Elastomers and Composites
Vol. 52, No. 4, pp. 257~265 (December 2017)

Print ISSN 2092-9676/Online ISSN 2288-7725
DOI: https://doi.org/10.7473/EC.2017.52.4.257

Emulsification of Chloroprene Rubber (CR) by Interfacial Chemistry; Stabilization and Enhancement of Mechanical Properties

Eun-Kyoung Lee†

Department of Biomedical Science, Cheongju University, Cheongju 28503, Republic of Korea

(Received November 1, 2017, Revised November 13, 2017, Accepted November 17, 2017)

Abstract: In this work, CR (Chloroprene Rubber) was emulsified by phase-inversion emulsification with nonionic surfactants (NP-1025, LE-1017, and OP-1019) and an anionic surfactant (SDBS; sodium dodecylbenzenesulfonate), and its stabilization was investigated through a study of its adsorption characteristics, zeta potential, and flow behavior. As the amount of the mixed surfactant increased, the droplet size decreased, resulting in the increase of viscosity. In particular, a CR emulsion with a lower absorbance in the UV spectrum exhibited the highest zeta potential. The results of this experiment showed that the CR emulsion prepared using (LE-1017) and SDBS was the most stable. In this study, calcium hydroxide and aluminum hydroxide were added to enhance the mechanical properties of the CR emulsion, and the relationship between tensile strength, tear strength and surface free energy were investigated. The tensile and tear strengths of the CR emulsion incresed as the amount of calcium hydroxide and aluminum hydroxide increased. The highest tensile and tear strengths and surface free energy were observed for additions of 1.0% calcium hydroxide and 0.80% aluminum hydroxide, respectively. It was concluded that the interfacial bonding strength was improved by the even dispersion of calcium hydroxide and aluminum hydroxide in the CR emulsion.

Keywords: CR emulsion, nonionic surfactant, anionic surfactant, zeta potential value, surface free energy, interfacial bonding strength

Introduction

Chloroprene Rubber (CR)[1]는 2-chlorobutadiene의 중합체이며, 일반 고무와는 달리 내후성, 내약품성이 좋고 난연성이 우수하다. 그 외에도 기체투과성이 적고, 내유성, 내열성, 내오존성과 접착성이 우수하기 때문에 일반적인 고무공업 외에도 접착제용, 섬유처리용, 전선케이블 피복 등에 사용되고 있다.

그러나 CR은 대부분 유기용매계 형태로 사용되므로 유기용매가 방출되어, 전 세계적으로 환경문제에 대한 규제가 엄격해지는 최근의 추세에 따라 환경오염의 주원인인 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOC_s) 대신에 물을 용매로 사용하는 방안[2]이 모색되고 있으며, 이에 따라 친수계 형태인 에멀젼에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

유화 기술을 이용하여 제조한 에멀젼은 물을 용매로 사용하기 때문에 일반적으로 대기오염이 없고, 휘발성 유기용매에 의한 화재 위험성과 인체 유해성이 적은 장점을 가진다. 유화기술을 이용함에 있어서 유화가 형성되면 물과 오일 사이의 계면적이 증가하게 되고, 계 전체의 자유에너지는 증가[3]하게 된다. 즉, 유화계는 열역학적으로 불안정한 상태에 있게 되며 시간이 경과하면 유화는 응집(flocculation), 크림화(creaming), 합일(coalescence) 그리고 분리(breaking)의 4단계 과정을 거쳐 분리되어 원래의 두 층상으로 된다.[4]

에멀젼의 제조 방법은 한 분자내에 친수성 부분과 소수성 부분이 공존하는 양친매성 구조를 지닌 계면활성제의 계면화학적 성질을 이용하는 방법과 기계적 힘을 이용하는 물리적 방법 또는 이 두 가지 방법을 병용하는 경우로 나눌 수 있다. 기계적 방법은 연속제조가 가능하고 대량생산이 용이한 반면, 미세한 에멀젼을 제조하는 경우에는 계면화학적 성질을 이용하는 것이 더 유용한 것으로 알려져 있다.[5] 계면화학적 성질을 이용한 에멀젼 제조법으로는 반전유화법, D상 유화법 그리고 전상온도 유화법, 겔 유화법, 비수 유화법, 액정 유화법 등이 있다. 반전유화법은 계면활성제를 기름상에 용해시킨 후, 서서히 물을 가하면서 교반하여 연속상을 기름에서 물로 역전시키는 방법으로 널리 이용되고 있다.

유화상태의 안정성에 중요한 인자로 작용하는 계면활성제는 음이온 및 비이온성 계면활성제가 있으며, 이 두 가지 계면활성제를 병용하여 사용하는 경우의 적합성에 대한 검토 필요성에 부응하여, 조성 및 혼합비율 등을 확립하기 위한 연구[6,7]가 진행되고 있다. 에멀젼의 안정성은 입자의 균일성과 미세정도에 의존하므로[8] 제시된 물리적 방법과 계면화학적

†Corresponding author E-mail: eklee@cju.ac.kr

성질을 이용한 방법을 적절히 이용하는 것이 안정된 에멀젼을 제조할 수 있다.

그러나 CR 에멀젼은 물을 용매로 사용하기 때문에 유기용매계에 비하여 경화시간이 늦고 내수성 및 기계적 물성이 떨어지는 단점을 가지고 있으므로 응용분야에 많은 제약을 받는다. 이러한 단점을 보완하고 에멀젼의 물성을 개선시키기 위하여 많은 연구[9,10]가 진행되고 있다. 에멀젼에 금속 이온 가교제를 첨가하면 내수성이나 내열성 등이 향상된다.[10] Bufkin과 Grame는 기계적 강도를 증가시키는 금속 이온 가교제를 Mg^{2+}, Al^{3+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}와 같이 분류하였다.[11] Omari는, Cr^{3+}, Zr^{4+} 및 Al^{3+}를 가교제로 사용하였고, 이중 Cr^{3+} 그리고 Al^{3+}가 유용한 가교제로 작용한다고 보고하였다.[12,13]

그러므로 본 연구에서는 유기용매 방출이나 환경문제를 야기시킬 수 있는 용제계 CR을 비이온성 계면활성제와 음이온성 계면활성제, 그리고 반전유화법을 이용하여 CR 에멀젼을 제조하여 에멀젼의 흡착 특성, 그리고 제타전위와의 관계 그리고 입자크기 및 점도 등의 유변학적 거동을 통하여 상안정성을 규명하였다. 또한 CR 에멀젼에 금속성 첨가제를 첨가하여 CR 에멀젼의 기계적 물성과 표면 자유에너지와의 관계를 고찰하였다.

Experimental

1. 재료

Chloroprene rubber (CR)는 일본 전기화학공업(주)제의 Denka Chloroprene A90 (Mw: 550,000)을 사용하였으며, Chloroprene rubber (CR)를 유화하기 위해 음이온 계면활성제로 SDBS (sodium dodecylbenzensulfonate, Junsei chemical Co., Ltd, Japan)를 사용하였고, 비이온 계면활성제로는 OP-1019 (polyoxyethylene octylphenyl ether, Wako Pure Chemical industries, Ltd, Japan), LE-1017 (polyoxyethylene lauryl ether, Junsei chemical Co., Ltd, Japan), NP-1025 (polyoxyethylene nonyl phenyl ether, DongNam Chemical Co., Ltd., Korea)을 사용하였다. 또한 CR을 용해하기 위한 용매는 Oriental Chemical 사의 Toluene 1급 시약을 사용하고, 증류수는 2차 증류수를 사용하였다. 한편, 금속성 첨가제로는 Dong Yang Co.의 calcium hydroxide와 Shinyo Pure Chemical Co.의 aluminum hydroxide를 사용하였다.

2. CR 에멀젼의 제조 및 필름제조

CR을 톨루엔에 용해시킨 후, 비이온 계면활성제(OP-1019, LE-1017, NP-1025)를 일정비율로 첨가하여서 일정한 속도로 교반 시킨 후, 음이온 계면활성제(SDBS)를 용해시킨 증류수를 서서히 첨가하면서 일정 속도로 교반하여 CR 에멀젼을 제조하였다. 사용한 비이온 계면활성제와 음이온 계면활성제의 혼합비, 조성 및 종류를 Table 1에 나타내었다. Table 2에 제시된 것과 같이 25 ± 2°C에서 금속성 첨가제를 CR 에멀젼에 첨가한 후, 일정속도로 교반하여 제조하였다. 금속성 첨가제를 첨가한 CR 에멀젼을 각각 일정한 두께로 도포하여 50°C에서 4시간 동안 건조하여 필름을 제조하였다.

Table 1. The Composition of the Chloroprene Rubber Emulsion with Surfactant unit (phr)

CR	H_2O	Surfactant			
		SDBS	NP-1015	LE-1017	OP-1019
100	60	2	2	-	-
100	60	2	4	-	-
100	60	2	6	-	-
100	60	2	8	-	-
100	60	2	-	2	
100	60	2	-	4	
100	60	2	-	6	
100	60	2	-	8	
100	60	2			2
100	60	2			4
100	60	2			6
100	60	2			8

Table 2. The Composition of the CR Emulsion with Metallic Agents Content unit (phr)

CR emulsion	$Ca(OH)_2$	$Al(OH)_3$
100	-	-
100	0.2	-
100	0.4	-
100	0.6	-
100	0.8	-
100	1.0	-
100	1.2	-
100	-	-
100	-	0.2
100	-	0.4
100	-	0.6
100	-	0.8
100	-	1.0
100	-	1.2

3. 제타전위 측정 및 흡착특성

제타전위 측정은 Potal ESL-Z (Otsuka Co, Japan)를 사용하여 실온에서 전기영동 속도를 측정하였고, 제타전위는 다음 Helmholtz-Smoluchowski 식에 대입하여 구하였다.

$$\mu = \frac{\rho\zeta i}{4\pi\eta\lambda}$$

여기에서 μ는 전기영동속도, ε: 유전율, i : 전류값, λ: 비전도도, η: 점도, ζ: 제타전위를 각각 나타낸다. Zeta Meter에 시료용액을 주입하고 일정 전류를 가하게 되면 전하에 의하여 시료의 전기영동속도가 구해지고 정해진 ε, i, η, 및 λ의 관계에 의하여 zeta potential (ζ) 값을 구하였다. 또한 O/W 계면에서의 계면활성제의 흡착특성을 조사하기 위하여 CR 에멀젼을 증류수에 500배로 희석하여 UV-Vis spectrophotometer optizen 2120UV plus (Mecasys Co. Korea)를 사용하여 흡수율을 측정하였다.

4. 입자크기 및 점도 측정

CR 에멀젼의 입자크기를 측정하기 위하여 particle size analyzer (Tar-3, Otsuka Co, Japan)를 사용하였고, 시료는 증류수로 500배 희석시켜 cell에 넣고 light scattering 방법에 의하여 측정하였다. 그리고 에멀젼의 점도 변화를 측정하기 위해 평형 원판형 레오미터인 Rheolab MC100을 사용하였으며, plate 간격을 0.5 mm로 하고 30°C에서 측정하였다. 점도와 전단속도와의 관계를 알아보기 위하여 전단속도를 변화시키면서 흐름특성을 고찰하였다.

5. 표면 자유에너지 측정

CR 에멀젼 필름의 표면 자유에너지(γ_s)는 표면장력을 알고 있는 액체와 고체간의 접촉각을 측정함으로써 구할 수 있다. 본 실험에서는 sessile drop 방법[14](SEO 300A model SEO Co.)을 사용하여 CR 에멀젼 필름의 표면 자유에너지를 측정하였다. 이때 접촉각 측정을 위해 사용된 젖음액은 증류수 그리고 diiodomethane을 사용하였다.

6. 기계적 특성

인장강도 및 인열강도를 측정하기 위하여 UTM (Universal Testing Machine, Lloyd)을 사용하였다. ASTM D412에 따라 시편을 만들어 crosshead speed를 500 ± 25 mm/min 조건에서 인장강도 를 측정하였고, 인열강도는 10 mm/min 조건에서 측정하였다.

Results and Discussion

1. CR 에멀젼의 흡착특성 및 제타전위

에멀젼의 입자들은 브라운 운동에 의하여 충돌하고 합쳐지며, 입자간 충돌 시의 상호작용에 의하여 상거동이 결정되게 된다. 즉, 입자간에 작용하는 반발력이 인력보다 클 경우에 에멀젼은 안정한 상거동을 나타내지만 그 반대인 경우에는 응집하게 되어 상분리가 일어난다.[15]

본 연구에서 비이온 계면활성제 OP-1019, LE-1017, NP-1025와 음이온 계면활성제 SDBS를 단독으로 사용하여 CR을 유화시켰을 경우, 상 분리가 일어났다. 이는 단독으로 계면활성제를 사용하였을 경우에는 CR과 물의 계면 에너지를 충분히 낮추어 주지 못하여 입자 간에 작용하는 인력이 반발력보다 크게 되어 입자가 결합함으로써 응집하여 상 분리가 일어난 것으로 해석할 수 있다. 하지만 음이온 계면활성제 SDBS와 비이온 계면활성제 OP-1019, LE-1017, NP-1025를 혼합하여 사용하였을 경우에는 상분리가 일어나지 않았다. 계면활성제를 단독으로 사용하였을 때 보다 혼합 계면활성제를 사용하였을 경우에 O/W 계면에 더 조밀하고 강한 계면활성제 분자간 복합층이 형성된다.[15] 따라서 계면활성제의 주사슬에 있는 친수성·친유성기가 각각의 수상과 CR상에 고착되어 확산성이 비교적 낮고, 생성된 복합층은 유화입자의 표면에 벽면을 생성함으로써 합일을 막아주고 전기 이중층간의 상호작용 즉, 정전기적 반발력과 흡착층간의 상호작용인 입체장애 반발력이 입자간의 인력보다 큰 값을 지니고 있으므로 다른 입자의 근접을 방해하여 응집이 일어나지 않게 함으로써 CR 에멀젼의 안정성을 향상시킨 것으로 판단된다. 이를 뒷받침하기 위하여 혼합 계면활성제의 농도를 달리하여 제조한 CR 에멀젼의 흡착특성을 UV 스펙트럼[16]으로 검토하고, 그 결과를 Figures 1, 2 그리고 3에 나타내었다. 제시된 바와 같이 혼합 계면활성제의 양이 증가함에 따라 UV 스펙트럼의 흡수율이 낮아졌다. 이는 혼합 계면활성제의 양이 증가함에 따라 O/W 계면에 계면활성제 분자들이 더 조밀하게 충진되고, 또한 많은 양이 흡착함으로써 UV 스펙트럼의 흡수율이 낮게 나타난 것이라 할 수 있다. 따라서 혼합 계면활성제가 O/W 계면에 흡착을 많이 함으로써 계면을 더욱 활성화시켜 CR 표면에 흡착되어 두꺼운 흡착층을 형성시키며, 이 흡착층간의 반발력이 입자간의 인력보다 큰 값을 보이므로 분산입자 사이

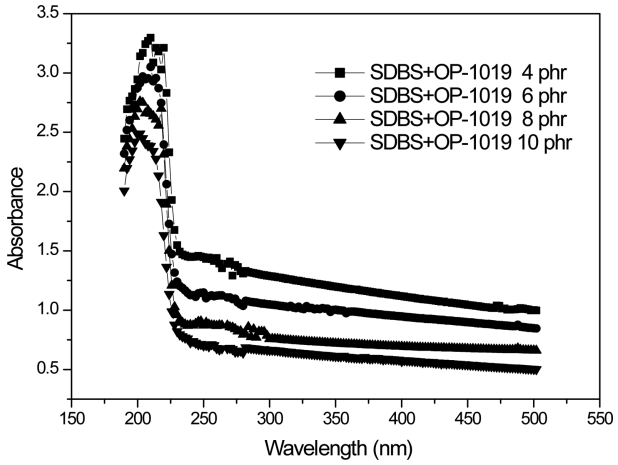

Figure 1. Effect of the amount of SDBS and OP-1019 on UV-Spectra of the CR emulsion.

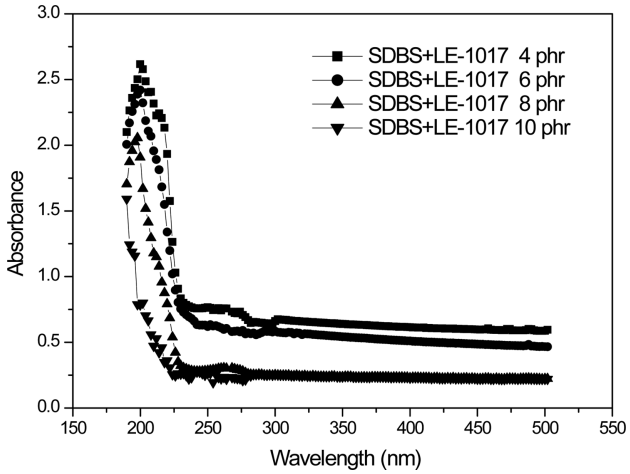

Figure 2. Effect of the amount of SDBS and LE-1017 on UV-Spectra of the CR emulsion.

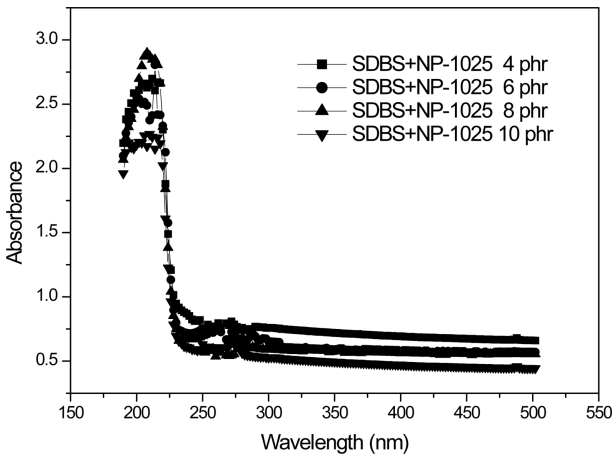

Figure 3. Effect of the amount of SDBS and NP-1025 on UV-Spectra of the CR emulsion.

의 응집이 억제되는 입체장애 안정화 효과에 의해서 CR 에멀젼이 안정화 되었다고 해석할 수 있다. 특히 비이온 계면활성제 LE-1017과 음이온 계면활성제 SDBS를 혼합해서 제조한 CR 에멀젼의 흡수율이 가장 낮게 나타난 것은 계면에 많은 흡착이 일어나 결과적으로 가장 안정한 상을 형성하는 것으로 판단된다.

용액에 분산되어 있는 입자는 그 주위에 계면전하를 중화하기 위해 존재하는 반대전하를 가진 이온과 소량의 동일한 전하를 지닌 전기 이중층을 형성한다. 미립자나 콜로이드의 경우 제타전위의 절대치가 증가하면 입자간의 반발력이 강해져 입자의 안정성은 높아지는 반면, 제타전위가 0에 가까워지면 입자는 응집하기 쉬워진다. 따라서 제타전위는 콜로이드 입자의 분산 안정성의 척도[17]로 사용될 수 있다. Figure 4는 음이온 계면활성제와 비이온 계면활성제의 양에 따른 CR 에멀젼의 제타전위(ζ)측정 결과를 나타내었다. Genovese와 Lozano[18]에 의하면 에멀젼 입자들이 큰 음전하나 양전하의 제타전위

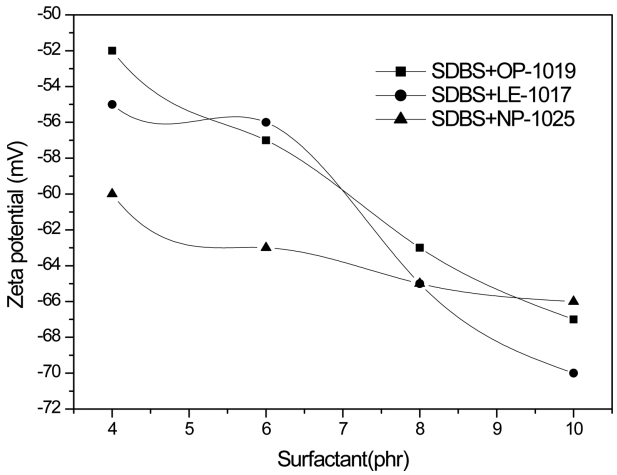

Figure 4. Effect of the amount of mixed surfactant on the Zeta potential of CR emulsion.

값을 갖는 경우에 입자들간의 반발력이 증가하여 안정한 거동을 보이며, 에멀젼의 안정성과 불안정성을 보이는 제타전위의 경계를 30 또는 -30 mV로 보고 있다. 이를 참고로 하여 본 연구에서 제조한 CR 에멀젼들의 제타전위 값은 대략 -50 ~ -70 mV 범위에 있으므로 충분히 안정하다고 볼 수 있다. 특히, 본 실험에서는 음이온 계면활성제 SDBS와 비이온 계면활성제 LE-1017를 사용해서 CR을 유화시킨 에멀젼이 다른 혼합 계면활성제를 사용해서 유화시킨 에멀젼보다 큰 제타전위 값을 보여주는 것으로 나타났다. 이는 비이온 계면활성제 중 LE-1017이 CR 입자표면에 흡착되어 생성되는 반발작용 효과 뿐만 아니라 입자주위에 흡착층이 둘러싸여 입체장애 안정화 효과가 다른 CR 에멀젼에 비해서 훨씬 크게 작용하기 때문에 입자의 응집을 방해하여 좀 더 안정한 상거동의 특성을 보이는 것으로 해석할 수 있다. 또한 높은 제타전위 값을 보이는 것은 높은 에너지 장벽을 갖게 되어 입자의 응집에 필요한 활성화 에너지가 큰 값을 갖기 때문에[15] 입자간의 근접이 어려워지므로 보다 안정한 상거동을 보이는 것으로 판단된다.

2. 입자크기 및 전단속도에 따른 점도

에멀젼의 불안정성[19]은 크림화, 응집, 합일과 밀접한 관계가 있다. 작은 입자 크기는 크림화 속도를 감소시키기 때문에 에멀젼의 안정화를 유도하게 된다. 그러나 수많은 입자간 충돌로 인해 입자간 응집이 발생되어 보다 큰 입자가 생성됨에 따라 침강속도가 커지고 상안정성은 감소하게 될 수도 있다. 즉, 입자-입자 사이의 충돌에 의해 응집이 일어나지 않는다고 가정할 경우 브라운 운동은 입자의 침강을 막아줄 것이다. 그러나 입자가 어느 정도 이상 크게 되면 브라운 운동에 의한 입자의 운동은 적어지고, 입자의 비중차에 의한 침강 또는 부유현상이 나타나게 되어 층분리가 일어난다. Figure 5는 계면활

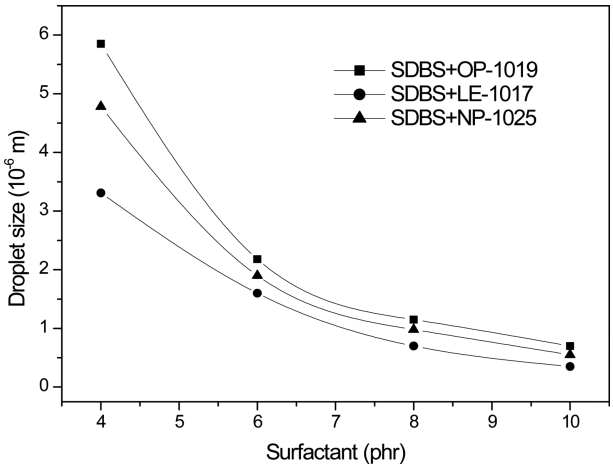

Figure 5. Effect of the amount of mixed surfactant on the droplet size of CR emulsion.

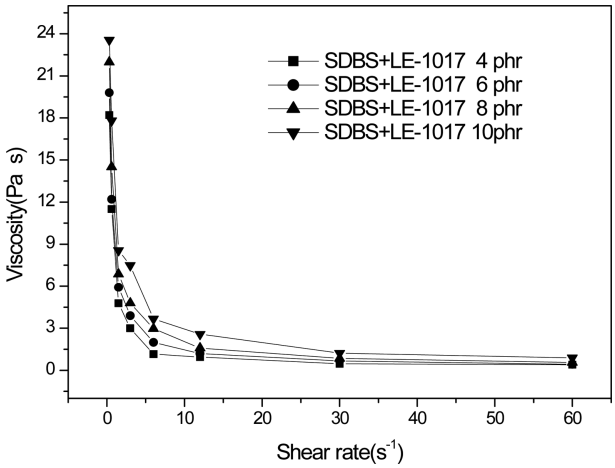

Figure 7. Effect of shear rate on the viscosity with the increase of the amount of SDBS and LE-1017 for CR emulsion.

성제의 양이 증가함에 따라 CR 에멀젼의 입자크기가 감소하는 현상을 나타내고 있다. 본 연구에서 사용한 음이온 계면활성제 SDBS와 비이온 계면활성제 LE-1017을 사용하여 CR을 유화시켰을 경우, 비이온 계면활성제 NP-1025, OP-1019를 사용했을 때보다 입자크기가 상대적으로 작은 에멀젼을 제조할 수 있었다. 한편 유화 안정성에 영향을 미치는 주요 요인 중의 하나인 점도가 큰 값을 갖게 되면 오일 부유에 의한 크림화 현상은 줄어들게 되고 유화입자의 운동도 감소하게 되어 입자간의 충돌 횟수도 적어져 에멀젼의 상거동은 안정화 된다. Figures 6, 7 그리고 8은 계면활성제의 양이 증가할수록 CR 에멀젼의 점도가 증가하는 현상을 나타내고 있다. 이는 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 마이셀 형성이 많아지게 됨으로써 마이셀 간 응집력이 증가하게 되어 점도가 증가하게 된 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서는 계면활성제의 양이 증가함에 따라 입자 크기가 감소하였고, 이에 따라 입자들 사이의 평균거리가 줄어들게 되어 입자 사이의 유체역학 상호작용이 증가[20]하여 점도가 증가한 것으로 해석할 수 있다.

한편, 액체 중에 미립자를 분산시키면 대부분의 경우, 콜로이드 화학적 인력에 의해 미립자들이 결합되어 응집체를 형성한다. 응집체가 형성되면, 입자가 독립된 운동성이 없어지고 그 내부에서 일부의 분산매가 부동화 현상이 발생하기 때문에 점도가 비약적으로 증대한다. 그러나 일반적으로 이와 같은 입자간 결합은 그렇게 강한 결합이 아니기 때문에 높은 전단속도로 쉽게 파괴되며, 낮은 전단속도에서는 다시 가역적으로 입자간 결합이 형성된다. 따라서 응집 분산계는 전단속도가 증대하면 점도가 감소하는 shear-thinning 거동[21]을 나타낸다. 입자가 응집되면 점도는 반드시 증대하고, 그 증가율은 낮은 전단속도일수록 크고, 넓은 전단속도 범위에서 shear-thinning 거동이 나타나는 것이 응집 분산계에 대해서 확인되어진 기본적인 성질이다. Figures 6, 7, 그리고 8에서 제시된 바와 같이 본 연구에서 제조한 CR 에멀젼은 전단속도가 증가함에 따라 점도가 감소하는 shear-thinning 거동을 나타내고

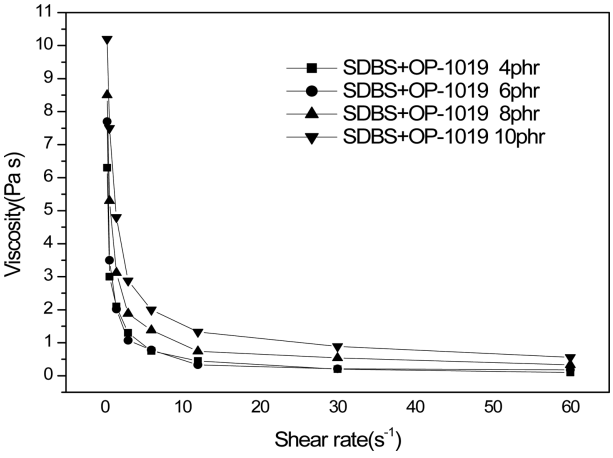

Figure 6. Effect of shear rate on the viscosity with the increase of the amount of SDBS and OP-1019 for CR emulsion.

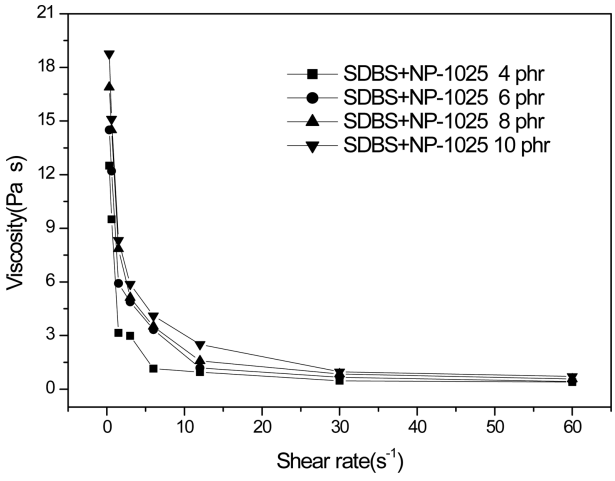

Figure 8. Effect of shear rate on the viscosity with the increase of the amount of SDBS and NP-1025 for CR emulsion.

있다. 이는 Barnes[22]의 실험 결과와 일치하는 것으로 본 연구에서 제조한 CR 에멀젼의 상거동이 안정하다는 것으로 해석할 수 있다.

3. 표면자유에너지 및 기계적 물성

고분자 재료에 관한 표면화학에는 각종의 극성과 비극성 액체를 이용한 접촉각 측정[23]으로부터 친수-소수 특성, 산-염기 상호작용, 전자주게-받게 인자, van der Waals 힘, 열역학적 파라미터 등의 평가가 이루어지고 있다. 표면장력, 표면 자유에너지, 접촉각에 관한 식에 대해 살펴보면, 1960년대 Fowkes는 극성 액체의 표면장력과 극성 고체의 표면 자유에너지에 대하여 다음과 같은 식을 제안[23]하였다.

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^i + \gamma^o + \gamma^h + \gamma^\pi + \cdots$$

여기에서, γ는 액체의 표면장력 또는 고체 표면 자유에너지, d는 분산성, i는 유도쌍극자-쌍극자, o는 쌍극자-쌍극자, h는 수소결합, π는 π결합을 나타낸다.

위 식을 다음과 같이 London 비극성 요소(위첨자: L)와 극성(specific or polar, SP) 요소로 나눌 수 있다.

$$\gamma_S = \gamma_S^L + \gamma_S^{SP}$$

여기에서 γ_S는 표면 자유에너지, γ_S^L는 London 인력에 대한 van der Waals 힘을 나타내며, γ_S^{SP}는 물리적 상호작용(Debye 및 Keesom 인력에 대한 van der Waals, 그리고 수소결합)의 모든 극성 요소를 나타낸다.

고체표면상에서 크게 다른 특성을 가진 두 가지 이상의 액체를 사용하여 얻은 접촉각을 Owens와 Wendt[24] 그리고 Wu[25]는 Fowkes의 개념을 도입하여 다음과 같은 식을 유도하였다.

$$\gamma_L = 2\sqrt{\gamma_L^L \gamma_S^L} + 2\sqrt{\gamma_L^{SP} \gamma_S^{SP}}$$

하첨자 L은 액체, S는 고체를 나타낸다.

두 가지 액체에 대하여 상기 식들을 연립하여 정리하면 구하고자 하는 CR 에멀젼의 표면 자유에너지인 γ_S^L과 γ_S^{SP}에 대한 식을 다음과 같이 얻을 수 있다.[26]

$$\gamma_S^L = \frac{1}{4}\left\{\frac{(1+\cos\theta_1)\gamma_{L1}\cdot(\gamma_{L2}^{SP})^{1/2} - (1+\cos\theta_2)\gamma_{L2}\cdot(\gamma_{L1}^{SP})^{1/2}}{(\gamma_{L1}^{L}\cdot\gamma_{L2}^{SP})^{1/2} - (\gamma_{L2}^{L}\cdot\gamma_{L1}^{SP})^{1/2}}\right\}^2$$

$$\gamma_S^{SP} = \frac{1}{4}\left\{\frac{(1+\cos\theta_2)\gamma_{L2}\cdot(\gamma_{L1}^{SP})^{1/2} - (1+\cos\theta_1)\gamma_{L1}\cdot(\gamma_{L2}^{L})^{1/2}}{(\gamma_{L1}^{L}\cdot\gamma_{L2}^{SP})^{1/2} - (\gamma_{L2}^{L}\cdot\gamma_{L1}^{SP})^{1/2}}\right\}^2$$

여기에서, θ는 접촉각을 나타낸다.

금속성 첨가제가 첨가된 CR 에멀젼의 기계적 물성을 해석하는데 중요한 역할을 하는 표면자유에너지는 접촉각 측정을 통하여 고찰하였다. Figures 9와 10은 CR 에멀젼에 각각 calcium hydroxide와 aluminium hydroxide를 0.0~1.2 phr 까지

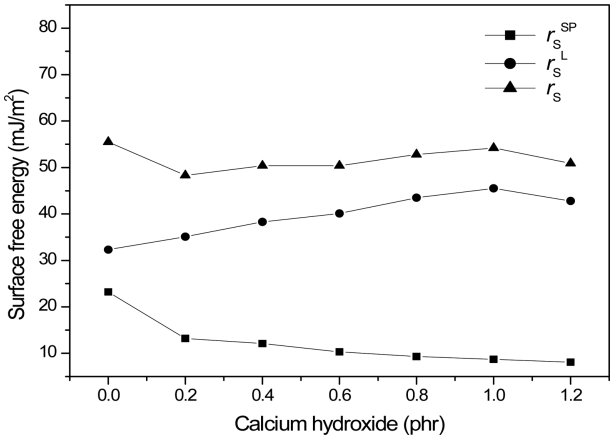

Figure 9. Effect of surface free energy with the increase of the amount of calcium hydroxide for CR emulsion.

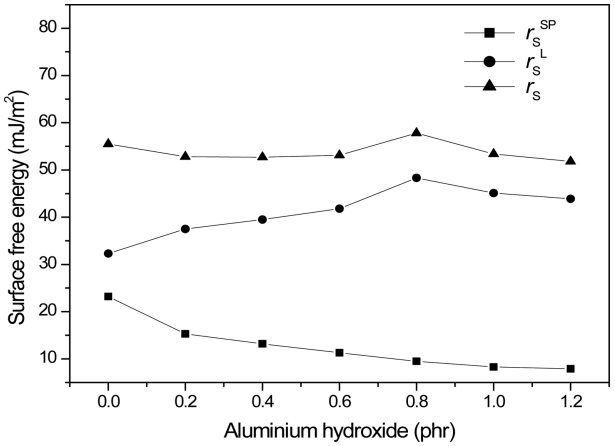

Figure 10. Effect of surface free energy with the increase of the amount of aluminium hydroxide for CR emulsion.

첨가하여 제조한 필름의 표면 자유에너지를 나타내고 있다. 제시된 것과 같이 calcium hydroxide와 aluminium hydroxide를 첨가함에 따라 γ_S가 증가하였고, γ_S의 증가에 따라 γ_S^L은 증가하지만 γ_S^{SP}은 감소함을 알 수 있다. 특히 aluminum hydroxide는 0.8 phr를 그리고 calcium hydroxide는 1.0 phr를 첨가하였을 경우가 런던 분산력에 해당하는 γ_S^L의 값이 가장 높게 나타났다. 이러한 결과는 CR 에멀젼에 calcium hydroxide와 aluminium hydroxide를 첨가할 때 극성 요소보다는 분자간 상호확산의 분산력에 의한 영향이 크게 작용하여 γ_S 값이 향상된 것으로 사료된다. 하지만 aluminum hydroxide가 0.8 phr 이상 그리고 calcium hydroxide는 1 phr 이상 첨가된 경우에는 CR 에멀젼 필름의 γ_S이 오히려 감소하였다. 이는 에멀젼 내의 과도한 사슬 엉킴 현상으로 분자간 상호확산이 오히려 방해 받음에 따라 런던 비극성 요소인 분산력에 해당되는 γ_S^L가 감소되고 이에 따라 γ_S도 감소된 것으로 판단된다. 또한 calcium hydroxide를 첨가하는 것보다는 aluminium hydroxide를 첨가하였을 경우가 더 높은 γ_S^L와 γ_S을 보인다.

이는 CR 에멀젼 내에 calcium hydroxide와 aluminium hydroxide가 첨가될 때 각각 Ca^{2+}와 Al^{3+}로 해리되게 되는데 이는 전하 값이 더 큰 Al^{3+}가 분산력 값에 더 많이 기여한 것으로 보인다.

4. 기계적 물성

Calcium hydroxide와 aluminium hydroxide 양에 따른 CR 에멀젼의 기계적 물성과의 관계, 그리고 상기에 제시된 표면자유에너지와의 관계를 알아보기 위하여 인장강도 및 인열강도를 측정하였다.

Figure 11은 calcium hydroxide와 aluminum hydroxide를 첨가하여 제조한 CR 에멀젼 필름의 인장강도 결과를 보여주고 있다. Calcium hydroxide의 양이 증가함에 따라 인장강도가 증가하였고, 특히 1.0 phr를 첨가한 경우 최대값을 보이지만, 그 이상 첨가할 경우에 인장강도는 감소하였다. 또한 aluminum hydroxide를 첨가한 CR 에멀젼도 이와 유사한 경향을 보이며, 0.8 phr를 첨가한 경우 최대 인장강도 값을 보이고 마찬가지로 그 이상 첨가 시에는 값이 오히려 감소됨을 확인 할 수 있었다. 이와 같은 인장강도의 경향성은 기계적 물성에 중요한 기여를 하는 표면 자유에너지의 결과[27]를 이용하여 해석할 수 있다.

이미 앞에서 살펴본 것과 같이 calcium hydroxide와 aluminium hydroxide가 첨가됨에 따라 표면 자유에너지인 γ_S가 증가하였고, 이에 따라 런던 비극성 요소인 γ_S^L도 같이 증가하였다. 이는 인장강도의 경향성과 유사한 것으로 특히, aluminum hydroxide 0.8 phr를 그리고 calcium hydroxide 1.0 phr를 첨가한 CR 에멀젼이 최대 표면 자유에너지 값을 갖는 것을 확인하였다. 이에 반해, 각각 0.8 phr와 1.0 phr 이상을 첨가 시에는 표면 자유에너지 값이 감소됨을 확인하였다. 즉, CR 에멀젼의 표면 자유에너지와 인장강도는 밀접한 관계가 성립함을 알 수 있다. 이를 통하여 표면 자유에너지의 런던 비극성 요소인 γ_S^L이 CR 에멀젼내에 분산되어 있는 Al^{3+} 그리고 Ca^{2+}의 상호확산에 해당하는 분산력이 인장강도에 영향을 미치는 주요 인자임을 확인할 수 있었다.

한편, 파괴 메커니즘에 의한 물리적 법칙은 파괴가 진행되는 동안 필요한 에너지를 기초로 하고 재료에서 균열성장은 균열 끝 부근에서 비가역적 과정으로 발생하게 되며, 이는 탄성 에너지로부터 보충해야 할 에너지 손실로 이어지게 된다. 이에 파괴가 진행되기 쉬운 탄성에너지는 다음과 같이 $G = -\left(\frac{\partial W}{\partial A}\right)_l$ 식에 의하여 나타낼 수 있으며, W는 시편에 저장된 총 탄성에너지이며 A는 파괴에 의하여 생성된 새로운 표면적이다. 시편의 길이 l이 고정되어 일을 하지 않는다는 것을 전제로 하여 G는 변형에너지 방출속도, 인열강도, 접착강도 또는 파괴강도 등으로 나타낼 수 있다. 이와 같은 에너지 크기는 표면성질 또는 계면에 의한 분산력, 결합력 그리고 균

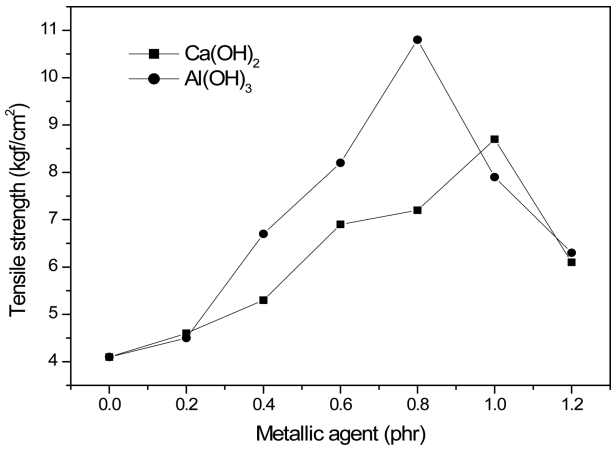

Figure 11. Effect of metallic agent on tensile strength of the CR emulsion.

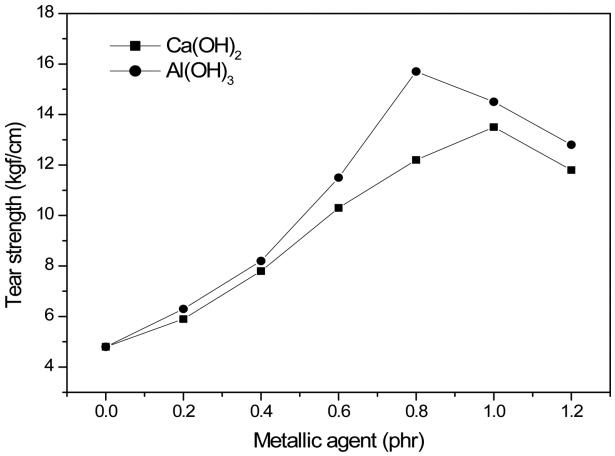

Figure 12. Effect of metallic agent on tear strength of the CR emulsion.

열성장 속도 등에 의하여 결정[28]된다고 알려져 있다. Figure 12는 calcium hydroxide와 aluminum hydroxide 양에 따른 인열강도를 나타내고 있으며, Figure 11에서 제시된 인장강도의 그래프와 유사한 경향성을 보임을 알 수 있다. 제시된 것처럼 calcium hydroxide와 aluminum hydroxide의 첨가에 따라 인열강도가 증가한다. 특히 각각 1.0 phr와 0.8 phr를 첨가하였을 때 가장 높은 인열강도 값을 보였다. 이는 이미 살펴본 것과 같이 calcium hydroxide 1.0 그리고 aluminum hydroxide는 0.8 phr를 첨가하였을 경우가 가장 높은 표면자유에너지 γ_S^L 값과 유사한 경향성을 보인다. 이와 같은 결과는 CR 에멀젼의 분자간 계면에서의 CR 에멀젼 필름의 표면 자유에너지와 인열강도는 밀접한 관계가 성립함을 알 수 있다. 즉 Ca^{2+}와 Al^{3+}로 인하여 2차 결합력인 분산력이 강화되어 보다 밀접한 분자사슬이 형성됨에 따라 응력이 충분히 전달되고 이에 인열강도가 최대값을 갖는다고 해석할 수 있다. 즉 기계적 물성인 인장강도와 더불어 인열강도는 표면 자유에너지의 런던 비극성 요소인 γ_S^L 값이 에멀젼내의 Ca^{2+} 그리고 Al^{3+}의 분산력과

같은 상호 물리적 결합[26]에 의해 영향을 미치는 인자임을 알 수 있었다.

Conclusion

본 연구에서는 CR을 비이온 계면활성제(OP-1019, LE-1017, NP-1025) 및 음이온 계면활성제(SDBS) 그리고 반전유화법으로 물에 균일하게 분산시켜 CR 에멀젼을 제조하여 흡착특성 및 제타전위 값과 전단속도에 따른 점도 변화에 따른 흐름현상을 통하여 상안정성을 규명한 결과 비이온 계면활성제 LE-1017과 음이온 계면활성제 SDBS를 사용하여 제조한 CR 에멀젼이 가장 안정한 상을 보였다. 또한 금속성 첨가제인 calcium hydroxide와 aluminum hydroxide는 CR 에멀젼의 인장강도 및 인열강도를 향상시켰으며, 표면 자유에너지와 인장강도 및 인열강도의 결과로부터 표면 자유에너지의 런던 비극성 요소인 분자사슬간 상호확산에 해당하는 분산력이 기계적 특성에 영향을 미치는 주요인자로서 작용함을 확인할 수 있었다. 즉, CR 에멀젼내에 Ca^{2+} 그리고 Al^{3+}로 인하여 인접한 사슬 입자간 엉킴(entanglement) 현상이 발생되어 2차 결합력이 강화되고 보다 밀접한 분자사슬이 형성됨에 따라 인장강도와 인열강도가 향상되었다는 결론을 얻을 수 있었다.

References

1. M. Morton, “Rubber Technology”, van Nostrand Reinhold, New York, 1973.
2. H. Y. Kim, N. H. Jeong, H. S. Kim, S. Y. Lee, and K. D. Nam, “Preparation and properties of D phase emulsion by silicone oil”, *J. Korea Ind. Eng. Chem.*, **10**, 809 (1999).
3. Y. Nakayama, “Polymer blend systems for water-borne paints”, *Progr. Org. Coat.*, **33**, 108 (1998).
4. R. Buscall, T. Corner, and J. F. Stageman, “Polymer Colloids”, edited by R. Buscall, Elsevier Science, New York, 1985.
5. T. Saito and R. Ruch, “Stabilization of colloidal dispersion by polymer adsorption”, edited by T. Saito and R. Ruch, Marcel Dekker, New York, 1982.
6. W. Treesuwan, M. Neves, K. Uemura, M. Nakajima, and I. Kobayashi, “Preparation characteristics of monodisperse oil-in-water emulsions by microchannel emulsification using different essential oils”, *Food Sci. and Technol.*, **84**, 617 (2017).
7. R. Zhang, J. Huo, Z. Peng, Q. Feng, J. Zhang, and J. Wang, “Emulsification properties of comb-shaped trimeric nonionic surfactant for high temperature drilling fluids based on water in oil”, *Colloids and Surf. A*, **520**, 855 (2017).
8. Q. Wang, C. Hu, A. Zoghbi, J. Huang, and Q. Xia, “Oil-in-oil-in-water pre-double emulsions stabilized by nonionic surfactants and silica particles: A new approach for topical application of rutin”, *Colloids and Surf. A*, **522**, 399 (2017).
9. M. C. Park and M. C. Lee, “The effects of polymeric emulsifier on the water-resistance and time-dependency of acrylic emulsion pressure sensitive adhesives”, *J. Korean Ind. and Eng. Chem.*, **15**, 48 (2004).
10. R. Qin, F. Li, M. Chen, and W. Jiang, “Preparation of chitosanethylenediaminemethodtetraacetate-enwrapped magnetic $CoFe_2O_4$ nanoparticles via zero-length emulsion crosslinking”, *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 27 (2009).
11. B. G. Bufkin and J. R. Grame, “Chelation As a means of developing crosslinking emulsions”, *J. Coat. Tech.*, **52**, 73 (1980).
12. A. Omari, “Kinetic gelation of the polyacrylamide-glyoxal system”, *Polymer*, **35**, 2148 (1994).
13. A. Omari, “Rheological study of the gelation kinetics of the scleroglucan-zirconium system”, *Polymer*, **36**, 815 (1995).
14. A. W. Adamson, “Physical Chemistry of Surfaces”, 5ed. by A. W. Adamson, John Wiley, New York, 1990.
15. D. H. Napper, “Polymeric stabilization of colloidal dispersions”, Academic Press, London, 1983.
16. S. J. Park and J. R. Lee, “Dispersive stabilization of liquid crystal-in-water with acrylamide copolymer/surfactant mixture: nematic curvilinear aligned phase composite Film”, *J. Colloid Interface Sci.*, **219**, 178 (1999).
17. G. Calderó, C. Fornaguera, L. Zadoina, and A. Dols-Perez, C. Solans, “Design of parenteral MNP-loaded PLGA nanoparticles by a low-energy emulsification approach as theragnostic platforms for intravenous or intratumoral administration”, *Colloids and Surf. B*, **160**, 535, (2017).
18. D. B. Genovese and J. E. Lozano, “The effect of hydrocolloids on the stability and viscosity of cloudy apple juices”, *Food Hydrocolloids*, **13**, 1 (2001).
19. E. J. Verwey and J. Overbeek, “Theory of the Stability of Lyotropic Colloids”, edited by E. J. Verwey and J. Overbeek, Elsevier, Amsterdam, 1948.
20. E. K. Lee, S. Y. Choi, and S. J. Park, “Stabilization of Chlorosulfonated Polyethylene (CSM) Rubber Emulsion with Surfactant Mixture”, *Elastomer*, **36**, 246 (2001).
21. B. P. Binks, “Modern Aspects of Emulsion Science”, edited by B. P. Binks, The Royal Society of Chemistry, London, 1998.
22. H. A. Barnes, “Rheology of emulsions-review”, *Colloids Surfaces A*, **91**, 89 (1994).
23. F. M. Fowkes, D. C. McCarthy, and M. A. Mostafa, “Contact angles and the equilibrium spreading pressures of liquids on hydrophobic solids”, *J. Colloid and Interface Sci.*, **78**, 200 (1980).
24. D. K. Owens and R. C. Wendt, “Estimation of the surface free

energy of polymers", *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969).
25. S. Wu, "Polymer Interface and Adhesion", edited by S. Wu, Marcel Dekker, New York, 1982.
26. S. J. Park, M. K. Seo, and H. B. Shim, "Effect of fiber shapes on physical characteristics of non-circular carbon fibers-reinforced composites", *Mater. Sci. and Eng. A*, **352**, 34 (2003).
27. S. J. Park and J. S. Kim, "Filler-elastomer interactions. 2. Cure behaviors and mechanical interfacial properties of carbon black/rubber composites", *Elastomer*, **35**, 122 (2000).
28. Z. Yao, Y. Y. Heng, S. L. Méndez, A. Pegoretti, M. Xia, J. Tang, and W. Wu, "Surface free energy and mechanical performance of LDPE/CBF composites containing toxic-metal free filler", *Int. J. of Adhes. and Adhes.*, **77**, 58 (2017).