

## 비수계 분산중합을 이용한 환경친화적 아크릴수지의 합성

오대근, 김정호\*

수원대학교 화학공학과  
445-743 경기도 화성시 봉담읍 와우리 산 2-2  
(2007년 8월 22일 접수; 2007년 9월 12일 채택)

### Polymerization of Environmentally Friendly Acrylic Resin by Non-Aqueous Dispersion

Dae Geun Oh, Jeong Ho Kim\*

Department of Chemical Engineering, University of Suwon  
San 2-2 Wau-ri, Bongdam-eup, Hwasung City, Kyunggi-do 445-743, Korea  
(Received for review August 22, 2007; Revision accepted September 12, 2007)

#### 요 약

본 연구에서는 비수계 분산중합(NAD)을 이용하여 0.1  $\mu\text{m}$ 에서 1  $\mu\text{m}$  크기의 입자를 가지는 환경친화적인 아크릴 수지를 제조하였다. 1 단계에서 안정제를 제조한 후 2 단계에서 안정제에 아크릴 단량체를 투입하여 NAD수지를 제조하였다. 적정 점도의 NAD수지를 합성하려면 안정제도 1000 cP 이상의 점도를 가진 것을 사용하여야 하는 것으로 나타났고 이를 위해서는 안정제 중합 시 단량체와 개시제를 단계적으로 투입하는 것이 필요한 것으로 관찰되었다. 또한 NAD수지 중합시 안정제의 양은 적정량을 투입하는 것이 필요하고 적정량 이상에서는 더 이상 NAD수지의 점도가 증가하지 않는 것으로 나타났다. 중합 단량체의 조성 선택 시에도 용해도 상수 차이 등의 요인으로 입도분포가 두 가지로 나올 수 있으므로 이를 고려하여 단량체를 투입하여야 하는 것으로 관찰되었다.

**주제어** : 비수계분산, 분산중합, 아크릴 수지

**Abstract** – Environmentally-friendly acrylic resin particles having the diameter between 0.1 and 1  $\mu\text{m}$  were prepared using non-aqueous dispersion (NAD) polymerization technique. The first step is to prepare the stabilizer and the next step is the NAD polymerization by dropping an acrylic monomer to stabilizer dispersed in organic media. To obtain a NAD resin with proper level of viscosity, it turned out that stabilizers having sufficient viscosity such as 1000 cP need to be used, for which the stepwise feeding of monomer and initiator was necessary. It was necessary to put proper amount of stabilizer, but no more increase in viscosity was observed when more than that amount of stabilizer was added. Choice of proper monomers considering solubility parameter was essential to avoid the bimodal particle size distribution in the NAD resin product.

**Key words** : Non-aqueous dispersion, NAD, Dispersion polymerization, Acrylic resin

#### 1. 서 론

건축용 페인트나 산업용 도장 공정에 사용되는 도료의 base수 지로는 아크릴 수지, 에폭시 수지, 우레탄 수지 등이 있다. 이중에

서도 아크릴 수지가 무색투명성, 염료·안료에 의한 착색 용이성, 우수한 내약품성, 내후성, 내유성으로 인하여 도료의 base수지의 대부분을 차지한다[1,2].

아크릴 모노머로부터의 아크릴 수지의 중합은 피상(bulk), 현

\* To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jhkim@suwon.ac.kr

탁(suspension), 유화(emulsion), 분산(dispersion), 및 용액(solution) 중합중의 어떤 중합 공정으로도 가능하다. 다만 도료 용으로 사용하기 위해서는 이 중에서 용액중합, 유화중합, 분산중합 등이 가장 유용하다. 중합에 사용되는 유기용제는 아직까지도 benzene, toluene, xylene등을 포함하는 방향족 계열의 용제가 주를 이루고 있다.

하지만 최근에 대기오염, 환경위생, 저장 시 열적 안정성에 대한 이유로 사용이 제한적인 것이 사실이다. 이런 규제에 대응하는 환경친화적인 도료의 제조방법 중에서 최근에 주목 받는 방법 중 하나가 분산중합에 의한 고분자의 제조이다[5]. 분산중합은 수계(aqueous) 또는 비수계(non-aqueous)로 분류 될 수 있다. 이 중에서 수계는 실용적인 장점들을 가지고 있다. 낮은 화재 위험성, 무독성, 그리고 물을 이용하므로 장치의 사용 등에서의 가격 경쟁력이 그것이라 할 수 있다. 하지만 동시에 수계는 실제 공정에서는 도막 형성에 있어서 단점을 가지고 있다. 물은 유기용매의 잠열(<math>400 \text{ kJ/kg}</math>) 보다 몇 배 이상 큰 <math>2,300 \text{ kJ/kg}</math>의 증발잠열을 가지고 있어서 도막 형성시에 용매의 증발에 더 많은 열을 필요로 한다. 또한 주변 환경에 따라서 수계도료에서 물의 증발은 상대 습도와 같은 변수에 영향을 받아서 제어하기가 어렵다. 실제적으로 이런 단점들은 수계의 증발 정도를 조절하는 수용성의 희석제를 첨가하는 방법으로 개선 할 수 있지만 독성의 증가로 사용이 제한적이다. 또한 다양한 유기용매와 비교해 보았을 때 물의 어는점이 높기 때문에 추운 날씨에서의 사용이 제한적이다[3-5].

그러므로 이런 수계의 단점들에 비추어서 비수계 분산중합은 수계의 단점을 보완하고 용액중합의 독성 등에 대응할 수 있는 방법이 된다. 다만 비수계의 경우 용매는 환경친화적이 되도록 가능한 한 방향족 용매의 사용을 최소화하고 지방족용매를 이용하는 방향으로 기술개발이 진행되고 있다[6-15].

비수계 분산(NAD) 중합은 단량체가 용매에 녹는다는 점에서는 용액중합과 유사하나 이후 고분자 생성 시 상분리가 일어나서 안정제(stabilizer)로 작용하는 그래프트 고분자 등에 의해 분산상을 형성하면서 중합이 진행된다는 점에서는 유화중합등과 유사하다.

본 연구에서는 비 수계 용매에 아크릴 고분자를 분산중합으로 합성할 경우 여러가지 변수들이 제조된 NAD수지의 물성에 주는 영향에 대해 연구하여 최적 물성을 갖는 NAD수지를 제조하는 것을 목표로 하여 실험을 수행하였다. VOCs문제에 대응하기 위하여 방향족 유기용매의 양을 최대한으로 줄이고, 지방족 용매의 비율을 늘린 혼합용매를 사용하였다. 우선 1단계로 분산안정제를 제조하고 여기에 단량체를 투입하여 적정량의 고품분을 가지는 아크릴 수지를 합성하도록 하였다. 합성시의 아크릴 수지의 최적 합성조건을 찾고 안정제의 함량, 개시제의 농도, 반응 시간 등의 변수가 합성된 NAD수지의 점도와 입자 크기 등에 주는 영향에 대해서 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

본 연구에서는 단량체로서 styrene (SM : Showa Chemical),

iso-butyl methacrylate (Iso-BMA : Wako Chemical), butyl methacrylate (BMA : Junsei Chemical), methyl methacrylate (MMA : Acros Chemical), ethyl-acrylate (EAM : Junsei), 2-hydroxyethyl methacrylate(2-HEMA : Junsei), 2-ethylhexylacrylate (2-EHA : Junsei), acrylic acid (AA : Junsei) 등을 정제 없이 사용하였다. 개시제로는 benzoyl peroxide (BPO : Acros) 를 사용하였고 용매로는 지방족 용매로 Mineral Spirit (한국석유), 방향족 용매로는 Kocosol (SK Corporation)을 혼합하여 사용하였다.

### 2.2. 안정제(stabilizer)의 제조

NAD수지는 중합된 수지가 주로 지방족 탄화수소 용매 중에 안정제로 작용하는 수지에 의해 분산되어 있는 형태이다. 따라서 안정제로 사용되는 수지의 중합이 일차적으로 중요하게 된다. 이 안정제는 용매에 녹지 않는 아크릴 수지와 용매의 계면에 위치하면서 입체반발작용(steric repulsion)에 의해 분산상의 안정화를 이루게 된다. 따라서 안정제로 이용되는 수지는 한쪽은 아크릴수지와 친화성이 있으면서 다른 쪽은 용매와 친화성이 있도록 만들어져야 한다[6,7]. 본 연구에서는 BMA, iso-BMA, 2-EHA, SM, AA를 15:35:20:30:2의 비율로 혼합한 단량체에 개시제 BPO를 사용하여 <math>100^{\circ}\text{C}</math>에서 mineral spirit와 kococol을 80:20으로 혼합한 용매를 사용하여 제조하였다. 실험 장치로는 응축기, 적하용 패널이 장착된 4구 플라스크를 이용하였다. 혼합 단량체를 용매와 함께 투입한 후 <math>100^{\circ}\text{C}</math>로 온도를 올리고 여기에 개시제를 투입하여 중합을 진행하였다. 이때 교반기의 교반 속도는 <math>100 \text{ rpm}</math>으로 하였다. 산화를 방지하기 위하여 질소기류 하에서 실험하였고, 단량체는 균일한 반응을 위하여 일정 시간 동안 일정한 양을 적하하였다.

### 2.3. 안정제로부터의 NAD수지의 합성

안정제가 만들어지면 이를 이용하여 안정제 제조 시와 같은 혼합용매 중에서 단량체와 함께 NAD 수지를 합성하게 된다. 안정제와 단량체 혼합물을 이용하여 안정제 합성 시와 유사한 중합 반응기에서 개시제와 함께 <math>100^{\circ}\text{C}</math>에서 <math>100 \text{ rpm}</math>으로 교반하면서 중합시켜 NAD 수지를 제조 하였다. 단량체는 HEMA, MMA, EAM, SM을 15:24:45:16의 비율로 혼합하여 투입하였다. 이때도 안정제 제조 시와 마찬가지로 질소기류 하에서 혼합용매를 사용하였으며 역시 필요시 중간 중간 단량체와 개시제를 일정시간에 걸쳐 적하 하였다.

### 2.4. 산가(Acidity)의 측정

산가의 측정을 통해 시료 중에 포함된 유리산 (free acid)의 양을 알 수 있다. NAD 수지의 산가를 측정하기 위해 0.1N Alcohol성 KOH, 페놀프탈레인 지시약(P.P지시약), 중성용제(toluene + isopropyl alcohol + 증류수)등을 이용한다. 삼각플라스크에 추정 산가에 대응하여 정칭한 시료에 중성용제 20 ml를 가해서 녹인 후 P.P지시약과 0.1 N Alcohol성 KOH을 이용하여 적정을 하는데 무색에서 미홍색이 30초간 지연될 때를 종점으로 하여 측정하였다.

2.5. 점도 측정

점도는 25°C의 항온수조에 시료를 30분간 유지시킨 후 Brookfield Programmable Digital Viscometer DV-II+pro의 spindle 2,3을 이용하여서 측정하였다.

2.6. 입도 분석

본 연구에서 제조한 수지의 입도분포 측정은 Mastersizer Microplus (Malvern Instrument Ltd.)를 이용하여 샘플 분산기의 교반장치의 교반속도를 2500 rpm으로 하고 상온에서 측정하였다. 분산매로는 mineral spirit과 kocosol을 혼합한 용매를 사용하였다.

2.7. FTIR 분석

본 연구에서 사용한 단량체와 합성된 수지에 대하여 FTIR-4200 (Jasco)를 이용하여 4 cm<sup>-1</sup>의 분해능으로 FT-IR 스펙트럼을 측정하여 분석하였다.

3. 결과 및 검토

3.1. 안정제 합성결과

3.1.1. 개시제 및 단량체의 단계적 투입실험

안정제(stabilizer)는 NAD제조시의 물성에 큰 영향을 준다. 보다 안정적인 NAD수지의 제조를 위해서 우선 안정제의 제조가 우선시 된다. Table 1에 안정제의 중합조건 및 결과로 합성된 안정제의 점도를 나타내었다.

안정제 sb-1의 경우 모든 개시제와 단량체를 반응시작 시 투입한 경우 인데 13시간 반응 후에도 점도가 190 cP로 매우 낮게 나왔다. 이 중합반응의 시간에 따른 전환율 변화를 Figure 1에 나타내었는데 초기에 반응속도가 빠르고 중반이후 속도가 줄어드는 형태로 일반적인 자유라디칼 중합의 모습이었다. 13시간 후의 전환율은 71 %정도로 높지 않았는데 이는 개시제가 초기에 일시에 투입되었고 또한 용매로의 사슬전

달 현상 등 용액 중합에서의 여러 가지 요인 때문인 것으로 생각되었다. 안정제로 사용되려면 분자량이 어느 정도 이상으로 높아져야 효율적이므로 Table 1의 sb-2와 같이 개시제와 단량체를 단계적으로 투입하는 실험을 진행하였다. 이 경우 전체 반응시간이 10.5 시간으로 sb-1의 13 시간보다 작았는데 점도는 954 cP로 조금 상승 하였다. 즉 단계적인 단량체와 개시제의 투입이 분자량 상승에 도움이 되는 것을 보여주고 있는 것으로 나타났다.

sb-2는 Figure 2에서 보인 바와 같이 단계적인 단량체의 투입이 끝난 2.5 시간 이후 전환율이 급격히 증가하는 것이 관찰되었다. 10.5 시간 후의 전환율은 74 %로 sb-1보다 높았고 특히 분자량이 더 커진 것으로 보여졌다. 이는 초기에 소량의 개시제로 라디칼을 생성한 후 계속 단량체를 투입함으로써 성장 수지의 숫자를 적게하여 분자량을 높인 것으로 판단된다. sb-3은 3, 4 단계에서의 단량체 투입시간을 2 시간씩 증가시킨 것으로 이에 의해 10.5 시간 후 점도가 1500 cP로 조금 더

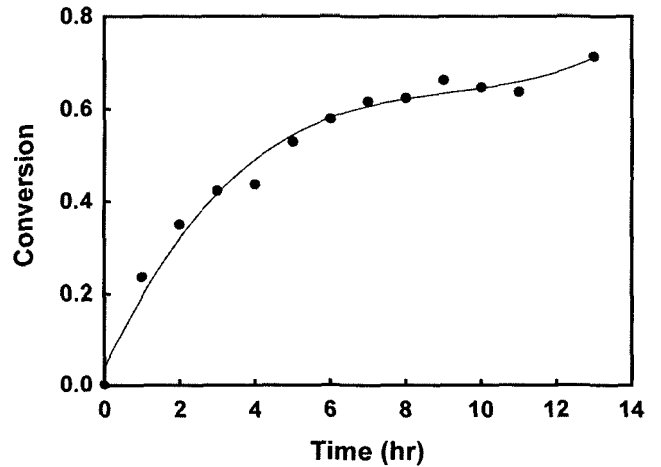


Figure 1. Conversion as a function of reaction time (sb-1).

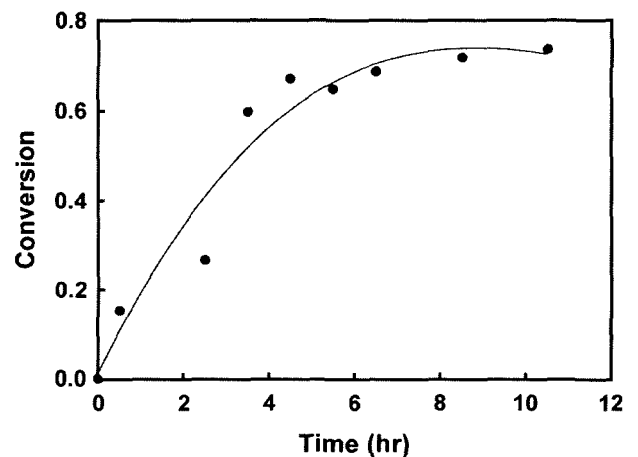


Figure 2. Conversion as a function of reaction time (sb-2).

Table 1. Polymerization condition for stabilizers and the viscosities of synthesized stabilizers

		sb-1	sb-2	sb-3	sb-4	sb-5	sb-6
Initiator	BPO (g)	2nd	0.3	0.3	0.3	0.45	0.15
		3rd	1.0	1.0	1.0	1.5	0.53
		4th	1.0	1.0	1.0	1.5	0.53
		5th	-	-	0.5	-	-
Reaction time (hr)	1st	Heating					
	2nd	13	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2
	3rd	2	4	3	2	3	
	4th	3	5	4	3	4	
	5th	5	1	5	5	3	
Stabilizer viscosity (cP)		190	954	1,500	6,250	550	1,660

증가 하는 것으로 나타났다.

sb-3은 Figure 3에서 볼 수 있듯이 단량체 투입 중에 분자량이 계속 증가하고 있고 10.5 시간 후 전환율도 89 %로 매우 높게 나타났다. sb-4는 단량체의 3, 4 단계에서의 투입시간을 sb-2에 비해 1시간만 증가시키고 중합시작 후 9.5 시간 때에 개시제를 소량 첨가한 후 12.5 시간 중합한 결과이다. 점도가 6,250 cP까지 크게 증가하였고 전환율도 95 %로 나타나서 효과적으로 중합이 진행된 것으로 판단되었다.

### 3.1.2. 개시제 양의 변화 실험

일반적으로 라디칼 중합에서는 개시제의 투입량이 감소하면 생성되는 라디칼이 감소하므로 분자량이 증가하는 것으로 알려져 있으므로 안정제 sb-6에서는 개시제의 양을 앞의 경우의 1/2를 투입하고 합성하여 보았다. 결과로 합성된 안정제의 점도는 1660 cP로 sb-2와 비교하여 약 1.5배 이상으로 증가한 것으로 나타났다.

Sb-5는 개시제를 증가시킨 경우인데 점도는 550 cP로 약간

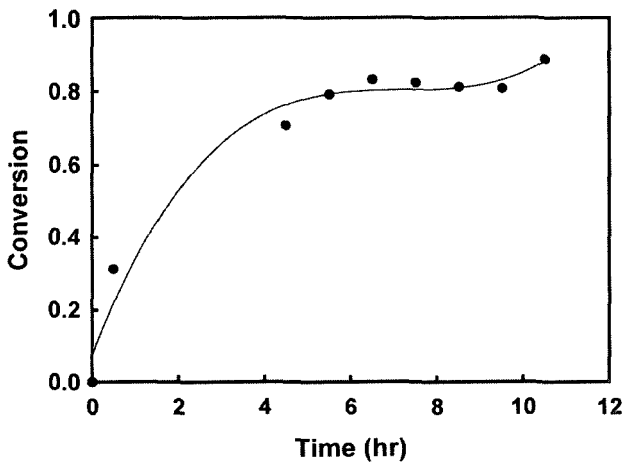


Figure 3. Conversion as a function of reaction time (sb-3).

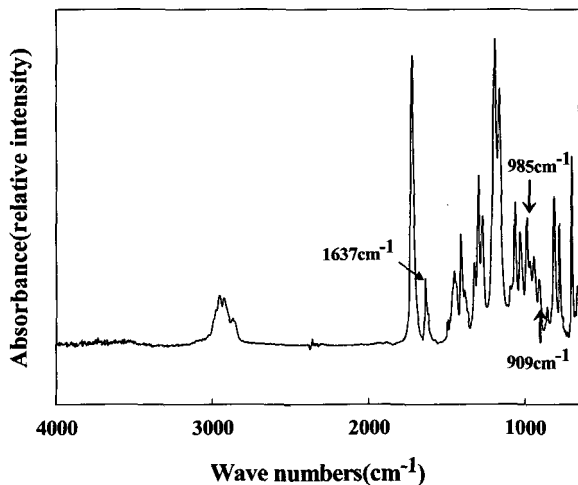


Figure 4. FTIR spectra of monomer mixture for Nb-3 resin.

감소하였다. 이 경우도 역시 개시제의 증가가 라디칼의 생성을 증가시켜서 분자량이 감소한 것으로 보여졌다.

## 3.2. 안정제로부터 NAD수지의 합성

### 3.2.1. 안정제 종류변화 실험

앞에서 합성된 안정제의 종류를 변화시키며 투입하여 NAD 수지를 합성하는 실험을 수행하였다. 안정제를 포함한 단량체 혼합물과 중합후의 NAD수지의 FTIR 스펙트럼을 각각 Figure 4와 5에 나타내었다. Figure 4의 단량체 스펙트럼에서 보면 아크릴 단량체의 이중결합으로부터 1637, 985, 909 cm<sup>-1</sup>의 위치에 피크가 나타나고 있다[16]. 그러나 Figure 5의 수지의 스펙트럼에는 이들 피크가 전혀 나타나고 있지 않아서 중합이 충분히 진행된 것을 확인할 수 있었다.

중합결과로 점도가 190 cP인 안정제 sb-1을 이용하여 합성한 NAD 수지인 Nb-1은 Table 2에 나타난 바와 같이 점도가 350 cP로 나왔고 점도가 1500 cP인 안정제 sb-3을 이용한 Nb-2는 점도가 1290 cP로 나타났다. 안정제 중 가장 높은 점도인 6250 cP를 가진 sb-2를 이용하여 합성한 경우인 Nb-3은 점도가 8250 cP로 나타나서 안정제의 점도가 최종 합성되는 NAD의 점도에 매우 큰 영향을 주는 것을 알 수 있었다 (Figure 6).

이는 점도가 낮은 안정제인 sb-1은 안정제로서의 역할을 잘못하여 이를 이용한 Nb-1 수지 입자크기가 Table 2와 같이 1.24 μm로 크게 나타난 것으로 보인다. 반면 sb-3을 사용한 Nb-3은 입자크기가 0.4 μm으로 작아졌는데 이는 Figure 7의 입도분포에서 볼 수 있듯이 많은 수의 입자가 생성되었기 때문으로 판단된다. 또한 NAD수지 합성 시 수지 입자를 둘러싼 안정제가 용매와의 친화성이 좋으므로 이 안정제가 분자량이 클 경우 용매 속으로 넓게 퍼져서 전체적인 점도를 올릴 수 있는 것도 또 다른 요인으로 판단되었다.

산가 측정 결과는 저점도 안정제인 sb-1을 사용한 Nb-1 수지의 경우 3.9로 나타났고 다른 경우는 4이상으로 나타났다. 저점도 sb-1의 경우 분자량이 낮아서 입체 장애 효과 등이 상대적으

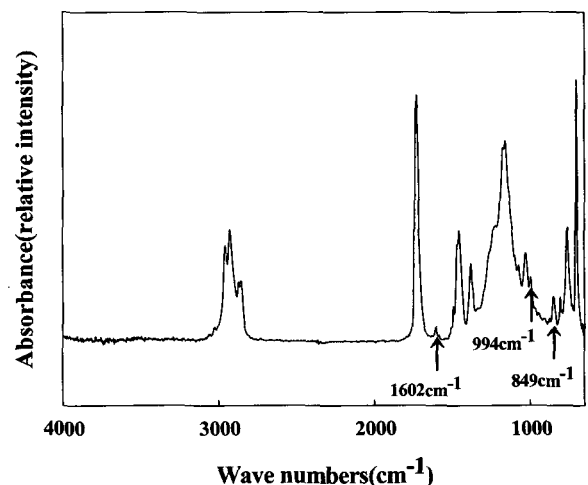


Figure 5. FTIR spectra of Nb-3 NAD resin.

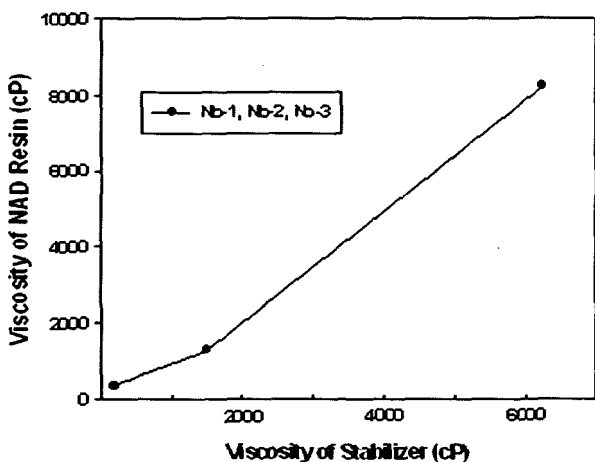
**Table 2. Synthesis result of NAD resin as a function of types and amount of stabilizer**

		Nb-1	Nb-2	Nb-3	Nb-4	Nb-5	
Stabilizer	Type	sb-1	sb-3	sb-4	sb-3	sb-3	
	Amount (wt %)	20	20	20	10	30	
	Viscosity (cP)	190	1500	6250	1500	1500	
Initiator	BPO (g)	2nd	3.85	3.85	3.85	3.85	3.85
		4th	3.30	3.30	3.30	3.30	3.30
Reaction time (hr)	1st	Heating					
	2nd	2	2	2	2	2	
	3rd	1/2	1/2	1/2	1/2	1/2	
	4th	3	3	3	3	3	
Properties	Solid content (%)	66	58	65	62	60	
	Viscosity (cP)	350	1290	8250	150	1180	
	Acid value	3.9	4.6	4.15	4.15	4.6	
	Average particle size (μm)	1.24	0.43	0.4	0.78	0.43	

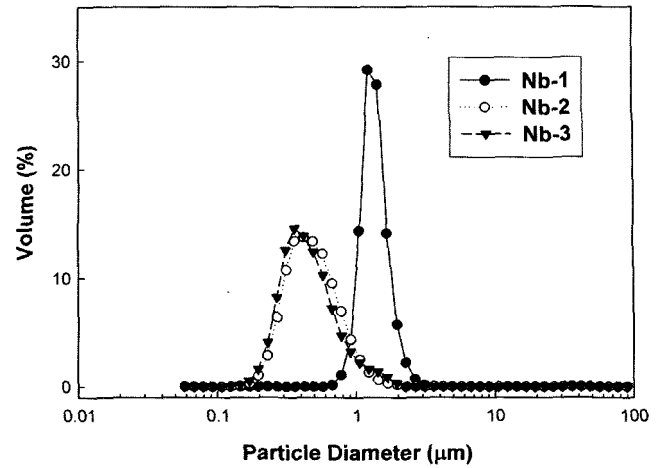
로 적으므로 NAD 합성 시 투입된 단량체와의 반응이 보다 많이 일어났기 때문에 보여진다. Nb-4는 Nb-2와 비교하여 투입된 안정제가 적으므로 상대적으로 산가가 낮게 나타났다.

3.2.2. 안정제 양의 변화 실험

Nb-2의 경우에는 sb-3 안정제의 양을 전체의 20%를 넣어서 중합하였는데 이를 10%로 줄여서 중합한 경우가 Nb-4이고 안정제를 30%로 증가시킨 경우가 Nb-5이다. 안정제를 10%로 줄인 Nb-4의 경우 NAD 수지의 최종점도가 150 cP로 급격히 저하되었고 30%로 늘인 Nb-5는 1180 cP로 20%때의



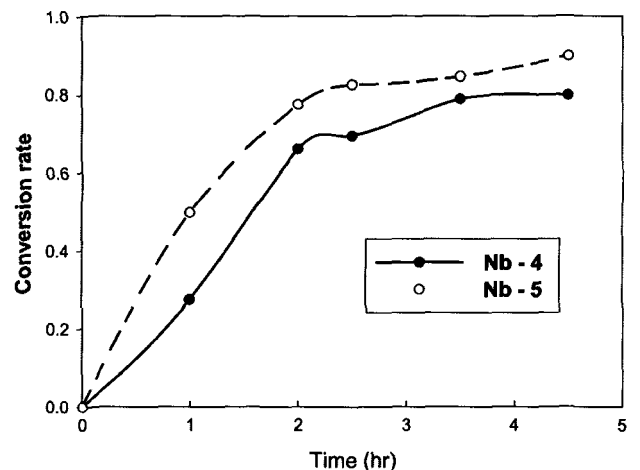
**Figure 6. Viscosity of NAD resin as a function of stabilizer viscosity.**



**Figure 7. Particle size distribution as a function of stabilizer viscosity.**

Nb-2의 1290 cP와 거의 유사하였다. 따라서 안정제가 20%정도 첨가되어야 점도가 유지되고 그 이하에서는 점도가 저하되는데 이는 안정제가 충분치 않을 경우 입자의 크기가 커져서 용매와 입자의 접촉 면적이 작아지고 또한 안정제 자체의 점도 기여도도 낮아지기 때문으로 판단되었다. 안정제가 10% 들어간 Nb-4의 입자크기는 0.78 μm으로 30%가 들어간 Nb-5의 0.43 μm보다 큰 것으로 측정되었다. 20%들어간 Nb-3의 0.4 μm와 Nb-5의 입자크기는 거의 같은 것으로 보아서 안정제가 일정량 이상 투입될 경우 입자크기는 일정하게 되는 것을 알 수 있었다.

또한 Nb-4와 Nb-5의 시간에 따른 전환율을 비교한 것을 Figure 8에 나타내었는데 안정제가 많이 들어간 Nb-5의 경우가 같은 시간에서의 전환율이 Nb-4보다 높았다. 이는 안정제가 충분할 경우 입자 크기가 작아져서 입자 갯수와 입자 표면적이 커져서 단량체가 쉽게 입자로 이동하여 입자 내에서 중합이 이루어졌기 때문으로 판단된다.



**Figure 8. Conversion as a function of reaction time.**

**Table 3. Synthesis result of NAD resin for various monomer composition**

		Nb-5	Nb-6	Nb-7	
Stabilizer	Type	sb-3	sb-3	sb-3	
	Amount (wt %)	30	20	20	
	Viscosity (cP)	1500	1500	1500	
Monomer (wt%)	HEMA	14.4	-	14.4	
	MMA	24.1	24	24.1	
	EAM	44.6	59	22.3	
	n-BMA	-	-	22.3	
	SM	16.9	17	16.9	
Initiator	BPO (g)	2nd	3.85	3.85	3.85
		4th	3.30	3.30	3.30
Reaction time (hr)	1st	Heating			
	2nd	2	2	2	
	3rd	1/2	1/2	1/2	
	4th	3	3	3	
Properties	Solid content (%)	60	59	58	
	Viscosity (cP)	1180	2500	784	
	Acid value	4.6	4.26	4.37	
	Average particle size (um)	0.43	0.43/8.26	1.04	
			bimodal		

3.2.3. 단량체 종류의 영향

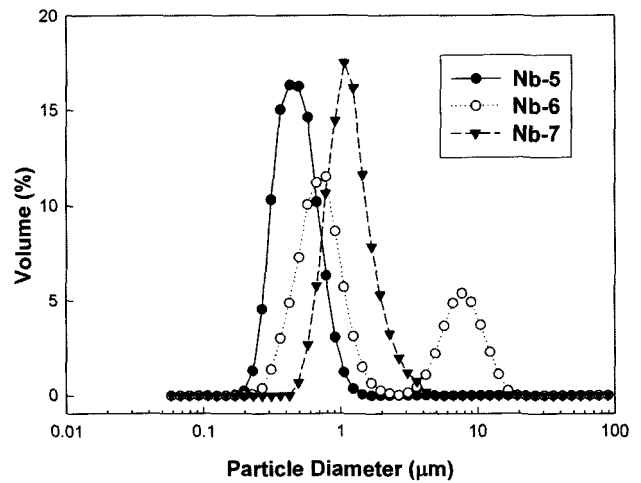
NAD수지 합성 시 첨가되는 단량체의 일부를 변경하는 실험을 수행 하였다. 그 결과를 Table 3에 나타내었는데 Nb-6은 투입되던 HEMA를 모두 EAM으로 변경하여 투입한 후 안정제 sb-3을 이용하여 중합한 실험인데 최종 NAD수지의 점도가 2500 cP로 증가되었다. 두가지 이상의 물질이 혼합될 경우 용해도상수인  $\delta$ 를 이용하여 일차적으로 두 물질의 상용화 여부를 판단할 수 있다[17]. 즉 두 물질의  $\delta$ 가 유사할 경우 서로 상용화될 가능성이 높은 것으로 판단할 수 있는데 본 실험의 경우 사용된 단량체들로부터 중합될 수 있는 수지들의  $\delta$  값들을 Table 4에 나타내었다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 EAM의  $\delta$ 가 HEMA보다 낮아서 안정제와의 결합이 증대될 가능성이 있다. 또한 HEMA의 반응성비로 볼 때 중합시 공중합체의 일부 부분에서는 다른 단량체들과 랜덤공중합이 아닌 블록공중합에 가까운 중합이 일어날 가능성도 있는데 HEMA가 적어지면 이러한 현상이 작아지는 효과도 있을 수 있는 것으로 보인다. 이러한 현상들이 합성된 수지의 점도를 증가시키는 요인으로 작용할 수 있는 것으로 생각된다.

또한 입자의 크기도 Figure 9에 보인바와 같이 0.43  $\mu$ m와 8.26  $\mu$ m의 두 가지로 bimodal 입자가 생성되었다. HEMA는 안정제에 존재하는 acid기와 그래프트 반응을 일으켜서 생성되는 NAD 수지가 보다 안정화될 수 있도록 기여하는데 HEMA가 존재하지 않을 경우 이러한 기구에 의한 안정화가

**Table 4. Solubility parameters of polymers made from various monomers**

Monomers	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$	$\delta$
n-BMA	17.2	3.8	8.8	19.7
iso-BMA	16.8	4.3	9.3	19.7
SM	20.6	1.3	0	20.6
EA	17.3	5.9	11	21.3
MMA	17.5	6.0	11	21.5
HEMA	16.1	6.4	16.6	24.0
AA	20.2	9.6	15.1	27.0

$\delta_d$  : Dispersion parameter  
 $\delta_p$  : Polar parameter  
 $\delta_h$  : Hydrogen bonding parameter



**Figure 9. Particle size distribution for various monomer composition.**

적어져서 일부 중합수지가 자체적으로 회합하여 일어난 결과로 보여진다. Nb-7은 EAM의 일부를 n-BMA로 대체한 후 중합을 진행한 경우로 NAD수지의 점도는 784 cP로 낮아졌다. 이는 n-BMA는 안정제와의 친화성이 커서 안정제 표면에 흡착되어 따로 중합이 진행될 가능성이 커서 공중합체 형성에 기여하지 못했기 때문인 것으로 판단되었다.

4. 결 론

지방족을 주성분으로 하는 용매와 안정제를 이용한 NAD수지의 분산중합 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) NAD수지가 적당히 높은 점도를 갖도록 하려면 안정제도 충분히 높은 점도를 가진 것을 사용하여야 한다.
- 2) 이를 위해서는 안정제 중합 시 단량체와 개시제를 단계적으로 투입하는 것이 안정제의 적절한 분자량 증가 및 점도 상승을 일으킬 수 있다.
- 3) NAD수지 제조 시 중합반응 시간의 영향은 안정제 중합 시와 유사하나 분산중합에 의해 합성이 진행되므로 안정제

투입량과 적절한 교반속도가 중요한 요인이 된다.

- 4) 안정제의 양은 적정량을 투입하는 것이 필요한데 적정량 이상에서는 더 이상 NAD수지의 점도가 증가하지 않는다.
- 5) 단량체의 조성 선택 시 용해도 상수 차이 등의 요인으로 입도분포가 두 가지로 나올 수 있으므로 용해도 상수를 고려하여 단량체를 투입하여야 한다.

### 참고문헌

1. Kim, S.-M., and Hwang, T.-S., "Synthesis and Physical Properties of Polycaprolactone Based Polyurethanes Using Aliphatic or Aromatic Diisocyanates," *Polymer(Korea)*, **29**, 253 (2005).
2. Kim, Y.-K., and Park, H.-S., "A Study on the Synthesis of the Acetated Poly(alkyl methacrylate-co-2-diethylaminoethyl methacrylate)," *Polymer(Korea)*, **17**(1), 49 (1993).
3. Harris, H. V., and Holder, S. J., "Octadecyl Acrylate Based Block and Random Copolymers Prepared by ATRP as Comb-like Stabilizers for Colloidal Micro-particle One-step Synthesis in Organic Solvents," *Polymer*, **47**(16, 26), 5701-5706 (2006).
4. Thomas, S., Magnus, W., and Mikael, R., "Dispersion Coating with Carboxylated and Cross-linked Styrene-butadiene Latices. 1. Effect of Some Polymer Characteristics on Film Properties," *Progr. Org. Coat.*, **51**, 220-227 (2004).
5. Mamiya, T., Katsurahara, T., and Oshikubo, H., "Film Properties of Silicone Modified Non-aqueous Acrylic Polymer Dispersion," *Progr. Org. Coat.*, **45**, 219-224 (2002).
6. Srinivasan, S. A., Hedrick, J. L., McKean, D. R., Miller, R. D. and Hilbom, J. G., "Preparation of Thermally Labile PMMA Particles by Combined Non-aqueous Dispersion Polymerization and Chain Transfer," *Polymer*, **39**(6-7), 1497-1501 (1998).
7. Hu, R., Dimonie, V. L., Sudol, E. D., and EL-Aasser, M. S., "Monodisperse Poly(butadiene/styrene) Particles by Dispersion Polymerization," *J. Appl. Poly. Sci.*, **55**, 1411-1415 (1995).
8. Christopher, A., Ober, K., and Hair, M., "The Effect of Temperature and Initiator Level on the Dispersion Polymerization of Polystyrene," *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **25**, 1395 (1987).
9. Tseng, C. M, Lu, Y. Y., and EL-Aasser, M. S. and Vanderhoff, J. W., "Uniform Polymer Particles by Dispersion Polymerization in Alcohol," *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, **24**, 2995 (1986).
10. Samakande, A. and, Hartmann, P. C., Cloete, M., and Sanderson, R. D., "Use of Acrylic Based Surfmers for the Preparation of Exfoliated Polystyrene-Clay Nanocomposites," *Polymer*, **48**(6), 1490-1499 (2007).
11. Barrett, K., Ed., *Dispersion Polymerization in Organic Media*, Wiley, New York, 1975.
12. Lambourne, R., and Strivens., T. A., *Paint and Surface Coatings.*, Woodhead, Cambridge England, 1999.
13. Carter, N., MacDonald, W. A., Pitman, D., and Ryan., T. G., "High Temperature Non-aqueous Dispersion Polymerization of aromatic Main Chain Liquid Crystal Polymers Using Organo-Clay Stabilisation," *Polymer*, **40**(26), 7233-7241 (1999).
14. Stejskal, J., Spirkova, M., Riede, A., Helmstedt, M., Mokreva, P., and Prokes., J., "Polyaniline Dispersions 8. The Control of Particle Morphology," *Polymer*, **40**(10), 2487-2492 (1999).
15. Liu, Z., and Brooks., B. W., "Inverse Dispersion Polymerisation of Acrylic Acid Initiated by a Water-soluble Redox Pair: the Role of Drop mixing," *Polymer*, **40**(9), pp.2181-2188 (1999).
16. Siverstein, R. M., Bassler G. C., and Morill, T. C., *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, John Wiley and Sons, New York, 1981.
17. Coleman, M. M., Graf, J. F., and Painter, P. C., *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*, Technomic Publishing, Lancaster, 1991.