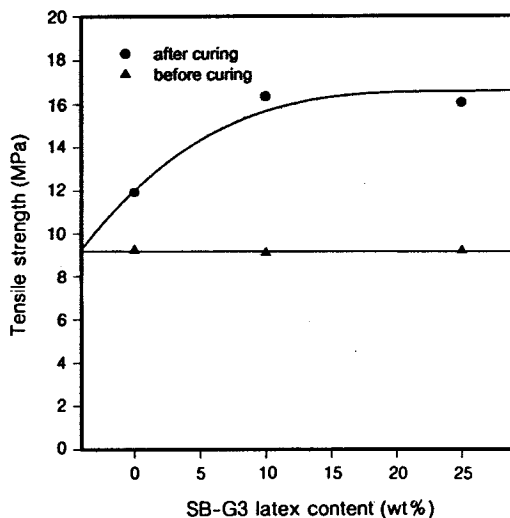


Figure 6. Tensile strength of blending samples before (▲)/ after (●) curing at 150 °C as a function of SB-G3 content.

80 : 20으로 블렌딩한 필름의 가교밀도를 보여주고 있다. SB-G의 입자 표면의 에폭시기의 농도가 증가할수록 가교밀도는 6.4×10^{-5} mole-xlink/cm³에서 1.16×10^{-4} mole-xlink/cm³로 증가하고 있음을 알 수 있었다.

투습도: 고분자 필름의 투습도는 단일계 필름(F-

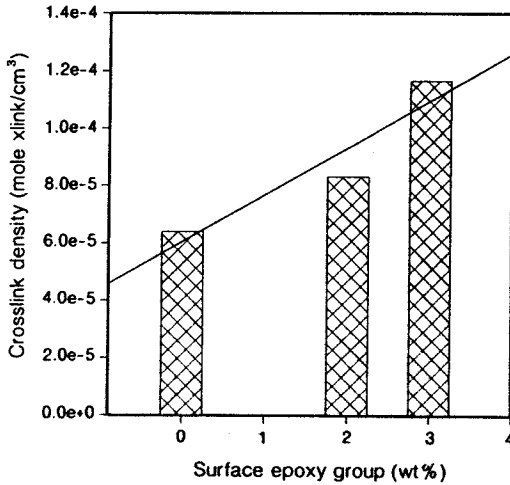


Figure 7. Crosslink density by the effect of epoxy group in reactive latex blend films (F-SBd-G0, F-SBd-G2, F-SBd-G3) annealed at 150 °C for 2 hours.

SBd, F-SBG0, F-SBG2, F-SBG3)과 블렌딩 필름 (F-SBd-G0, F-SBd-G2, F-SBd-G3)을 각각 측정하였다. 단일계 필름의 경우 (Fig. 8) F-SBd의 투습도는 열처리 시간에 따라 약간 감소하며 F-SBG0, F-SBG2, F-SBG3의 투습도는 열처리 시간이 증가하더라도 거의 변화가 일어나지 않았음을 알 수 있다. 즉, 경화 반응없이 분자 상호 확산 과정만을 거친 필름의 투습도는 큰 변화가 없다는 것을 확인하였다. 블렌딩 필름의 경우 (Fig. 9) F-SBd-G0, F-SBd-G2, F-SBd-G3 필름의 투습도는 SB-G 입자 표면의 에폭시기 농도가 증가할수록 낮아짐을 알 수 있었다. SBd와 에폭시기가 존재하지 않는 SB-G0의 블렌딩 필름의 경우 열처리 시간에 따른 투습도 거동이 단일계 필름에서와 같이 큰 변화가 없었으며 이는 에폭시기가 없는 SB-G0가 카르복실기를 갖고 있는 PSBd와 블렌딩되더라도 경화 반응을 일으킬 site가 없기 때문인 것으로 사료된다. 반면, 입자 표면에 에폭시기를 갖고 있는 SB-G와 SB-G3가 각각 SBd와 블렌딩되었을 때는 열처리 시간이 증가함에 따른 입자 계면에서의 카르복실기와 에폭시기간의 계면 가교 반응에 의해 투습도 값이 감소하고 있음을 알 수 있었다. 특히 경화시간 60분까지는 투습도가 감소하다가 그 이후 120분까지는 비교적 일정한 값을 보이며 이는 SBd가 가지고 있는 카르복실기와 SB-G2나

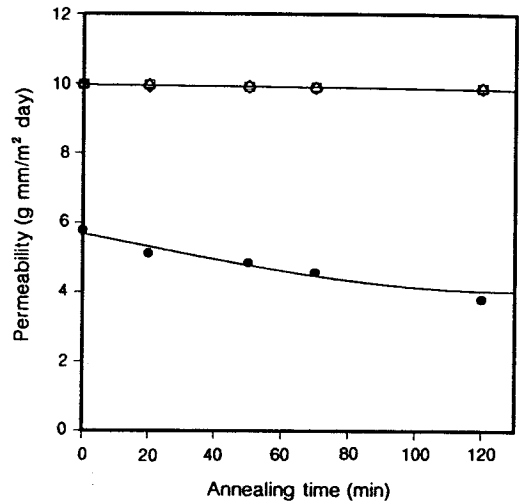


Figure 8. Water permeability (measured at 20 °C) of films of SBd, SB-G latex as a function of annealing duration at 150 °C : ●; F-SBd, □; F-SBG0, △; F-SBG2, ◇; F-SBG3.

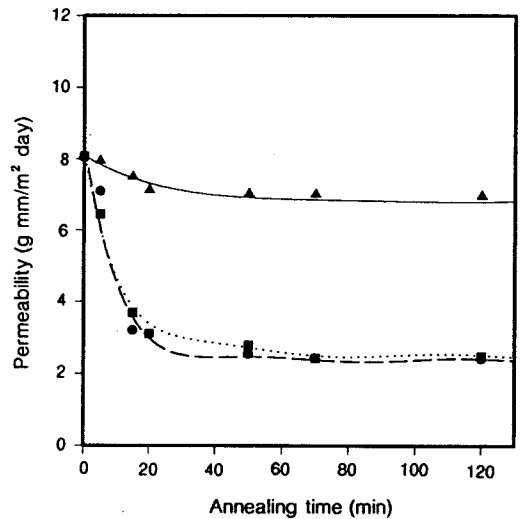


Figure 9. Water permeability (measured at 20 °C) of blending films of SBd latex and SB-G latex as a function of annealing duration at 150 °C : ▲; F-SBd-G0, ■; F-SBd-G2, ●; F-SBd-G3.

SB-G3가 가지고 있는 에폭시기 사이의 계면 가교 반응은 열처리 시간이 60분 이상이면 대부분 완료되기 때문으로 사료된다.

인장강도: 에폭시기 함량에 따른 고분자 필름의 인

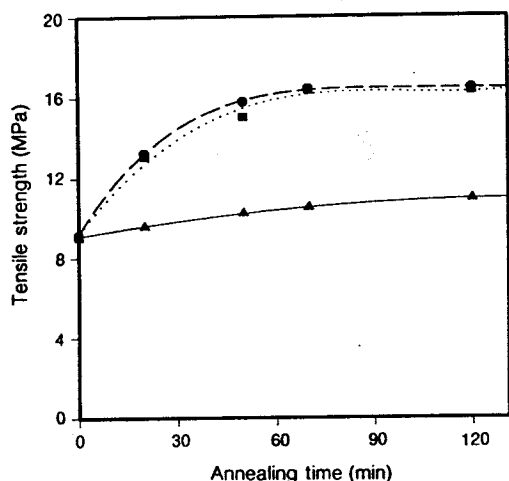


Figure 10. Tensile strength of blending films of SBd latex and SB-G latex as a function of annealing duration at 150 °C : $\blacktriangle$, F-SBd-G0, $\blacksquare$, F-SBd-G2, $\bullet$, F-SBd-G3.

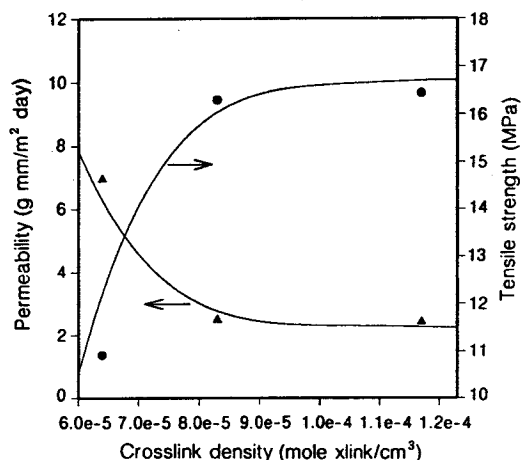


Figure 11. Water permeability ($\blacktriangle$) & tensile strength ($\bullet$) of carboxylated SBd and epoxidized SB-G latex blending samples with different crosslink density cured at 150 °C.

장강도를 Fig. 10에 나타내었다. 입자 표면에 에폭시기가 존재하지 않는 SB-G0가 SBd와 블렌딩되었을 시 경화시간에 따른 인장강도의 변화는 미소하였다. 투습도의 경우와 마찬가지로 입자 계면 가교 반응없이 분자 상호 확산 과정만을 거친 필름의 인장강도는 큰 변화가 없다는 것을 확인하였다.¹⁸ 반면, SB-G2

나 SB-G3와 같이 입자 표면에 에폭시기를 갖고 있는 반응성 라텍스를 SBd와 블렌딩하여 필름을 제작하였을 때는 입자간 계면 가교 반응에 의해 인장강도가 증가하고 있음을 확인할 수 있었다. 이로부터 분자 상호 확산 과정을 거친 후 필름에 계면 가교 반응을 발생시키면 기계적 물성은 더욱 향상됨을 알 수 있었다.

결론

본 연구에서는 카르복실기를 포함하는 SBd 라텍스 입자와 에폭시기를 갖는 라텍스 입자를 라텍스 블렌딩하였으며 블렌딩 비율의 조정과 에폭시기 함량을 달리한 입자를 이용하여 라텍스 필름을 제조하였다. 제조되어진 고분자 필름은 블렌딩 비율에 따른 영향과 에폭시기 함량에 따른 영향으로 비교 분석하였다. 고분자 필름은 블렌딩 비율에 따라 즉, SB-G3가 증가할수록 가교밀도, 수분 흡수 및 인장강도는 입자간 계면 반응 정도에 따라 향상되었다. 또한 에폭시기 함량에 따른 영향으로 에폭시기 함량이 증가할수록 가교밀도는 증가하며 고분자 필름은 이 가교밀도가 증가함에 따라 투습도 및 인장강도가 향상되었다(Fig. 11).

감사의 글: 본 연구는 과학기술부와 한국과학기술연구원에서 주관하는 '99년 국가지정연구실사업'의 일환으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Y. K. Wang, A. Kats, D. Juhue, and M. A. Winnik, *Langmuir*, **8**, 1435 (1992).
2. K. Hahn, *Makromol. Chem. Suppl.*, **10/11**, 447 (1985).
3. R. E. Dillon, *J. Colloid Sci.*, **6**, 108 (1951).
4. G. L. Brown, *J. Polym. Sci.*, **22**, 423 (1956).
5. R. E. Dillon, L. A. Matheson, and E. B. Bradford, *Colloid Sci.*, **6**, 106 (1951).
6. J. W. Vanderhoff, *J. Macromol. Chem.*, **1**, 361 (1966).
7. E. S. Daniels and A. Klein, *Prog. in Organic Coating*, **19**, 359 (1991).
8. F. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol. 4, John Wiley & Sons Inc., New York,

- 1986.
9. J. W. Vanderhoff, *Br. Polym. J.*, **2**, 161 (1970).
10. M. S. El-Aasser and A. A. Robertson, *J. Paint Tech.*, **47**, 50 (1975).
11. S. Yoo, L. Harelle, E. S. Daniels, M. S. El-Aasser, and A. Klein, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 367 (1995).
12. A. Zosel and G. Ley, *Macromolecules*, **26**, 2222 (1993).
13. Y. Inaba, E. S. Daniels, and M. S. El-Aasser, *J. Coating Tech.*, **66**, 63 (1994).
14. R. A. Wessling, *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 309 (1968).
15. Z. Xu, G. Lu, S. Cheng, and J. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 575 (1995).
16. Y. J. Park and J. H. Kim, *Polym. Eng. & Sci.*, **38**, 884 (1998).
17. H. Han, J. Seo, M. Ree, S. M. Pyo, and C. C. Gryte, *Polymer*, **39**, 2963 (1998).
18. Y. J. Park, H. J. Ha, and J. H. Kim, *Polymer Gels and Network*, **5**, 153 (1997).