

## Latex Coalescence and Film Formation

강홍섭\* · 송태남\*

### 1. 서론

고분자의 분자량이 증가함에 따라서 고분자의 물성 즉 기계적 강도, 내구성 등은 향상되지만 용액 중합의 경우 점도가 상승하여 합성 및 가공이 어려워진다.

고분자 라텍스는 물에 고분자 물질이 구상으로서 안정하게 현탁 또는 분산되어 있는 상태로서 불균일 중합의 일종인 유화 중합에 의하여 고분자의 농도가 높은 수지를 낮은 점도로 얻을 수 있으며, 공해 및 화재의 위험성이 없어서, 도로, 고무, 접착제, 섬유 및 종이 가공용 등의 바인더로서 널리 이용되고 있다. Table 1은 여러 불균일 중합의 특성<sup>1</sup>을 비교한 것이다.

일반적으로 고분자 용액은 용매의 팽윤, 증발

등의 물리적 건조 또는 가교, 중합, 산화등의 화학적 건조 과정에 의해 쉽게 도막을 형성하는 반면에 대부분의 라텍스는 건조중에 고분자 입자의 비가역적인 fusion, 즉 응착 과정(coalescence)을 통하여 도막을 형성하며, 도막의 화학적, 기계적 성질, 내구성, 내후성 및 광택 등을 향상시키고 물이나 가스 투과성을 줄이기 위해서는 균일하고 연속적인 도막을 얻는 것이 중요하므로 라텍스로 부터 물과 용제의 증발 및 도막이 형성되는 기구를 고찰한다는 것은 흥미로운 일이다. 본고에서는 주로 유화중합에 의하여 얻어진 latex에 대한 이들 현상에 관하여 적어보기로 한다.

### 2. 응착제(Coalescing Agent)

Latex는 일반적으로 30~70 부피%의 고분자

Table 1. Properties and Characteristics of Heterogeneous Polymerization Processes

Property Resin Type	Continuous Phase	Particle Size	Molecular wt.	Viscosity	Characteristics
Colloidal Dispersion	Water	0.01-0.1 $\mu$ m	10 <sup>4</sup> -5 $\times$ 10 <sup>4</sup>	Somewhat dependent on M.W.	Translucent
Non-Aqueous Dispersion	Organic Liquids	0.05-10 $\mu$ m	10 <sup>4</sup> -5 $\times$ 10 <sup>5</sup>	Low, independent of M.W.	Monomer and initiator soluble in continuous phase; block or graft polymer dispersant; gel effect
Emulsion	Water	0.1-1.0 $\mu$ m	10 <sup>6</sup> -10 <sup>8</sup>	Low, independent of M.W.	Initiator soluble in continuous phase; ionic/non-ionic surfactants; high polymerization rates due to radical isolation within growing polymer particles.
Suspension	Water	1-10 $\mu$ m		Low	Initiator soluble in monomer; gel effect
Precipitation	Water, Organic Liquids				Agglomerated polymer or slurry; monomer and initiator soluble in continuous phase; gel effect

\* 고려화학(주) 중앙연구소(Heung Sup Kang, and Tai Nam Song, Central Research Institute, Korea Chemical Co., Ltd.)

입자와 0.5~6.0%의 유화제, 응착제, 동결 방지제 등의 소량의 용제 및 소포제, 방부제 등의 여러 첨가제를 함유하고 있다.

응착제는 실온에서도 약간의 휘발성을 가지며 고분자와 상용성이 있는 가소제로서, glycol류, cellosolve류 및 oil 등의 종류가 있으며, 도막 형성 중에 고분자의 modulus를 감소시켜 latex 입자의 도막 형성을 촉진하며, latex의 냉동 안정성이나 점도, 흐름 거동 및 최종도막의 광택, 내구성 등을 향상시키는 역할을 한다.

응착제의 효율<sup>2</sup>은 다음 인자 즉, 첫째, 도막 형성시의 수상-고분자상(aqueous phase-polymer phase)간의 분배 계수 ( $D = \frac{C_W}{C_P}$ ), 분배 계수는 수상에 존재하는 응착제의 농도( $C_W$ )와 고분자상에 존재하는 응착제의 농도( $C_P$ )의 비로서 응착제의 수소결합 지수가 클수록 수상에 많이 분배한다. 둘째, 고분자에 대한 가소화 효율, 응착제의 가소화 효율을 구하는 방법에는 고분자에 의해 흡수된 가소제량을 측정하는 평윤법과<sup>3,4</sup> 일정량의 가소제에 의한 연화도를 측정하는 방법<sup>5</sup>이 있다. 셋째, 도막 형성 후에 확산에 의한 증발의 난이도 등에 의하여 좌우된다.

Emulsion의 경우에는 Fig.1에서<sup>6</sup> 보듯이 고분

자의 경계 영역(boundary region)에 가까운 용해도 지수를 갖는 응착제를 사용하며, 초기에 물과 응착제 혼합물의 용해도 지수는 고분자의 용해도 영역에서 벗어나 있어서 고분자는 안정한 상을 이루고 있으나, 물이 증발함에 따라서 응착제의 용해도 지수는 고분자의 용해도 지수에 접근하여 응착이 일어난다. 반면에 지방족 탄화 수소제의 유기 용매를 연속상으로 사용하고 안정제로서 block 혹은 graft 중합체를 사용하는 비수계 분산(Non-aqueous dispersion)의 경우에는 연속상을 이루는 용매 및 응착제의 용해도 지수가 고분자의 그것보다 낮아서, 분산 안정성을 저해하지 않고 용매가 증발함에 따라서 응착이 일어난다.

### 3. Latex의 최저 조막온도(Minimum Film-forming Temperature; MFT)

MFT는 도막이 형성되는 최저온도를 말하며, latex의 도막 형성 기구를 이해하는 데 있어서 매우 중요하여 고분자의 조성, 응착제와 유화제의 종류 및 함량, 단량체의 hydrophilicity, 입자 크기와 분포 및 입자의 내부 morphology 등에 의하여 영향을 받는다.

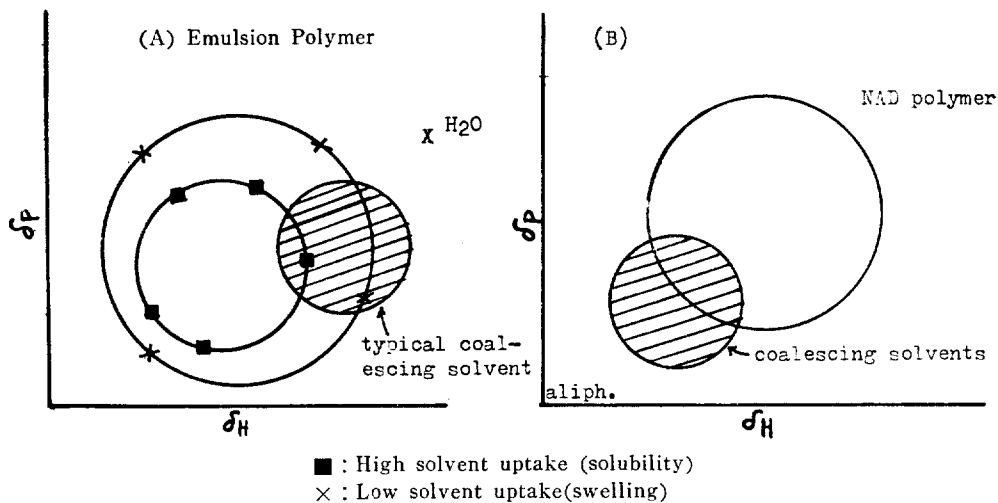
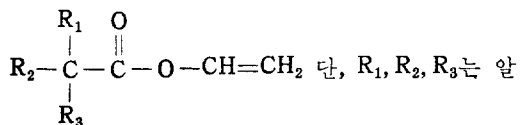


Fig. 1. (A) Coalescing solvents are located in the boundary region of polymer solubility maps and intermediate between water and the polymer.

(B) Coalescing solvents have marginal affinity for the polymer and are intermediate between the polymer and continuous medium (aliphatic hydrocarbon) in energy properties.

Fig.2는<sup>7</sup> MMA/EA 공중합체 emulsion의 고분자의 조성에 따른 MFT의 변화를 보여 주며 Fig.3은<sup>8</sup> Vinyl acetate/VeoVa 10 공중합체 emulsion (5/5)의 응착제에 따른 MFT의 변화를 나타낸다. VeoVa 10은 Versatic 10 산의 비닐 에스테르인데 아래의 구조를 가지고 있다.



킬기로서 이중의 한개는 메틸기이다.

Table 2는<sup>9</sup> poly(vinyl acetate) 및 acrylic ester를 공중합한 emulsion에 대한 유화제의 영향으

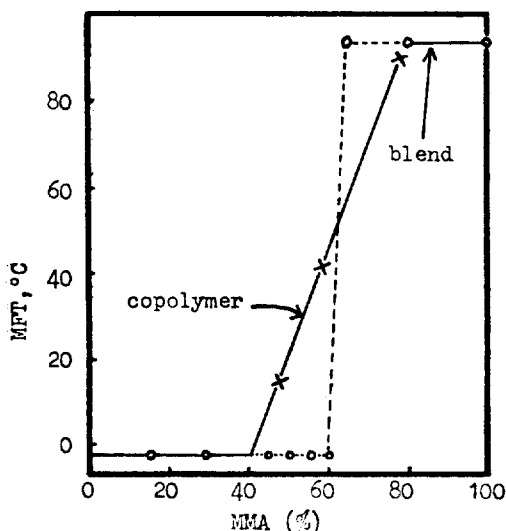


Fig. 2. Effect of composition on the MFT of MMA/EA copolymer emulsion.

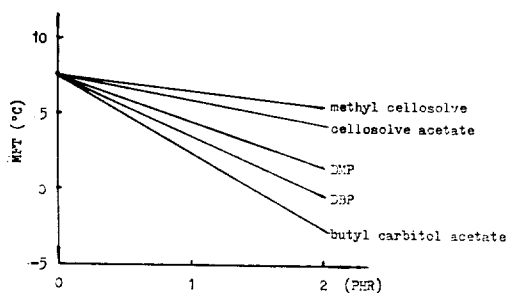


Fig. 3. Effect of various coalescing agents on the MFT of VAc/VeoVa 10(5/5) copolymer emulsion.

로서 emulsion으로 부터 유화제 sodium lauryl sulfate를 주석에 의해 제거하면 Tg가 상승함을 보여 주며, Table 3은<sup>9</sup> vinyl acetate와 butyl acrylate를 공중합한 emulsion의 Tg와 MFT에 미치는 비이온성 유화제의 HLB(Hydrophilic-Lipophilic Balance)값 및 양에 따른 영향을 나타낸다. 표에서 알 수 있듯이 비이온성 유화제의 HLB 값이 커질 수록 즉 ethylene oxide 단위가 커질 수록 Tg 및 MFT는 감소하며 유화제의 양이 많아질 수록 역시 Tg 및 MFT는 감소하여 가소화 효과가 있음을 나타낸다. 반면에, Table 4는<sup>10</sup> poly(butyl methacrylate) emulsion의 Tg에 미치는 유화제의 영향으로서 Synperonic 20, Tergitol등의 비이온성 유화제를 가하면 Tg는 4~13°C 정도 저하하지만 음이온성 유화제인 sodium dodecyl sulfate나 poly(vinyl alcohol)을 가하면 Tg는 변하지 않는다.

단량체의 hydrophilicity에 대한 영향으로서는<sup>11</sup> 고분자의 Tg가 같은 두개의 emulsion, vinyl acetate-VeoVa 10 공중합체 emulsion(A)과 vinyl chloride-VeoVa 10 공중합체 emulsion (B)을 비교하면 vinyl acetate는 vinyl chloride에 비하여

Table 2. Effect of Sodium Lauryl Sulfate on the Tg of VAc/Acrylic Ester Copolymer Emulsion

Latex	Glass Transition Temperature, °C	
	Before Dialysis	After Dialysis
Poly(vinyl acetate)	28	42
VAc/EA Copolymer	18	27
VAc/BA Copolymer	13	17

Table 3. Effect of Nonionic Emulsifier on the Tg & MFT in VAc/BA Copolymer Emulsion.

Emulsifier	Emulsifier Content, wt. % (monomer basis)	Tg(°C)	MFT (°C)
Igepal CO-850 (HLB=16)	3	26	7
"	5	24	6
Igepal CO-977 (HLB=18)	3	24	4
"	5	16	3

물에 대한 용해도가 커서(vinyl chloride; 0.11 mole, vinyl acetate; 0.3 mole) 물에 의해 연화되기 쉬우므로 (A)의 MFT가 (B)에 비하여 낮아진다.

Fig. 4는<sup>12</sup> vinylidene chloride/vinyl chloride (7/3) 공중합체 emulsion의 입경에 따른 MFT의 변화를 나타낸다.

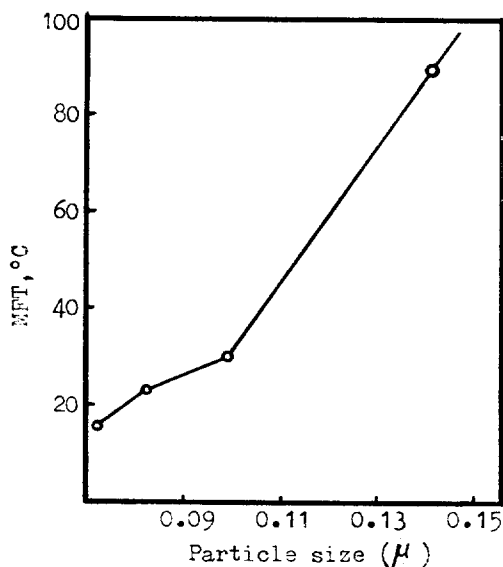
한편, 생성된 고분자 입자의 내부구조에 따라

**Table 4.** Variation of Glass Transition Temperatures of Poly(butyl methacrylate) Emulsion with Some Emulsifiers

Sample	Tg/K
PBMA	305-306
PBMA+Synperonic 20(0.45%)	300-302
Tergitol 15-s-9(0.45%)	299-301
Tergitol 15-s-9(1.42%)	292-293
Sodium dodecyl sulfate (1%)	305-306
Poly(vinyl alcohol) (1%)	305-306

Synperonic 20 :  $C_{13-18} H_{27-31} O$   
 $(CH_2CH_2O)_{20}H$

Tergitol 15-s-9 :  $C_{11-15} H_{23-31} O$   
 $(CH_2CH_2O)_9H$



**Fig. 4.** Effect of particle size on the MFT in VDC/VC (7/3) copolymer emulsion, solid content; 50%

얻어진 도막의 기계적, 화학적 성질 및 MFT는 변화한다. Latex입자의 내부구조가 균일하면 얻어진 도막의 성질도 고분자의 평균적인 성질로 결정된다. Styrene의 중합에 대한 초기의 모든 실험결과는 고분자 입자가 단량체에 의해 균일하게 팽윤되어 입자의 중심에서 표면까지 단량체 농도 구배가 없다는 가정하에 출발하고 있다. 그러나, Williams 등은<sup>13-19</sup> styrene에 대한 core-shell 이론을 전개하였는데, 단량체에 의해 팽윤된 입자 (monomer-swollen particle)에서 입자 표면에 가까운 고분자는 수상에 의해 configuration이 제한되어 낮은 conformational entropy를 가지므로 고분자의 random coil configuration을 유지할 수 없으며, 전체적인 고분자의 segment density distribution은 입자 표면에서 낮고 입자 중심에서 높다고 제안하였다.

즉, 고분자 입자가 단량체에 의하여 불균일하게 팽윤되어 고분자가 풍부한 core(polymer-rich core)와 단량체가 풍부한 shell(monomer-rich shell) 구조의 입자를 형성하며(Fig.5 참조), 단량체에 의해 팽윤된 고분자 입자의 표면에서 중합이 일어난다. 후에 Napper는<sup>20</sup> persulfate 이온의 분해에 의해 생긴 surface active oligomeric radical에 의해 입자 표면에서 중합이 일어남을 제안하였고, Gardon은<sup>21,22</sup> Williams 등이 제안한 이론을 반박하고 단량체의 빠른 확산에 의해서 입자의 표면에서 중합이 일어난다고 주장하였다.

유화 중합에 의한 latex 입자는 이와 같이 특히 의도하지 않아도 단량체 및 고분자의 hydrophilicity, 고분자의 단량체에 대한 용해도, 입자 내부의 점도 및 공중합의 경우, 두 고분자 segment의 상용성의 차이에 의한 상 분리(phase separation)등에 따라 완전히 균일하지 않은데, 의도적으로 미리 중합한 emulsion 입자(seed 입자)의 존재하에 그 입자와는 다른 조성의 단량체를 사용하여 seed 입자의 표면에서 중합을 진행시키면 연속적인 core-shell 2층 구조의 latex 입자가 생성되는데, 이때 새로운 입자의 형성을 억제시키는 것이 매우 중요하다. 최근에 중합계에 공급하는 단량체의 조성을 연속적으로 변화

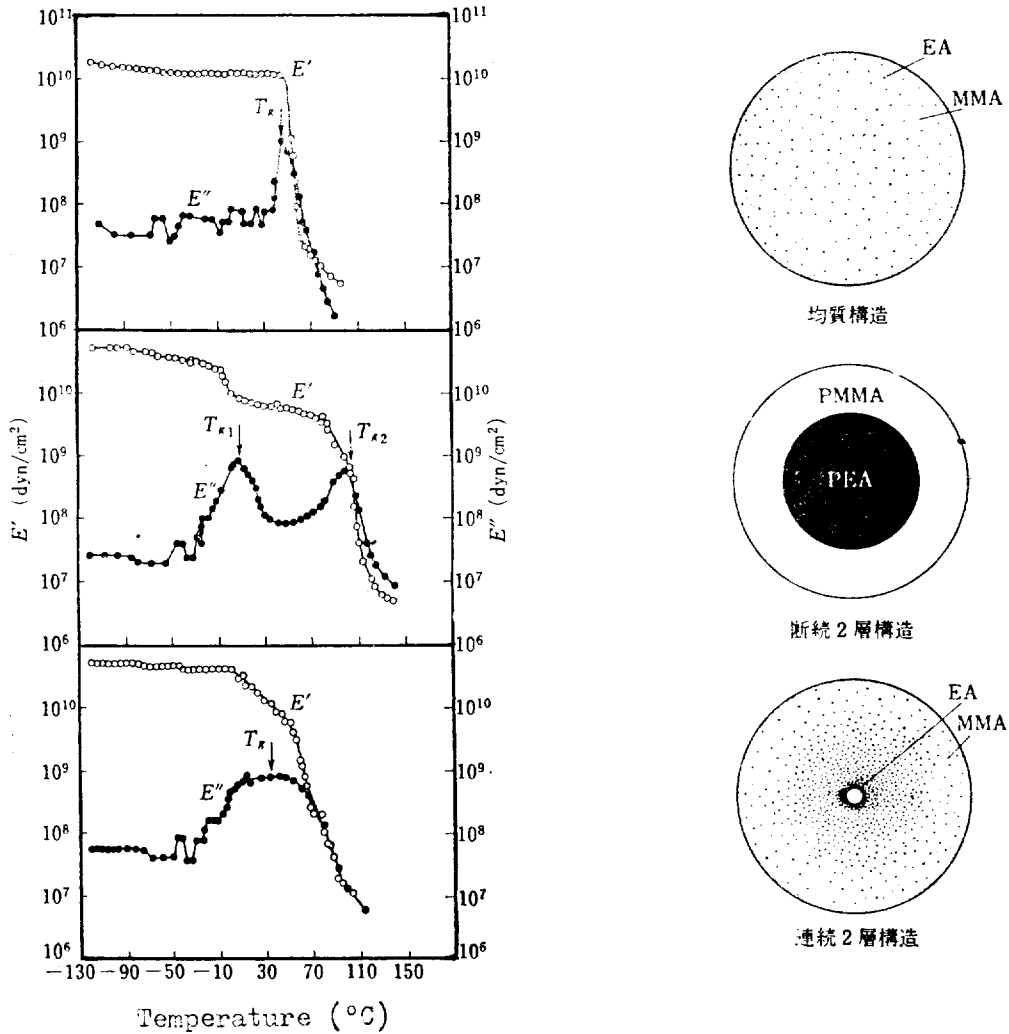


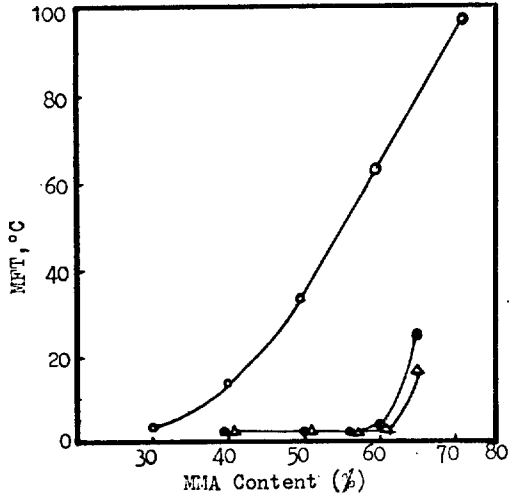
Fig. 5. Schematic representation of dynamic visco-elastic property behavior and latex particle morphology.

시켜 공중합체의 조성을 입자의 중심으로 부터 계면을 향하여 연속적으로 변화시켜 연속 2층 구조의 입자를 생성하는 power feed 방식<sup>23</sup>이 있는데 (Fig.5 참조) core-shell 층간의 상용성의 차이에 의해 과생되는 여러 문제점을 피할 수 있다.

Fig.6은<sup>24</sup> MMA/EA계에 대한 2단계 중합에 의한 hard core/soft shell의 이층 구조를 갖는 emulsion의 MFT는 전체적인 조성이 같은 단량체 혼합물을 균일하게 가하여 얻어진 emulsion의

MFT보다 낮음을 보여준다. Fig. 5는<sup>25</sup> PMMA/PEA(50/50)의 조성을 갖는 emulsion 입자의 내부구조에 따른 얻어진 도막의 dynamic mechanical property curve를 나타내는데 균질 구조를 갖는 입자는 균일체의 공중합체의 Tg에 상당하는 온도에서 loss modulus의 sharp한 peak를 나타내고, 이층 구조를 갖는 입자는 PEA와 PMMA의 Tg에 상당하는 온도에서 각각 sharp한 전이가 일어남을 보여주고 있다. 반면에 power feed 방식에 의한 emulsion의 도막은 균일체의

공중합체의 Tg에 상당하는 온도에서 broad한 loss modulus의 peak를 보여준다. Fig.7은<sup>26</sup> Styrene/Butadiene 공중합체 emulsion 도막의 MFT의 변화를 보여주며, Fig.8은<sup>27</sup> styrene과 ethyl acrylate의 2 성분으로 된 공중합체 em-



● : Two Stage    ○ : Copolymerization  
△ : Blend  
Fig. 6. MFT of MMA/EA copolymer emulsion.

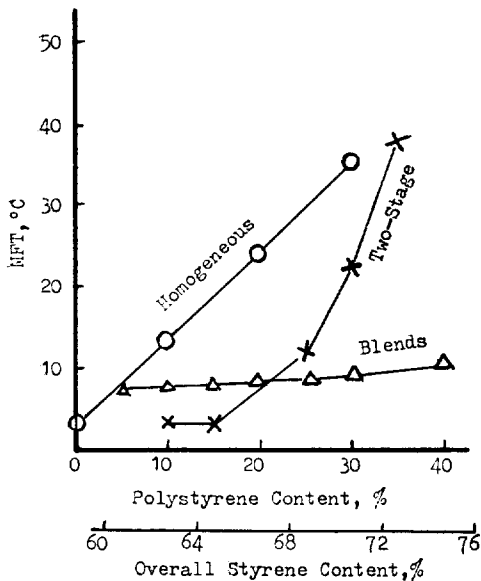
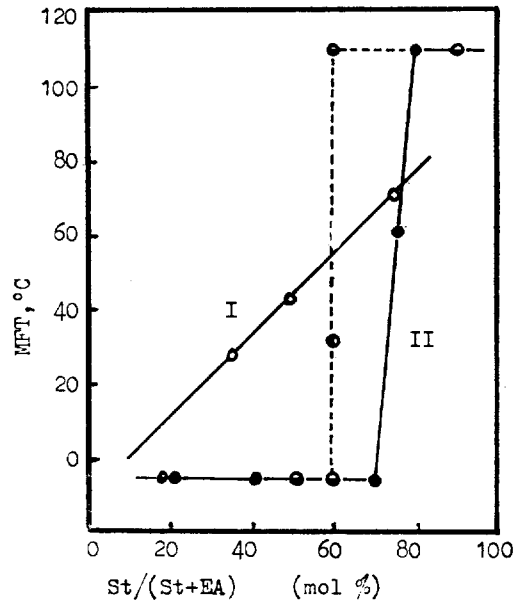


Fig. 7. MFT of homogeneous S/B, blended and two-stage latices as a function of either polystyrene or styrene content.

ulsion의 MFT의 변화를 나타낸다.

곡선 I은 단량체 혼합물을 균일하게 공급하여 얻어진 emulsion에 대한 것으로 styrene량이 증가함에 따라 MFT는 직선적으로 증가하고 있다. 곡선 II는 poly(ethyl acrylate) 입자를 seed로 사용하고 styrene을 중합한 결과로 styrene량이 70 mol.% 까지  $-6^{\circ}\text{C}$ 에서도 완전한 도막이 얻어진다. 이 같은 구조는 도막을 형성한 후에도 일부 유지된다고 알려져 있는데, 이것은 methyl acrylate/ethyl acrylate/methacrylic acid (65/35/5)의 조성을 갖는 이층 구조의 emulsion으로부터 직접 얻어진 도막의 인장 강도는  $7.23\text{kg/cm}^2$  인데 반하여, emulsion을 아세톤에 용해시켜 얻어진 도막의 인장 강도는  $2.75\text{kg/cm}^2$ 에 불과하다는 예<sup>28</sup>에 의하여 뒷받침된다.

또한 입자중에 다른 domain이 구상으로 분산되어 있는 POO(polymeric oil in oil)emulsion<sup>29</sup>의 경우, 단량체 첨가 방법에 따라 생성되는 입자의 내부 구조는 변화하여 poly(butyl acrylate)



○ : St/EA Copolymer Emulsion  
● : PEA & PSt. Emulsion Blend  
● : Seeded Emulsion Polymerization of Styrene Using PEA Emulsion Particle as Seed.

Fig. 8. MFT of various emulsion.

를 seed로 사용하고 styrene을 seed 유화 중합할 때 seed 입자 존재하에 styrene의 첨가 속도를 중합속도보다 작게 (monomer starved condition) 균일하게 가하여 얻어진 emulsion의 도막은 50°C에서도 국부적인 crack이 생기는데 반하여, PBA seed를 styrene으로 충분히 팽윤시켜(equilibrium swelling) 입자중의 단량체 농도를 높게 하여 중합한 emulsion은 상온에서도 완전한 도막을 형성한다.

MFT를 낮추는 방법으로는 이외에도 낮은 MFT를 갖는 latex와 blending하거나 보통의 emulsion 입경의 1/10~1/100 정도의 입경(대개 500 Å이하)을 갖는 micro-emulsion은<sup>30</sup> 접착력 및 광택이 향상되며 MFT가 저하한다. 그러나 뒤에서 언급하듯이 입경이 너무 작으면 물의 증발이 급격히 일어나 도막 내에 crack이 생기기 쉽다. 최근에는 latex를 methyltrimethoxy silane(MeSi(OMe)<sub>3</sub>)으로 변성하여 IPN (Interpenetrating Polymer Network)화 함으로서 도막의 강도를 저하시키지 않고 MFT를 낮출 수 있다는 보고가 있다<sup>31</sup>.

Hoy는<sup>2</sup> soft monomer의 공중합에 의한 내부 가소화 보다 이동도가 큰 응착제를 첨가하는 방법이 가소화 효율이 커짐을 고려하고, MFT와 Tg의 비(=K, 환산 조막 온도)를 사용하여 공중합체의 Tg로부터 MFT를 정량적으로 예측하는 방법을 보고하였는데, 환산 조막 온도는 emulsion의 입자경, 가교 밀도, 분자량, 보호 콜로이드, 입자의 충전 및 유화제 등에 의하여 변화하여 입자경, 가교 밀도 및 분자량이 커지면 K는 증가하고 packing이 증가하면 K는 감소한다. 자세한 것은 원문을 참고하기 바란다.

#### 4. Latex의 도막 형성

##### 4-1. 물과 응제의 증발

Fig.9와 Fig.10은<sup>32</sup> latex 도막으로부터 물의 증발을 입자의 충전(particle packing)에 의하여 3단계로서 구분하고 있다. 1단계는 latex 입자가 서로 떨어져 있고 자유 표면 증발(free surface evaporation)이 일어나는 단계로서 증발 속도는

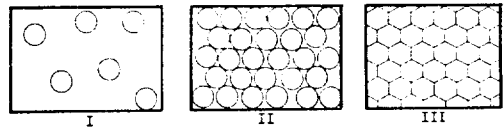


Fig. 9. Schematic diagram of state of film formation of emulsion.

- I : Initial State
- II : Close-packed State of Emulsion Particle
- III : Inner Region of Emulsion Film

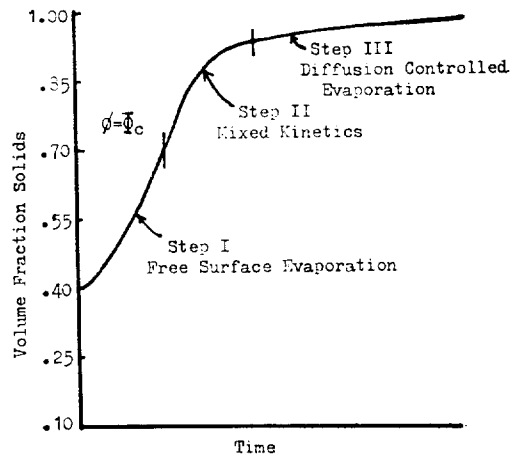


Fig. 10. Three step process of latex film drying.

일정하다. 2단계는 latex 입자가 최밀 충전에 의해 접촉하여 입자의 자유 운동은 정지되고 모세관력에 의한 응착이 시작되는 단계로, 물의 증발속도는 전이 일어나면서 느려져서 증발 속도는 초기값의 5~10% 정도가 된다. Sheetz는<sup>33</sup> 대략 64% volume solid에서 물의 증발 속도가 직선에서 비직선으로 변한다고 보고하였다. 3단계는 물이 응착된 도막을 통한 확산에 의하여 매우 느리게 물이 증발하는 단계이다.

A를 도막의 표면적, A<sub>c</sub>를 응착이 일어난 부분의 표면적이라고 하면<sup>34</sup>, surface closure parameter,  $\theta (=A_c/A)$  ( $0 < \theta < 1$ )는 응착된 표면의 분율을 나타내며,  $(1-\theta)$ 는 운동이 자유로운 latex 표면의 분율을 나타낸다. R을 단위 시간에 증발된 물의 부피, 즉 건조속도라고 하면 1단계의 경우 건조속도는 일정하여  $R = Re = Ake$  식으로 나타나며 여기서, Re, ke는 각각 표면 조

결 증발속도(rate of surface-controlled evaporation) 및 자유 표면 증발상수(free surface evaporation constant)이다. latex volume,  $\phi = \phi_c$ 에서 최대 충전 밀도를 갖고 2단계가 시작되어 도막의 표면에서 자유로운 표면 조절 증발과 일부 응착된 도막을 통한 확산 조절 증발의 mixed kinetics가 적용된다. 즉 건조속도  $R = (1-\theta)Re + \theta R_D$  식으로 표시되며 여기서,  $R_D$ 는 확산 조절 증발 속도이다. 3단계의 경우에는  $\theta = 1$ 이므로  $R = R_D$ 가 된다.

시간에 따른 도막 두께 ( $\tau$ )는 (Fig. 11 참조) 1단계의 경우에는 단위 시간당 증발하는 물의 부피가 일정하므로  $\tau = \tau_0 - kt$ 로 표시되며 시간에 따른 latex 부피 분율  $\phi(t) = \frac{\tau_0 \phi_0}{\tau_0 - kt}$ 가 된다. 여기서,  $\tau_0, \phi_0$ 는 각각 초기의 도막 두께 및 초기의 latex volume solid이다. 2단계가 시작되는 전이 시간( $t_c$ )은 위의 식으로 부터  $\phi(t) = \phi_c$ 에 의하여  $t_c = \frac{\tau_0}{k} \left(1 - \frac{\phi_0}{\phi_c}\right)$ 가 된다. 3단계에서는 도막의 투과 혹은 확산 계수가 중요하여 물의 확산에 의한 삼투압에 의하여 응착이 더욱 진행된다. 이 설명에 따르면, 초기의 volume solid가 높은 latex는 입자간의 접촉이 많으므로 확산 조절 증발 단계에 빠르게 도달하며, 초기의 도막의

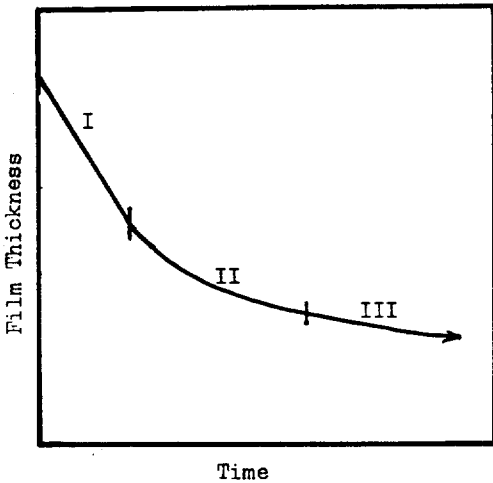


Fig. 11. Film thickness vs. time during three step drying process.

두께와 volume solid가 다를지라도  $\tau_0 \times \phi_0$ 가 같으면, 즉 고형분의 양이 같아서 건조 도막의 두께가 같으면 도막의 건조 거동은 초기에는 다소 다르나 후기에는 같아진다.

사용한 응착제의 증발에 대하여 살펴보면<sup>35</sup>, 응착제의 분자 크기와 극성에 따라서 건조 거동은 변화하여 물 부피가 같은 ethylene glycol monobutyl ether acetate와 diethylene glycol monobutyl ether의 후기 증발 속도를 비교하면 극성이 큰 후자가 연속상인 물과의 친화도가 커서 훨씬 빠른 속도로 증발하며, 냉동 안정제로서 ethylene glycol등을 같이 사용하면 분자 크기가 작은 ethylene glycol은 수상에의 분배가 커서 확산 저항을 적게 받으며, 통상의 응착제는 분자가 크고 고분자상에 많이 존재하므로 훨씬 큰 확산 저항을 받는다. 실제로 응착제가 ethylene glycol의 증발 속도에 거의 영향을 미치지 않는 것은 물이 증발함에 따라서 각각 서로 다른 상(phase)에 존재하기 때문이다.

안료나 무기 filler의 충전율이 높은 도막에서는<sup>35,36</sup> latex 입자간의 접촉이 적어서 확산조절 증발단계는 늦게 도달된다. 또한 기재의 성질도 도막 형성에 영향을 주어 물을 흡수하여 고분자 입자를 파괴하기도 하고 (wicking), 다공성 기재의 경우에는 수상의 빠른 제거에 의해 도막형성이 촉진되지만, 응착제가 수상 쪽에 더 많이 분배하는 경우에는 응착제가 물과 같이 증발하여 입자의 응착이 불충분하며 고분자상에 분배가 더 클 때에는 기재의 성질은 도막 형성에 거의 영향을 미치지 않는다고 알려져 있다. Isaacs 은<sup>37</sup> 유화제의 종류에 따라서 초기의 물의 증발속도가 달라짐을 보고한 바 있다.

#### 4-2. 도막 형성 기구

물에 30~70 부피 %의 농도로 분산되어 있는 latex 입자는 자유로운 Brown 운동을 하고 있으나 (Fig.10 참조) 물이 증발함에 따라서 이 운동은 점차 제한되어 일정 농도  $\phi_c$ 에 이르면 (rhombohedral 배열로 충전된 단분산 latex의 경우 74%) 고분자 입자간에 비가역적인 접촉이 일어나서 고분자 입자의 fusion에 의해 도막을 형성하기 시작하며 시간이 지남에 따라 더욱 균일하



고 연속적인 도막을 형성(Further Gradual Coalescence, FGA)하는데 이와 같이 서로 접촉한 입자가 어떠한 원동력에 의하여 균일한 도막이 얻어지는가에 대하여 살펴보자. Fig.12는<sup>38</sup> 여러 가지 응착 정도가 다른 상태를 보여주고 있으며, Fig.13은<sup>39</sup> diacrylate에 의하여 일부 가교된 polystyrene emulsion 입자가 최밀 충전에 의하여 서로 접촉하고 있는 것을 나타내는 전자 현미경 사진이다.

Dillon 등은<sup>40</sup> 물이 증발함에 따라서 입자가 접촉하여 latex의 표면적이 감소하면서 생긴 고분자-수상간의 계면 장력에 의하여 응착이 일어나

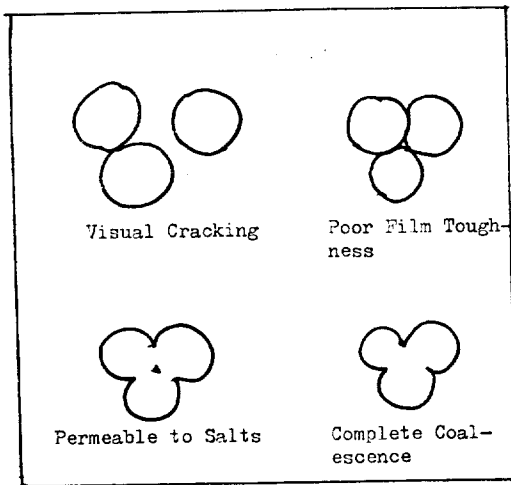


Fig. 12. Schematic representation of different degrees of coalescence.

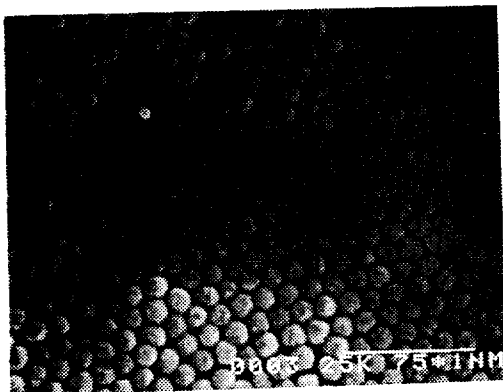


Fig. 13. Electron micrographs of contact and distortion of crosslinked polystyrene particles

며, 접촉한 입자의 고분자의 점성 유동에 의한 입자의 응착 과정을 Frenkel의<sup>41</sup> 다음 식으로 설명하였다(Fig. 14 참조).  $\theta^2 = 3\gamma t / 2\pi r \eta$ , 여기서  $\theta$ 는 입자의 접촉 반각,  $t$ 는 시간,  $\gamma$ 는 입자의 표면 장력,  $r$ 은 입자의 반경, 그리고,  $\eta$ 는 고분자의 점도이다. 이 model에 의하면 입자의 응착은 입자의 표면 장력이 높을 수록(low surfactant level), 입자가 작을 수록, 그리고, 고분자의 분자량이 낮을 수록 응착은 촉진된다. 중합 전후에 latex입자의 덩어리가 생기거나 교반이나 원심 분리시에 작은 입자의 집합체(aggregate) 및 응착이 일어나는 것은 이러한 고분자-수상간의 계면 장력에 일부 기인한다. 주 곡률 반경(principal radii of curvature)  $r_1, r_2$ 인 입자의 표면에 작용하는 표면 압력( $P$ )은  $P = \gamma[(1/r_1) + (1/r_2)]$  (Young & Laplace 식)로 표시되고, 구에 대해서는  $P = 2\gamma/r$ 이다.  $\gamma$ 는 계면 장력으로서 물과 대개의 고분자 사이의 계면 장력은 25~30 dyn/cm이고 입자가 작을 수록 fusion force가 증가하여, 예로서 입경이 500Å이고  $\gamma = 30$  dyn/cm 일 때 도막 형성중의 압력은 1,740 psi(118atm.) 정도가 된다.

고분자의 Tg 이하에서는 도막이 형성되지 않는 것은 이 model에 따르면 고분자의 점도가 매우 커서  $\theta$ 가 작아지기 때문이다.

Brown은<sup>42,43</sup> 응착에 기여하는 힘으로서 물이 증발함에 따라 입자가 접촉하여 입자 사이에 매우 작은 곡률 반경이 생길 때(Fig.15 참조)의 물과 공기간의 계면 장력에 의한 모세관력과 입자간의 van der waals 힘 및 하전 입자간의 쿨롱 반

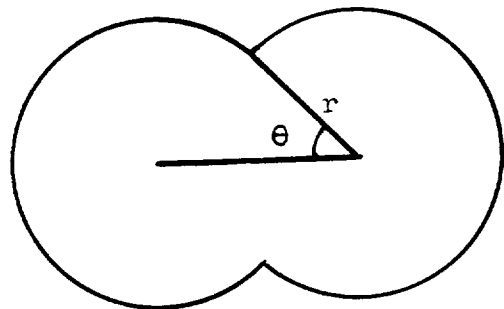


Fig. 14. Coalescence of polymeric spheres by viscous flow caused by surface tension forces.

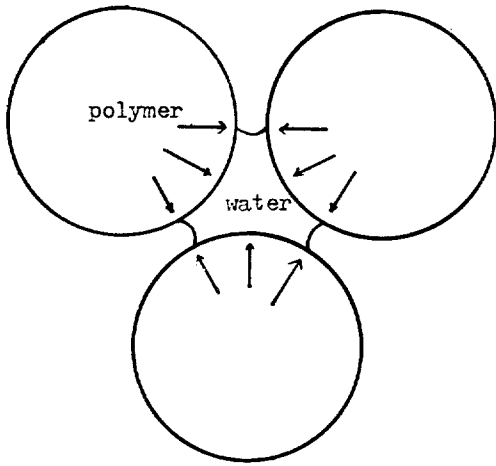


Fig. 15. Coalescence of polymeric spheres caused by capillary forces.

발력 등의 세가지를 들고, 그중 모세 관력의 기여가 중요하여 입자경 650Å의 polystyrene latex를 부분적으로 응착시킬 정도로 크며 모세관력  $F_C$ 가 고분자의 변형에 대한 저항력  $F_G$ 보다 클 때 응착이 일어난다고 하였다.  $F_C$ ,  $F_G$ 는 각각  $F_C=12.9(\gamma/r)A$ ,  $F_G=0.37EA$ 로 표시되며 이 식에서  $A$ 는 접촉 면적,  $E$ 는 고분자의 탄성 모듈러스이다. 모세 관력은 위의 식에서 알 수 있듯이 입자의 반경에 반비례하며, 앞의 Fig.4는 입자경이 작아짐에 따라 MFT가 낮아짐을 보여주는데 Dillion과 Brown의 이론을 뒷받침하여 주고 있다.

또한 Sheetz<sup>44</sup>는 주위의 열에 의하여 도막 형성이 일어나며, 입자를 통하여 물의 확산, 증발에 의하여 일로 전환되어 이 과정에서 생긴 compacting force에 기인한다고 주장하였다. 즉 compaction 과정의 초기에는 모세관 현상, 습윤 cintering 및 확산 현상 등이 서로 보완적인 역할을 하고 이들의 상대적인 크기는 고분자-수상간의 계면 자유 에너지, 입자의 크기, 고분자의 물 투과성 등에 의존하며, 후기에는 확산에 의해 물의 증발이 지배된다.

수상의 영향에 대하여 살펴보면 Cousens<sup>45</sup> 표면의 응착에 의해서 생긴 연속적인 도막에 의하여 공기와 차단된 도막의 내부에서도 응착이

계속 진행되는 사실로부터 Brown 이론을 반박하였으며 물 분자의 adhesion이 응착을 일으킬 만큼 충분히 커야한다고 제안하였다.

Redknap<sup>46</sup> 역시 수상의 역할을 강조하여 건조의 후기 단계에서 모세관력이 작용할 때만 응착이 일어나며, 습도 및 표면 장력이 높을 수록 응착은 잘 진행됨을 관찰하였다.

유화제 및 보호 콜로이드의 영향에 관하여 살펴보면, Wagner 등은<sup>47</sup> latex 도막은 고분자와 유화제의 두개의 IPN으로 이루어져 있음을 관찰하였고, Voyutskii<sup>48</sup> 역시 물이 증발함에 따라서 유화제가 도막내에서 고분자와 무관한 network을 형성하거나, 고분자에 용해하는데, 전자의 경우에는 유화제가 도막의 heterogeneity를 증가시켜 응착을 저해하며 후자의 경우에는 유화제가 고분자 입자를 가소화시켜 도막 형성을 촉진한다. 전자의 데로써 Redknap은<sup>49</sup> 콜로이드 부재(colloid free)의 poly(vinyl acetate) emulsion에 콜로이드를 가하면 고분자 입자들이 불규칙적인 집합체(aggregate)를 이루고 고분자 입자의 충전이 불균일하여 도막의 광택이 낮아짐을 전자 현미경에 의하여 관찰하였다. Isaacs은<sup>50</sup> 분자량이 낮은 유화제를 사용하여 합성한 emulsion은 임의로 겔화되어 입자의 충전이 불충분하여 도막의 다공성이 커지므로 건조 과정의 후기에 물이 훨씬 빠르게 증발하며, 유화제를 후첨하여 emulsion의 기계적 안정성을 증가시키면 입자의 충전이 치밀해져서 균일한 도막을 형성함을 관찰하였다.

#### 4-3. 점차적인 응착(Further Gradual Coalescence)

Voyutskii는<sup>51</sup> Fig. 16에서 보듯이 변형된 입자간의 계면을 통한 고분자 말단의 상호 확산에 의한 'Autohesion'에 의해 응착이 진행되며, emulsion 도막의 물성이 점차 좋아지는 것은 시간에 따른 고분자의 확산 결과 점차적인 응착이 진행되기 때문이라고 설명하였으며, FGA에 대한 고분자의 분자량, 구조, 가소제 및 유화제의 영향에 대해서도 언급하였다.

Barb 등은<sup>52</sup> 표면적/체적의 비가 매우 큰 latex 입자 표면에 segment간의 간섭을 받지 않는 자

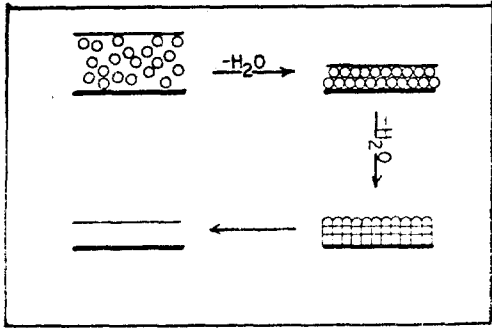


Fig. 16. Latices form a film as water evaporates by first forming a close-packed configuration, followed by capillary collapse. Mechanical properties subsequently develop as polymer interdiffusion occurs.

유로운 고분자 chain이 존재하여 입자가 접근하면 분자의 자유로운 회전에 의하여 입자간에 고분자의 상호 침투가 일어나 2차 전이 온도 이하에서도 응착이 일어남을 관찰하였다.

또한 Vanderhoff 등은<sup>53</sup> 입자의 접촉 경계에서 생긴 매우 작은 폭물 반경에 의해 응착이 증진되어  $1\mu$  이상의 입경을 갖는 poly(styrene-butadiene) (68 : 32) latex도 연속적인 막을 이룸을 관찰하였고<sup>54</sup>, 시간의 경과에 따른 surface morphology를 조사하여<sup>55</sup> 실온에서 점차적인 응착이 일어남에 따라 고분자와 상용성이 없는 후첨한 유화제가 도막 표면에 용출되어 나오며, 응착 말기에는 산소의 영향이 중요하여 oxidative chain scission에 의해 유화제의 chain length가 감소하여 고분자와 상용성이 생겨 고분자내로 확산함을 제안하였다<sup>56</sup>. 그들은 또한 유화제가 많을수록 점차적인 응착이 느려짐을 관찰하여 Voyutskii의 견해와 일치하며 'Autohesion' 과 변형된 입자 사이의 매우 작은 폭물 반경에 미치는 고분자-공기 계면 장력에 의해 응착이 일어난다고 주장하였다. Fig. 17은<sup>57</sup> poly(styrene-butadiene) latex의 가교를 증가시킬수록 응착이 느려짐을 나타내고, Fig. 18은<sup>57</sup> 연쇄 이동제를 가하여 고분자의 분자량을 낮게 할수록 점차적인 응착속도는 빨라짐을 보여주며, Fig. 19는<sup>57</sup> 가스제의 농도에 따른 도막 형성의 변화를 나타낸다.

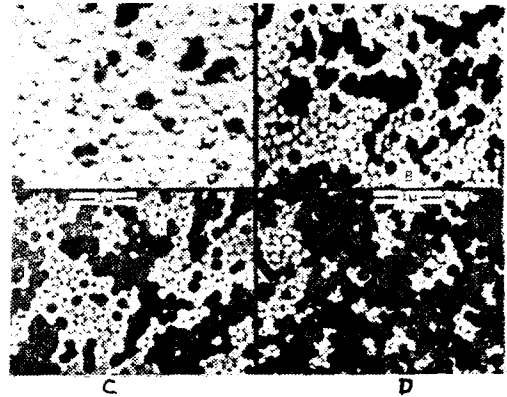


Fig. 17. Effect of divinylbenzene concentration in the 65 : 35 styrene-butadiene copolymer recipe on the structure of films aged one day: A, control; B, 1.0%; C, 2.5%; D, 5.0%.

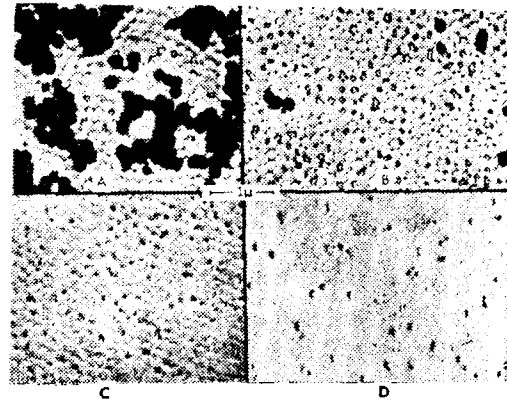


Fig. 18. Effect of ter-dodecyl mercaptan concentration in the 65 : 35 styrene-butadiene copolymer recipe on the structure of films aged four hours: A, control (three hours); B, 0.25%; C, 0.50%; D, 1.00%.

El-Aasser 등은<sup>58</sup> 평균 직경  $0.35\mu$ 인 poly(styrene-butadiene) (60 : 40) latex에 대한 점차적인 응착 조사 결과, 산소가 희박한 수중에서도 대기중에서와 같이 응착이 잘 진행되며 매체가 물, 공기에 관계없이 고분자와 매체간의 계면 장력에 의하여 응착이 일어남을 제안하였으며, Kanig 등은<sup>59</sup> 유화제 부재하에 제조한 acrylic ester emulsion의 도막을 실온에서 2년간 건조시켜도 완전하게 응착이 이루어지지 않음을 관찰하였는데, 중합 중에 일어난 microgel화에



Fig. 19. Effect of Flexol 3GH plasticizer concentration on 75:25 vinyl chloride-vinylidene chloride copolymer latex film.

의해 FGA가 억제되기 때문이라고 설명하였다. 한편 입경  $0.02 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 인 반응성의 epoxy latex와 가교제로서 입경  $0.02 \sim 0.03 \mu\text{m}$ 인 polyamide latex계에 대한 도막 형성을 살펴보면<sup>60</sup>, 첫째, 두 입자 사이에 물리적인 접촉이 일어나는 단계, 둘째, 입자간의 계면에서 두 latex가 반응하여 가교된 network을 형성하는 단계와 셋째 polyamide 분자가 가교된 계면층을 통하여 epoxy 입자의 core로 확산하는 단계를 거쳐 가교가 더욱 진행되어, 미반응 epoxy 수지와 polyamide는 분산상을 이루고, 가교된 network은 연속상을 구성하여 다상 구조(multiphase structure)의 도막을 형성한다. 그러나, 두 혼합물을 일주일간 방치한 후 casting 하거나, epoxy latex에 bisphenol A를 가하여 emulsion의 반응성을 높이면 33일이 경과한 후에도 입자의 윤곽이 관찰되었는데, 이것은 초기 단계에서 입자 표면에 가교된 network을 형성하여(premature curing) 가교제인 polyamide의 확산을 저해하여 점차적인 응착이 더 이상 일어나지 않고, 입자의 core는 가교되지 않은 상태로 남아 있기 때문이다.

### 5. 내부 응력과 Cracking

Latex가 기재 상에서 입자의 응착에 의해 도막이 형성될 때, 물이 증발하여 도막의 체적 수축이 일어나는데, 이때 수평 방향은 기재와의 부착에 의하여 고분자 segment의 이동을 저해하므로 자유로운 수축이 제한되어 Fig.20과<sup>34</sup> 같은 x-y면에서 기재 표면과 평행인 biaxial strain이 생기고 다음 식에 의해 내부 응력(P)이 발생한다

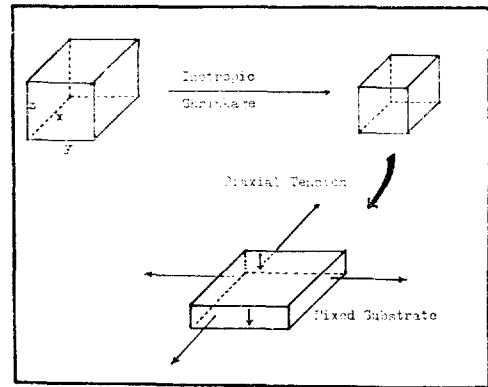


Fig. 20. Schematic representation of biaxial strain

다.  $P = E\epsilon$  여기서,  $E, \epsilon$ 는 각각 도막의 탄성 모듈러스와 내부 strain이며, 내부 응력은 다시 세 가지 성분, 즉  $P = P_1 + P_2 + P_3$ 의 합으로 표시할 수 있다. 단,  $P_1$ 은 건조시 도막 형성 중에 생긴 내부 응력,  $P_2$ 는 열적 내부 응력(thermal internal stress), 그리고  $P_3$ 는 분해에 의한 내부 응력을 나타낸다. 이러한 내부 응력에 의하여 고분자 도막의 기계적 강도와 접착력등의 손실이 생기고 각종 결함이 생기며, 내부 응력에 영향을 미치는 인자로서는<sup>62</sup> 도막의 탄성 모듈러스와 Tg, 물의 투과도, 가소화 효과, 가교 효과 및 가교도, 주위 환경(습도, 온도)과 안료 및 filler 효과 등을 들 수 있다.

Bierwagen은<sup>34</sup> latex 입자가 접촉하여 응착이 시작될 때 생기는 내부 응력을 아래 식으로 표시하였다.  $P = 2E(\Phi_c^{-1/3} - 1)$  여기서,  $\Phi_c$ 는 응착이 시작될 때의 체적 분율이다. 또한 brittle solid에서 fracture를 일으키는 응력(failure stress)  $\sigma_f$ 는 아래의 관계가 있다<sup>63</sup>.

$$\sigma_f = \left( \frac{2SE}{\pi d} \right)^{1/2}$$

여기서 S는 crack 단위면적 당의 표면 에너지이고 d는 crack의 길이이다. 안료 혹은 filler가 충전되지 않은 latex 도막의 경우 crack이 생기지 않고 균일한 도막을 생성하는 조건은 내부 응력이  $\sigma_f$ 보다 작아야 하므로 위의 두 식에 의하여

$$(\Phi_c^{-1/3} - 1) < \left( \frac{S}{2\pi Ed} \right)^{1/2}$$

가 된다. 이 식은 latex 입자경에 관한 항을 포함하지 않는 점이

특징으로서  $E$ 가 감소할 수록, 또한  $\phi_c$ 가 클수록 MFT의 저하에 기여함을 시사하여 주고있다.

Floyd는<sup>64</sup> crack과 도막의 물에 대한 투과성과의 관계를 보고하였는데, 물의 투과도가 낮은 도막은 기재의 팽윤을 감소시켜 crack의 발생을 억제한다.

도막이 가교가 일어날 때에는<sup>62</sup> 가교 밀도가 증가할 수록 도막의 모듈러스와  $T_g$ 가 증가함으로 내부 응력은 증가하며, 가소제의 첨가량을 늘리면  $T_g$ 를 감소시켜 수축 응력이 작아지며, 가소제의 가소화 효율이 나쁠 수록 도막의 내부 응력은 커진다.

주위의 환경에 대한 영향을 살펴보면<sup>62</sup> 습기의 흡수 및 탈수, 온도 변화 등에 따라서 도막의 반복된 팽창과 수축에 의한 fatigue로 인하여 내부 응력은 증가한다. 즉, 주위의 온도가 저하하면 도막과 기재의 열팽창계수가 다르므로 내부 응력이 증가하며 온도 저하에 의한 도막의 체적 수축으로 분자간 거리가 가까워져 도막의 응집력은 증가한다. 또한 도막은 대기 중의 습기량과 평형상태에 있으므로 내부 응력은 습도에 따라 변하는데, 상대 습도가 낮을 수록 물의 증발이 빨라져서 발생하는 응력이 크다. 즉 도막이 수분을 흡수하여 팽창하면 내부 응력은 완화되어 실제의 내부 변형은 열적 변형( $\epsilon_T$ )과 수분 흡수에 의한 선형 팽창( $\epsilon_H$ ) 사이의 차가 된다.

$$\epsilon = \epsilon_T - \epsilon_H = \Delta\alpha\Delta T - \epsilon_H$$

이 식에서  $\Delta\alpha, \Delta T$ 는 각각 도막과 기재 사이의 열팽창 계수의 차이 및 도막의  $T_g$ 와 주위의 온도간의 차이를 나타낸다.

안료 및 filler의 영향을 고찰하기 위하여 도막이 biaxial stress에 대하여 Hookean material 처럼 거동한다고 가정하면 최대 내부 응력( $\sigma_m$ )은 다음과 같이 표시된다<sup>65</sup>.  $\sigma_m = \frac{E \cdot \epsilon_c}{1 - \nu_c}$  여기서  $\epsilon_c, \nu_c$ 는 각각 내부 strain과 도막의 Poisson's ratio를 나타낸다. 무기 안료로 충전된 도막에 대하여<sup>66</sup> 안료 농도(PVC; pigment volume concentration, 건조 도막중의 안료의 부피 %)가 임계 안료 농도(CPVC; critical pigment volume concentration, 안료가 수지에 의해 binding

되며 동시에 안료의 void가 채워질 때의 PVC) 이하에서는 안료의 모듈러스가 수지에 비하여 크므로 PVC가 증가함에 따라서 도막의 모듈러스는 증가하고  $\nu_c$ 는 감소한다. PVC가 CPVC 이상에서는 PVC가 증가함에 따라 도막의 discontinuity가 증가하여<sup>67,68</sup> 모듈러스는 감소하며 내부 응력 역시 감소한다. 이상을 종합하면 crack의 발생을 없애기 위해서는 응착제를 가하여 도막의  $T_g$ 를 감소시켜 stress를 줄일 수 있으나 많은 응착제를 가하면 premature coalescence가 일어날 수 있다. 또한 glycol 등을 가하여 물의 증발을 느리게 하거나 도막의 균질성을 증가시켜 crack 발생의 nucleation site로 작용하는 기포 등을 줄임으로서 crack 현상을 방지할 수 있다.

## 6. 결 론

지금까지 latex의 도막 형성에 관하여 살펴보았는데 이 분야는 학계 및 latex 관련 업계의 관심을 끄는 주제의 하나이며 최근의 latex 중합 process, 첨가제 효과 및 hybrid화에 대한 연구는 궁극적으로는 낮은 비용으로 균일하고 치밀한 도막을 얻는 데 목표를 두고 있다고 할 수 있을 것이다. 아울러 latex 입자의 안정성이나 입경 분포를 조절하여 latex의  $\phi_c$ 를 변화시킬 때 MFT 및 도막 형성이 어떻게 변할 것인가는 차후의 흥미있는 과제라고 생각하며, 끝으로 본고가 latex 도막 형성에 대한 이해, 연구 및 응용에 조금이나마 도움이 되기를 바란다.

## 약 어

MMA : Methyl Methacrylate  
 EA : Ethyl Acrylate  
 PMMA : Poly(Methyl Methacrylate)  
 PEA : Poly(Ethyl Acrylate)  
 PBA : Poly(Butyl Acrylate)

## 참 고 문 헌

1. C. E. Schildknecht, "Polymer Processes," Polymer (Korea) Vol. 8, No. 1, February 1984

- Interscience Publishers Inc., New York, 1956.
2. K. L. Hoy, *J. Paint Tech.*, **45** (579) 51 (1973).
  3. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **11**, 521(1943).
  4. P. Doty and H. Zabel, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1**, 91(1946).
  5. I. Llewellyn, *J. Oil & Colour Chem. Assoc.*, **49**, 1032(1966).
  6. C. M. Hansen, *Progress in Org. Coatings*, **10**, 331(1982).
  7. T. F. Protzman and G.L. Brown, *J. Appl. Polym. Sci.*, **4**, 81(1960).
  8. G. Taschen, *Plaste Kautsch.*, **24**(3) 212(1977).
  9. 本山卓彦, 接着, **27**(4) 4(1983).
  10. Z. Haq and L. Tompson, *Colloid & Polym. Sci.*, **260**, 212(1982).
  11. W. C. Aten and G. C. Vegter, *J. Oil & Colour Chem. Assoc.*, **53**, 448(1970).
  12. 水溶性高分子・水分散型樹脂總合技術資料集, 界面化學研究會編, p.407(1981).
  13. M. R. Grancio and D. J. Williams, *J. Polym. Sci.*, A-1, **8**, 2617(1970).
  14. M. R. Grancio and D. J. Williams, *J. Polym. Sci.*, A-1, **8**, 2733(1970).
  15. P. Keusch, J. Prince and D. J. Williams, *J. Macromol. Sci. Chem.*, A7(3), 623 (1973).
  16. P. Keusch and D. J. Williams, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 143(1973).
  17. D. J. Williams, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 301 (1973).
  18. D. J. Williams, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2123(1974).
  19. P. Keusch, R. A. Graff and D. J. Williams, *Macromolecules*, **7**, 304(1974).
  20. D. H. Napper, *J. Polym. Sci.*, A-1, **9**, 2089 (1971).
  21. J. L. Gardon, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 241(1973).
  22. J. L. Gardon, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **12**, 2133(1973).
  23. D. R. Bassett and K. L. Hoy, ACS Polymer Preprints, p.611(1980).
  24. 橋本, 第23回高分子討論會議稿集, p. 237 (1974).
  25. 室井宗一, 高分子ラテックス 入門 p.36, p. 105(1980).
  26. Do Ik Lee, 2nd Japan-Korea Joint Symposium on Polymer Science and Technology, Kyoto, Japan. October, 1980.
  27. T. Matsumoto, M. Okubo and T. Imai, *Kobunshi Ronbunshu*, **31**, 576 (1974).
  28. V. I. Yeliseyava, *Polymer Colloids*, Preprint, NATO Adv. Study Inst., June 30, 1975. Univ. of Trondheim.
  29. M. Okubo, Y. Katsuta and T. Matsumoto, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **18**, 481 (1980).
  30. J. L. Mondt, *J. Oil & Colour Chem. Assoc.*, **60**, 338(1977).
  31. Michael A. Lutz and Keith E. Polmanteer, *J. Coat. Tech.*, **51** (652) 37 (1979).
  32. J. W. Vanderhoff, E. B. Bradford and W. K. Carrington, *J. Polym. Sci., Symposium* No.41, 155(1973).
  33. D. P. Sheetz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 37 59(1965).
  34. G. P. Bierwagen, *J. Coat. Tech.*, **51**(658), 117(1979).
  35. D. A. Sullivan, *J. Paint Tech.*, **47**(610), 60(1975).
  36. G. P. Bierwagen and T. K. Hay, *Progress in Org. Coatings*, **3**, 281(1975).
  37. P. K. Isaacs, *J. Macromol. Chem.*, **1**, 163 (1966).
  38. A. Mercurio and R. Flynn, *J. Coat. Tech.*, **51**(654), 45(1979).
  39. Korea Chem. Co., Ltd. Unpublished result.
  40. R. E. Dillon, L. A. Matheson and E. B.

- Bradford, *J. Colloid Sci.*, **6**, 108(1951).
41. J. Frenkel, *J. Phys. (U.S.S.R)*, **9**, 385(1945).
  42. T. F. Protzman and G. L. Brown, *J. Appl. Polym. Sci.*, **4**, 81(1960).
  43. G. L. Brown *J. Polym. Sci.*, **22**, 423(1956).
  44. D. P. Sheetz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3759(1965).
  45. R. Cousens, I.C.I. Paints Division Report PVM 3/A/510 (1962).
  46. E. F. Redknap, O.C.C.A. Symposium on Emulsion Paints, p.157, Manchester, April, 1966.
  47. H. Wagner and G. Fischer, *Kolloid Z.*, **77**, 12(1936).
  48. S. S. Voyutskii and B. W. Starkh, *Colloid J. U.S.S.R.*, **14**, 314(1952).
  49. E. F. Redknap, Paint Research Station Reports, RS/T/7/61.
  50. P. K. Isaacs, ACS Div. Org. Coatings and Plastics Chem., Detroit Meeting, p.357, April, 1965.
  51. S. S. Voyutskii, *J. Polym. Sci.*, **32**, 528(1958).
  52. W. G. Barb and W. Mikucki, *J. Polym. Sci.*, **37**, 499 (1959).
  53. J. W. Vanderhoff, H. L. Tarkowski, M. C. Jenkins and E. B. Bradford, *J. Macromol. Chem.*, **1**, 361 (1966).
  54. J. W. Vanderhoff and E.F. Gurnee, *TAPPI*, **39**, 71(1956).
  55. E. B. Bradford and J. W. Vanderhoff, *J. Macromol. Chem.*, **1**, 335 (1966).
  56. E. B. Bradford and J. W. Vanderhoff, *J. Macromol. Sci. Phys.*, **B6**(4), 671(1972).
  57. a) J. W. Vanderhoff, Paint and Varnish Production, p.25, December (1970).  
b) J. W. Vanderhoff, *Brit. Polym. J.*, **2**, 161(1970).
  58. a) M. S. El-Aasser and A. A. Robertson, *J. Colloid Interface Sci.*, **36**, 86(1971).  
b) M. S. El-Aasser and A. A. Robertson, *J. Paint Tech.*, **47**(611), 50 (1975).
  59. G. Kanig, *Colloid & Polymer Sci.*, **256**, 1052(1978).
  60. S. C. Misra, J. A. Manson and J. W. Vanderhoff, *Modern Paint & Coat.*, Dec. 27 (1978).
  61. K. Sato, *Shikizai Kyokaishi*, **55**(8), 558(1982).
  62. K. Sato, *Progress in Org. Coatings*, **8**, 143(1980).
  63. R. H. Doremus, *J. Appl. Physics*, **47**, 1833(1976).
  64. F. Louis Floyd, *J. Coat. Tech.*, **55** (696), 73(1983).
  65. S. G. Croll, *J. Appl. Polym. Sci.*, **23**, 847(1979).
  66. K. Sato, *Progress in Org. Coatings*, **4**, 271(1976).
  67. G. P. Bierwagen and T. K. Hay, *Progress in Org. Coatings*, **3**, 281(1975).
  68. A. Zosel, *Progress in Org. Coatings*, **8**, 47(1980).