

일반강연 I-6

수계고분자 Emulsion Film의 형성 및 기체 투과도에 관한 연구

김준우, 손원일, 이상민, 박상권, 임종주, 김병식, 박종명*
동국대학교 화학공학과, *고려화학 중앙연구소

Study on Emulsion Film Formation of Water-borne Polymer and Gas Permeability

Jun-Woo Kim, Won-Il Son, Sang-Min Lee, Sang-Kwon Park
Jong-Choo Lim, Byoung-Sik Kim, *Jong-Myoung Park
Department of Chemical Engineering, *Korea Chemical Co.
Dongguk University Seoul 100-715, Korea

1. 서론

건축용 도료는 주로 외관의 향상과 건축 재료의 보호차원에서 사용되어 왔다. 최근 환경문제가 대두되면서 휘발성 유기용매가 포함된 용제형 도료 대신 수계 도료가 선호되고 있다. 수계 도료 시스템에 있어서 건축용 도료로서의 바람직한 물성인 통기성과 내오염성, 탄성등의 기능성을 부여하는 한 방법으로 서로 다른 특성을 갖는 latex blending system이 관심을 모으고 있다.⁽¹⁾ 본 연구에서는 Tg가 높은 latex와 Tg가 비교적 낮으며 가교된 core/shell 구조의 microgel을 혼합하여 latex 필름을 제조하고 microgel 함량에 따른 기계적 성질과 CO₂ 및 water vapor 투과도를 측정함으로써 그 영향을 조사하였다.

2. Latex Film의 기체투과성

고분자막 또는 film을 통한 기체투과성의 기구는 크게 두 가지로 분류되는데, 하나는, 비다공성인 film과 다른 하나는, 다공성인 film으로 나눌 수 있다. 균일한 비다공성 film의 기체투과는 latex film을 구성하고 있는 latex의

분자간 간격 및 분자쇄의 열운동에 의하여 생성된 free volume을 통하여 일어난다. 기체분자의 이동경로가 되는 free volume의 생성확률은 비다공성 film을 구성하는 latex 자신의 물성 및 기체와 latex간의 상호작용에 따라 결정된다. 비다공성 film을 통한 기체투과특성은 Latex 재질 및 기체의 종류에 따라 각각 다른 거동을 나타낸다. 여기에는 solution-diffusion model이 있으며 기체투과거동은 기체분자의 크기보다는 latex film을 구성하고 있는 Latex의 강직성, 가교성, 분자간력등의 구조적 인자에 의해 크게 영향을 받는다.^[2,3]

3. 실험

3.1. 라텍스와 Microgel의 제조

라텍스 제조용 단량체로서 styrene, methyl methacrylate (MMA), 2-ethylhexyl acrylate (2-EHA), methacrylic acid (MAA)를 사용하였고, 개시제로서 sodium persulfate (SPS)를 사용하였으며, 유화제로서 sodium dodecyl benzene sulfonate (DS-10)을 사용하였다. 라텍스는 two-stage로 제조하였는데, 전형적인 유화중합법에 의해 acid-rich core emulsion을 제조한 후, core입자를 NaOH로 중화시켜 생성된 가용성 고분자가 유화제의 역할을 하게 하여 shell emulsion을 제조하였고 pH를 조절하여 안정성을 부여하였다. Microgel은 전형적인 two-stage의 유화중합법으로 제조하였는데, 먼저, MMA/BA, SPS, 가교제, 유화제로서 ammonium nonylphenoxy ethyleneoxide sulfate (CO-436)을 사용하여 가교된 core를 제조하고 2-EHA/MMA/MAA를 사용하여 shell을 제조하였다. 제조된 라텍스와 microgel의 differential scanning calorimeter (TA 2910)로 측정된 Tg 값과 particle size analyzer (Brookhaven, 90Plus)로 측정된 입자크기와 solid content는 table 1.과 같다.

3.2. 필름 형성

제조된 latex와 microgel을 특정 비로 blending하고 10%로 희석한 후 texanol을 일정량 (solid content의 13 wt%) 첨가하여 라텍스 용액을 제조하였다. 기체투과도 측정용 필름은 원형유리판 위에 실린더형 유리관을 올려놓고 silicon grease를 사용하여 외부에서 봉한 후, 일정량의 라텍스 용액을 유리판에 붓고 23°C, 50%RH 조건에서 72시간 필름형성 시켰다. 이 필름을 유리판에서 조심스럽게 박리한 후 진공건조기에서 24시간 건조 후 원하는 측정장치를 이용하여 기체(CO₂, Water vapor)투과실험을 행하였다.

Table 1. Tg, particle size and solid content of the prepared latex and microgel.

	Latex	Microgel
Tg (°C)	35.0	0.3
입자크기 (nm)	192.3	120.0
solid content	51.0	25.7

3.3 기체투과도의 측정

기체투과도 측정장치는 기본적으로 CO₂ bombe, 투과 cell, 온도 sensor, 자동유량 측정장치로 구성하였다. stainless steel (SUS 316)로 제작된 기체투과 cell에서 형성된 필름을 장착하였다. 기체투과실험은 감압법을 이용하여 측정하였으며, 실내의 온도는 30°C 유지하였으며, 투과되는 기체의 flow rate는 시간에 따른 압력증가로 기체투과도를 측정하였다.

water vapor 투과도는 일정량의 증류수를 담고 있는 aluminium 무게접시위에 필름을 덮고 paraffin wax를 이용하여 밀봉한 후 항온항습기(23°C, 50%RH) 내부에 디지털저울 위에 올려놓고 무게변화를 on-line으로 측정하여 투과도를 구하였다. [ASTM E96-66]

4. 결과 및 토론

제조된 latex system에서 기체(CO₂, H₂O(g))투과도를 Fig3에서 나타낸 바와 같이 microgel의 영향을 보면, CO₂ permeability는 거의 영향을 받지 않는 반면, H₂O(g)는 microgel의 영향을 받음을 확인할 수 있었다. Fig1에서 예상한바와 같이 CO₂는 diffusion coefficient가 감소하는 경향을 보이고 H₂O(g)에는 거의 영향을 나타내지 않음을 알 수 있었다. Fig2에서는 solubility coefficient는 H₂O(g)가 CO₂보다 컸는데 이는 일반적으로 H₂O(g)가 hydrogen bond을 하기 때문이라고 판단된다. 또한, microgel의 증가에 따라 CO₂는 solubility coefficient에 거의 영향을 나타내지 않음을 알 수 있었고 H₂O(g)에서는 감소하는 경향을 나타냄을 확인할 수 있었다. 그러므로, Fig3에서 알 수 있는바 latex blending ratio에 대하여 기체 투과도를 조절할 수 있음을 알았다.

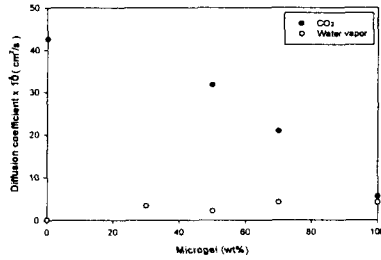


Fig 1. Diffusion coefficient of the latex system at 30°C

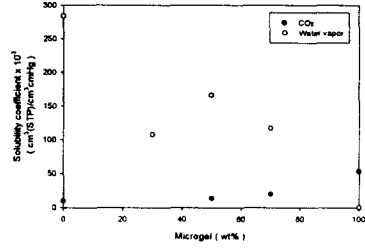


Fig 2. Solubility coefficient of the latex system at 30°C

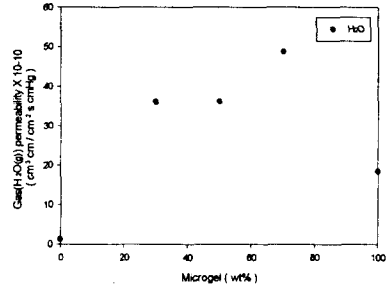
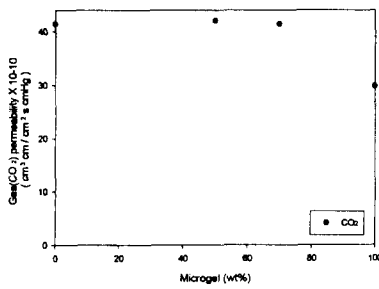


Fig 3. Gas(CO₂,H₂O(g)) permeability coefficient of the latex system at 30°C

5. 참고문헌

1. M.A. Winnik in "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymer," (P. A. Lovell and M. S. El-Asser Eas.) John Wiley & Sons, 1997.
2. D.R.Paul & Yuri P.Yampol'Skii, "Polymeric Gas Separation Membrane", CRC Press, Boca Ratom, FL., 1994
3. Lepizzera S, Lhommeau C, Dilger G, Pith T, Lambla M. "Film-forming ability and mechanical properties of coalesced latex blends", J. Polym. Sci., V.35 N.13, 1997
4. A.M. Shishatskii, Yu.P. Yampol' skii, K.V. Peinemann, Effects of film thickness on density..., J. Membrane Science., V.112, 1996