

라텍스 입자구조가 필름형성 및 필름물성에 미치는 영향 (II) - 모델 복합 라텍스 입자의 필름형성 거동 -

주인호 · 우종표[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2003년 11월 19일 접수 ; 2004년 3월 5일 채택)

Effect of Latex Particle Morphology on the Film Formation and Film Properties of Acrylic Coatings (II) - Film Forming Behavior of Model Composite Latex -

In-Ho Ju · Jong-Pyo Wu[†]

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

[†]e-mail : jpwu@mju.ac.kr

(Received November 19, 2003 ; Accepted March 5, 2004)

Abstract : Film forming behavior 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. The film forming behavior was evaluated using pseudo on-line measurements of the cumulative weight loss, the UV transmittance, and the tensile fracture energy. Each stages of film formation I, II were not sensitive to the morphology of model latexes, but stage-III was largely dependent on the morphology of model latexes. The chain mobility of polymer which composed the shell component was found to dominantly determine the behavior of film forming stage-III.

Keywords : composite latexes, film formation, emulsion polymerization.

1. 서 론

최근 휘발성 유기용제(VOC)의 규제에 따라 기존의 용제형 도료에 비해 수성 에멀전형의 도료의 중요성이 점차 증가하고 있는 추세이다. 이러한 수성 에멀전 도료의 구성성분은 안료와 바인더 라텍스가 주성분으로, 현재까지 많이 사용되고 있는 범용의 수성 에멀전 도료가 아닌 고기능성의 수성 에멀전 도료의 개발을 위해서

는 이들 바인더 라텍스에 대한 체계적인 연구가 필수적이다. 이러한 바인더 수지용 재료를 설계하기 위해서는 구성성분의 미세 모포로지와 필름형성기구 및 물성과의 상관관계를 체계적으로 확립하는 것이 필요하다. 그러나 수성 에멀전 코팅제는 도막의 치밀성, 광택, 내식성, 내용제성 등에서 기존의 유기용제형 코팅제에 비해 단점을 안고 있어 그 응용분야가 제한되어 있다. 이를 극복하기 위한 방안으로 반응가교형 라텍

스 입자, 또는 다층의 복합라텍스 입자의 이용에 관한 관심이 높아지고 있다[1]. 특히, 복합라텍스 입자는 수성 에멀전 코팅제 이외에 접착제, 기능성 코팅제, 바인더, 그리고 취성을 갖는 고분자의 강인화제 등의 광범위한 산업용분야를 갖고 있다.

한편 다양한 모포로지를 갖는 복합라텍스 입자는 일반적으로 일차로 중합된 시이드 입자를 이용해서 두 번째 단량체를 투입하면서 중합하는 방법인 다단계 유화중합을 통해서 제조할 수 있다[2-4]. 이러한 방법에 의해 중합되는 최종입자의 모포로지는 열역학적 인자와 동역학적 인자에 의해서 다양한 형태의 구조를 갖게 된다[5-7]. 이러한 입자의 모포로지가 최종입자의 물성 및 용용에 직접적인 영향을 미치고, 많은 중합변수들이 이들 최종 모포로지를 결정하는 것이 밝혀지고 있다[8-12]. 그 동안 복합 라텍스에 관한 많은 연구에도 불구하고, 이들 복합라텍스의 입자 모포로지와 이를 수성코팅제로 적용시의 이들의 필름형성거동 및 최종 물성과의 상관관계에 관한 보고는 미흡하다[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 필름형성 전 과정에 걸쳐 상기의 서로 다른 3가지의 특성변화를 조사할 경우 필름형성과정을 추적할 수 있게 된다.

본 연구는 전보[19]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 혼합형 등 5가지 형태로 미세구조가 조절된 입자의 필름형성 거동을 조사하고자 한다. 이들의 필름형성거동은 필름형성 도중의 수분 증발량 측정, UV 투과특성 측정 및 인장강도 및 인장 파괴 에너지를 pseudo-online 측정함으로써, 모델 입자의 모포로지가 필름형성에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

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 soft형 모델 단량체로 유리전이온도(T_g)가 -50°C 인 *n*-butyl acrylate (Junsei Chemical Co., BA)와 hard형 모델 단량체로 T_g 가 105°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. 복합 라텍스 입자의 중합

시이드 입자 및 복합라텍스 입자의 중합은 전보[19]와 동일한 방법으로 중합하였다. 그 결과 랜덤공중합체형 입자(R-type), soft-core/hard-shell형 입자(PBA/PMMA CS-type), hard-core/soft-shell형 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 입자를 제조하였다. 최종 입자크기는 모두 약 190 nm 임이 확인되었다. 세부적인 입자특성은 Table 1에 요약하여 나타내었다.

2.3. 필름형성 거동 조사

라텍스 상태의 시료를 주어진 두께가 유지되도록 시편용 용기에 주입한 후, 온도와 습도가 조절되는 온풍건조기 내에서 온도를 $30\sim 70^\circ\text{C}$ 로 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 5 분 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 광투과특성을 UV spectrophotometer (Helios, Alpha UVA 083717)를 사용하여 전체 UV 투과도를 측정하였다.

Table 1. Characteristics of Model Composite Latex Particles [BA/MMA=5/5(w/w)]

		Seed Particle size (nm)	Latex Particle size (nm)	Particle size Distribution (D_w/D_n)	Conversion (%)	Coagulation Temperature ($^\circ\text{C}$)	Glass transition Temperature ($^\circ\text{C}$)
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

3. 결과 및 고찰

3.1. 입자 모포로지의 영향

본 실험에서 사용한 동일한 입자크기 및 분포를 갖는 5 종류의 모델 라텍스는 랜덤공중합체형 입자(R-Type), 코어-셀형 입자(PBA/PMMA CS-Type), 코어-셀형 입자(PMMA/PBA CS-Type), 조성 구배형 입자(G-Type), 개별 입자 혼합형 입자(M-Type) 등 5가지 형태로, 이들 미세구조가 조절된 모델 라텍스 입자의 필름형성 도중의 수분증량 감소 거동, 필름의 인장파괴 에너지변화, 및 UV 투과도 변화에 대한 실험결과가 Fig. 3과 Fig. 4에 나타나 있다. 이때 모든 입자의 PMMA : PBA의 조성은 50 : 50으로 제조한 입자를 사용하였고, 필름형성 온도는 50 °C로 유지하였다. 전체적으로 증량감소 거동과 투명도 변화거동에 비해 기계적 파단에너지의 거동 변화가 입자 모포로지에 따라 매우 민감함을 보여주고 있다. 일반적인 필름형성기구[20]의 stage-I은 대부분의 수분감소와 불투명한 필름, 그리고 기계적 강도가 존재하지 않는 단계로 볼 수 있다. Stage-II 기간 동안은 약간의 수분감소와 불투명 필름, 그리고 미약한 기계적 강도가 발달하는 단계이다. 그리고 stage-III 단계에서는 증량감소가 없이, 필름이 불투명 상태에서 투명한 상태로 바뀌게 되며, 또한 기계적 강도가 점진적으로 발달하여 최종 필름이 형성되게 된다. 이를 Fig. 3과 Fig. 4의 실험결과에 적용하여 각 단계를 유추해보면, 0~150 분이 stage-I에 해당되며, 150~250 분 사이가 stage-II에 속하며, 250~500 분 사이가 stage-III에 해당되는 것을 확인할 수 있어서, 500분 이후에 최종 필름 층이 형성되는 것을 알 수 있었다. 전체적으로 입자의 모포로지에 따른 stage-I 과 stage-II 기간 동안의 증량감소, 필름 투명도 변화, 기계적 파단에너지의 변화는 관찰 할 수 없었는데, 이는 입자의 모포로지가 수분의 증발속도에는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 이해할 수 있다. 그러나 stage-III 단계에서는 필름형성중의 특성변화, 특히 기계적 파단에너지는 입자의 모포로지에 따라 민감하게 변하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 입자의 셀층을 이루는 고분자의 확산도 차이에 의한 것으로 이해할 수 있는데, 입자 셀층을 이루는 성분 고분자의 유리전이온도와 밀접한 관계를 갖게 된다. 셀층을 이루는 고분자의 유리전이온도

Fig. 3. Behavior of the tensile failure energy and the cumulative weight loss during film formation of model composite latex with various latex morphology. [MMA/BA=5/5(w/w)]

Fig. 4. Behavior of the UV transmittance and the tensile failure energy during film formation of composite latex with various latex morphology. [MMA/BA=5/5(w/w)]

가 낮은 (PMMA/PBA CS-Type, R-Type)의 경우에 stage-III에서 기계적 파단에너지가 매우 빠른 속도로 증가하는 것을 보여주는데, 이는 셀층의 고분자의 reptation에 의한 인접 입자로의 분자 확산속도가 빠른 것으로 해석할 수 있다. 한편 셀층을 이루는 고분자의 유리전이온도가 높은 (PBA/PMMA CS-Type, M-Type, G-Type)의 경우에는 stage-III에서 기계적 파단에너지가 비교적 느리게 증가하는 것을 보여 준다. 이러한 거동은 Zosel[20] 및 Wu[21] 등의

연구결과에서 입자의 가교도 변화에서의 결과와 같은 경향으로 해석할 수 있다.

3.2. 코어-셸 조성비의 입자 모포로지의 영향

PBA/PMMA와 PMMA/PBA 코어-셸형의 복합라텍스 입자의 PBA : PMMA 조성을 3/7(w/w) ~ 7/3(w/w)으로 조절하여 이들 조성비가 필름형성 거동에 미치는 영향을 조사하였다. 전체적으로 중량감소 경향은 코어-셸 조성비에 큰 영향을 미치지 않는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 5와 Fig. 6은 PMMA/PBA 코어-셸형 입자의 50℃에서 필름형성 과정을 보여주고 있다. 유리전이 온도가 낮아 사슬의 움직임에 의한 확산도가 높은 셸 성분인 PBA의 함량이 증가함에 따라 Fig. 6에서 보는 바와 같이 stage-II 단계가 짧아지고, stage-III의 시각 시간이 빨라지는 것을 UV 투과 거동변화 및 인장 파단 에너지 거동 결과를 통해 간접적으로 확인할 수 있었다. PMMA/PBA의 조성비가 7/3인 경우에는 균일한 필름이 형성되지 않았고, 필름의 기계적 강도가 없었다. 완벽한 코어-셸형의 입자를 얻기 위해서는 셸층의 조성이 40% 이상이 되어야 가능하다는 이전의 실험결과[21]에 비추어, 셸층의 조성이 30 wt.%인 경우에는 PBA 층이 PMMA 코어 입자를 완전히 둘러쌀지 못하여 셸층의 유리전이온도가 최소필름형성온도(MFFT)인 50℃보다 높은 PMMA가 셸층에 노출되어 입자 계면에서의 분자 확산이 일어나지 않은 결과를 나타낸다.

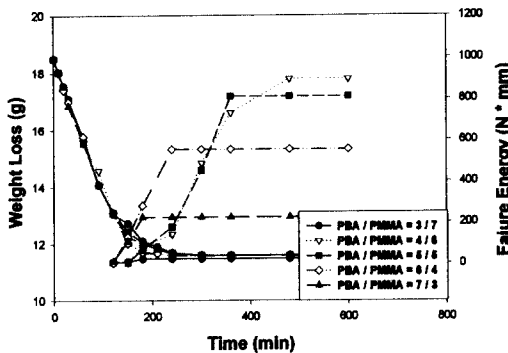


Fig. 5. Behavior of the tensile failure energy and the cumulative weight loss during film formation of composite latex with various BA/MMA ratio. [PMMA/PBA core-shell type latex]

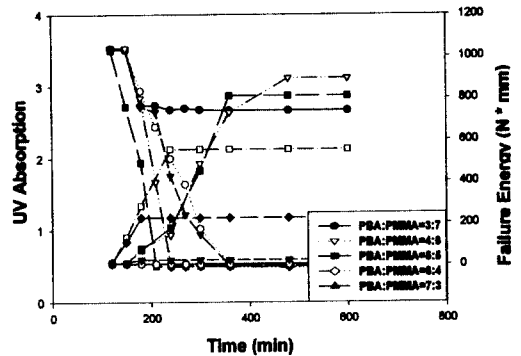


Fig. 6. Behavior of the tensile failure energy and the UV transmittance during film formation of composite latex with various BA/MMA ratio. [PMMA/PBA core-shell type latex]

Fig. 7과 Fig. 8은 PBA/PMMA 코어-셸형 입자의 50℃에서 필름형성 과정을 보여주고 있다. 유리전이 온도가 높아 사슬의 움직임에 의한 확산도가 높은 셸 성분인 PMMA의 함량이 증가함에 따라 Fig. 8에서 보는 바와 같이 stage-II 단계가 길어지고, stage-III의 시각 시간이 빨라지는 것을 UV 투과 거동변화 및 인장 파단 에너지 거동 결과를 통해 간접적으로 확인할 수 있었다. 즉, PBA/PMMA의 조성비가 7/3인 경우에는 stage-II가 약 150~160 분 사이에 존재하였고, 6/4인 경우에는 약 150~200 분 사이에 존재하였고, 5/5 이상인 경우에는 약 150~250

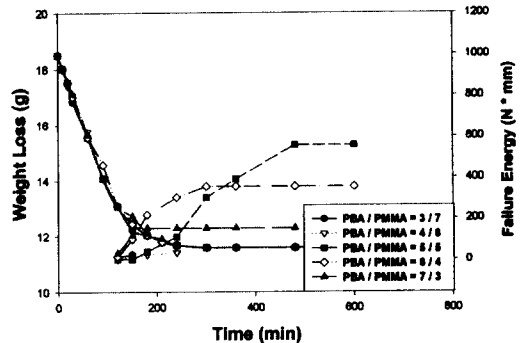


Fig. 7. Behavior of the tensile failure energy and the cumulative weight loss during film formation of composite latex with various BA/MMA ratio. [PBA/PMMA core-shell type latex]

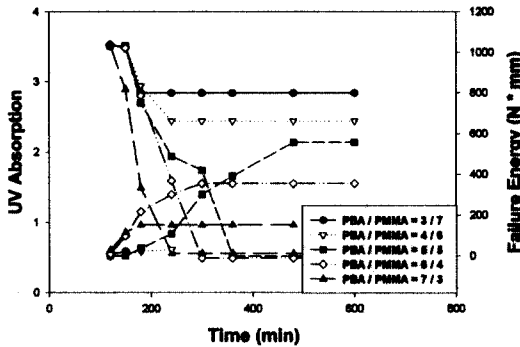


Fig. 8. Behavior of the tensile failure energy and the UV transmittance during film formation of composite latex with various BA/MMA ratio. [PBA/PMMA core-shell type latex]

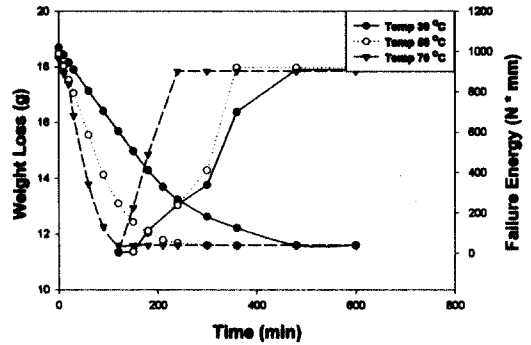


Fig. 9. Behavior of the tensile failure energy and the cumulative weight loss during film formation of composite latex for various film forming temperature. [random type copolymer latex, BA/MMA=5/5(w/w)]

본 사이에 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 그 결과로 stage-III 단계는 PBA/PMMA의 조성비가 7/3인 경우에는 약 160~200 분 사이에 존재하였고, 6/4인 경우에는 200~300 분 사이였고, 5/5 인 경우에는 약 250~500 분 사이에 존재하는 것을 확인할 수 있었다. PBA/PMMA의 조성비가 4/6 및 3/7인 경우에는 투명한 필름 층이 형성되지 않았고, 이로 인해 기계적 강도가 발달되지 않았다. 이는 셀층을 이루는 고분자의 유리전이 온도가 최소 필름 형성 온도(MFFT)인 50 °C 보다 높은 결과로 인해 필름형성이 되지 않은 것으로 볼 수 있다.

3.2. 필름형성온도의 영향

주어진 구조의 라텍스에서 필름형성온도는 필름형성거동에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 필름형성온도 변화에 따른 필름형성거동을 조사하였다. Fig. 9와 Fig. 10은 MMA와 BA의 조성비가 5/5(w/w)인 랜덤 공중합체형 입자(R-Type)를 필름형성온도를 30~70 °C로 변화시킬 때의 필름형성 거동을 조사한 결과이다. 각 필름 형성 stage-I, II, III 단계가 필름 형성온도에 따라 민감하게 변화하였는데, 특히 수분증발이 일어나는 stage-I 단계가 필름형성온도에 큰 영향을 받는 것으로 밝혀졌다. 각각의 stage-I에 해당하는 시간이 필름형성 온도가 70 °C인 경우에는 0~100 분 사이였고, 50 °C인 경우에는 0~150 분 사이이며, 30 °C인 경우에는 0~300 분 사이가 이 기간에 해

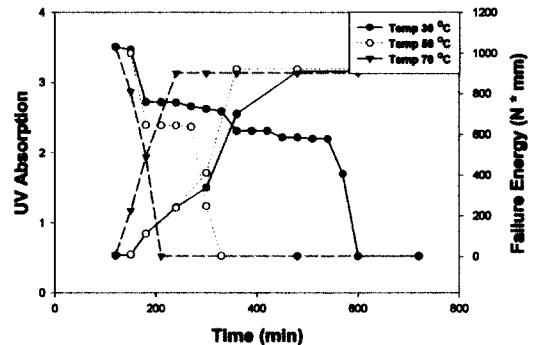


Fig. 10. Behavior of the tensile failure energy and the UV transmittance during film formation of composite latex for various film forming temperature. [random type copolymer latex, BA/MMA=5/5(w/w)]

당되었다. Stage-II 기간은 필름형성 온도가 높을수록 매우 짧아지는 경향을 보였는데, 이는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 동일한 압력 하에서 온도가 높을수록 쉽게 빠른 시간 내에 구형의 입자가 다면체의 입자로 변형이 일어남을 보여주는 결과로 이해할 수 있다. 또한 stage-III의 기간은 필름형성 온도가 70 °C인 경우에는 150~250 분 사이였고, 필름형성 온도가 50 °C인 경우에는 250~500 분 사이였고, 필름형성 온도가 30 °C인 경우에는 약 300~600 분 사이가 이

단계에 해당되는 것으로 볼 수 있다. 필름형성 온도에 상관없이 형성된 최종 필름의 기계적 물성은 동일하였다.

4. 결론

본 연구에서는 크기가 190 nm인 5 종류의 서로 다른 모포로지를 갖는 모델 복합 라텍스인 랜덤공중합체 입자, PMMA/PBA 코어-셸형 입자, PBA/PMMA 코어-셸형 입자, PMMA/PBA 농도구배형 입자, PMMA 입자/PBA 입자 혼합형 입자의 필름형성거동에 대한 해석을 필름형성 동안의 중량감소 거동, UV 투과도 거동, 기계적 인장 파괴에너지 변화 거동을 실험적으로 조사하였다. 이를 통해 각 필름형성 단계 stage-I, II, III로 나누어 해석할 수 있었다. 그 결과 입자의 모포로지에 따른 stage-I 과 stage-II 기간 동안의 중량감소, 필름 투명도 변화, 기계적 파단에너지의 변화는 관찰 할 수 없었지만, stage-III 단계에서는 필름형성중의 특성변화, 특히 기계적 파단에너지는 입자의 모포로지에 따라 민감하게 변하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 stage-III 단계의 필름형성 거동은 복합라텍스의 외곽 층을 이루는 고분자의 사슬 확산성과 매우 밀접한 상관성을 갖는 것을 확인할 수 있었다. 한편 필름형성 온도는 stage-I, II, III 전 단계에 큰 영향을 미치는 것을 실험적으로 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 명지대학교 2002년도 교비국외과견사업의 지원과 과학기술부 지정 경기도 후원의 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원사업과 관련된 연구로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. M. Asua (ed.), "Polymeric Dispersions : Principles and Applications", p. 397, Kluwer Academic Pub., Dordrecht (1997).
2. 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).
3. S. Lee and A. Rudin, Practical Methods to Control Mophology of Heterogeneous Polymer Particles, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **92**, 53 (1995).
4. D. I. Lee and T. Ishikawa, The Formation of Inverted Core-Shell Latexes, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 147, (1983).
5. 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).
6. 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).
7. 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).
8. 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).
9. D. I. Lee and T. Ishikawa, The Formation of Inverted Core-Shell Latexes, *J. Polyme. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **21**, 147 (1983).
10. 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).
11. T. R. Paxton, Particle Morphology in Artificial Compositie polymer Latex Systems, *J. Coll. Inter. Sci.*, **31**, 19 (1969).

12. T. Matsumoto and M. Okubo, Control of Particle Morphology in Emulsion Polymerization, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **35/36**, 307 (1990).
13. J. W. Vanderhoff, H. L. Tarkowski, M. C. Jenkies, and E. B. Bradford, Formation of Films from Polymer Dispersion, *J. Macromol. Chem.*, **1**, 131 (1966).
14. O. Fickian, M. A. Winnik, and M. D. Croucher, Fluorescence Studies of Coalescence and Film Formation Dispersion Particles, *Macromolecules*, **23**, 2673 (1990).
15. S. Croll, Drying Behavior of Acrylic Latexes, *J. Coat. Technol.*, **58**, 41 (1986).
16. D. J. Meier and F. Lin, Theoretical Aspects of Film Formation, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **73**, 83 (1995).
17. 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. 주인호, 안재원, 변자훈, 우종표, 라텍스 입자구조가 필름형성 및 필름물성에 미치는 영향(I) -모델 복합라텍스 입자의 제조 및 특성, *한국유화학회지*, **21**(4), 69 (2004).
20. A. Zosel and G. Lay, Film Formation from Polymer Latices, *Progress in Colloid & Polymer Science*, **101**, 86 (1996).
21. J. S. Chung, K. R. Choi, J. P. Wu, C. S. Han, and C. H. Lee, Effect of PBA-PMMA Rubber Particle Texture on the Toughening Behavior of PMMA, *Korea Polymer J.*, **9**(2), 122 (2001).