

# 비수계 분산중합에 의한 환경친화적 아크릴 수지 합성의 최적화 연구

오대근 · 이경훈 · 김원태 · 민병훈 · 정대원\* · 이종두\*\* · 김정호<sup>†</sup>

수원대학교 화학공학과, \*고분자공학과, \*\*(주)나노코  
(2008년 3월 26일 접수, 2008년 6월 27일 채택)

## Optimum Condition for Non-Aqueous Dispersion Polymerization of Environmentally-friendly Acrylic Resin

Dae Geun Oh, Kyung Hoon Lee, Wan Tae Kim, Byung Hoon Min, Dae-won Chung\*, Jong Doo Lee\*\*, and Jeong Ho Kim<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering

\*Department of Polymer Science and Engineering, University of Suwon, Kyunggido 445-743, Korea

\*\*Nanokor Co. Ltd., Guro-dong Seoul 152-050, Korea

(Received March 26, 2008; accepted June 27, 2008)

비수계 분산(NAD : non-aqueous dispersion) 중합을 이용하여 친환경적인 아크릴 수지를 합성시 최적의 중합조건에 대해 연구하였다. 중합된 고분자 입자들 간의 응집을 방지하기 위한 안정제의 적정량은 20 wt%로 나타났고 안정된 NAD 상태를 유지하기 위한 혼합 용매의 적정 혼합비는 지방족과 방향족 용매의 비율이 80 : 20인 것으로 나타났다. NAD 수지의 점도는 반응시간뿐만 아니라 개시제의 양 및 교반 속도 등에 의해 영향을 받는 것으로 나타났다. 또한 NAD 수지의 입자 크기 및 분포도, 안정제의 양, 개시제의 농도 등에 의해 영향을 받는 것을 확인하였다. 단량체의 투입시기는 단량체를 초기에 모두 투입하면 용매의 극성이 증가하여 입자의 크기가 커져서 입자의 안정성이 저하되므로 단계별로 지속적으로 투입할 필요가 있는 것으로 관찰되었다.

Optimum synthesis conditions were investigated for the non-aqueous dispersion (NAD) polymerization of environmentally-friendly acrylic resin. The optimum amount of stabilizer was observed to be 20 wt% to prevent flocculation of the synthesized polymer particles. The optimum ratio of aliphatic solvents to aromatic solvents turned out to be 80 to 20 in order to obtain a stabilized NAD resins. The viscosity of NAD resins was affected not only by the reaction time but also by the amount of initiator and the impeller rpm. Also, the particle size and the size distribution were influenced by the amount of stabilizers and initiators. Since the stability of NAD resin was devastated by the increase in particle size when all the monomers were fed at the beginning of polymerization, the monomers need to be put into the reactor step by step throughout the entire polymerization process.

**Keywords:** NAD, dispersion polymerization, acrylic resin

### 1. 서 론

아크릴 수지는 여러 가지 아크릴 모노머를 중합시켜서 제조하는데 일반적으로 다음과 같은 특징들이 있다. 예열전 수지를 제외하고는 전반적으로 무색투명하며 변색이 잘 되지 않고 강인하며 내후성, 내수성, 내산성, 내알카리성, 내오염성이 양호하다. 또한 석유계 용제, 식물성유 등에 대한 저항성이 있으며 전기적 성질이 양호하므로 아크릴 수지는 도료의 기초수지로 많이 이용되고 있다.

아크릴 수지의 중합방법에는 여러 가지가 있으나, 도료용으로 사용되기 위해서는 용액중합, 유화중합 및 분산중합이 많이 이용된다. 용액중합에 사용되는 유기용제로는 benzene, toluene, xylene 등을 포함하는 방향족 계열의 용제가 주를 이루고 있는데 최근에 대기오염 등의 환경문제 등으로 인하여 환경친화적인 도료의 제조 방법에 대한 관심

이 증가되고 있다. 이러한 환경친화적 중합 방법 중 하나로써 분산중합에 의한 고분자의 제조가 최근에 많은 주목을 받고 있다.

분산중합은 수계(aqueous) 또는 비수계(non-aqueous)로 분류 될 수 있다. 이 중에서 수계는 낮은 화재 위험성, 무독성 등의 실용적인 장점들을 가지고 있다. 그러나 물은 유기용매의 잠열보다 몇 배 이상 큰 증발 잠열을 가지고 있어서 도막 형성 시에 용매의 증발보다 더 많은 열을 필요로 한다. 또한 주변 환경에 따라서 수계도료에서 물의 증발은 상대 습도와 같은 변수에 영향을 받아서 제어하기가 어려운 등의 도막 형성에 있어서 단점을 가지고 있다. 실제적으로 이런 단점들은 수계의 증발 정도를 조절하는 수용성의 희석제를 첨가하는 방법으로 개선 할 수 있지만 독성이 증가되기 때문에 사용이 제한적이다. 또한 다양한 유기용매와 비교해 보았을 때 물의 어는점이 높기 때문에 추운 날씨에서의 사용도 제한적이다[3-5].

비수계 분산중합은 이러한 수계의 단점을 보완하고 용액중합의 독

<sup>†</sup> 교신저자 (e-mail: jhkim@suwon.ac.kr)

성 등에 대응할 수 있는 방법이 되므로 많은 주목을 받고 있다. 다만 비수계의 경우 용매가 환경친화적이 되도록 가능한 한 방향족 용매의 사용을 최소화하고 지방족용매를 이용하는 방향으로 기술개발이 진행되고 있다[6-15].

비수계 분산(NAD: non-aqueous dispersion) 중합은 단량체가 용매에 녹는다는 점에서는 용액중합과 유사하나 이후 고분자 생성 시에 상분리가 일어나서 안정제(stabilizer)로 작용하는 그래프트 고분자 등에 의해 분산상을 형성하면서 중합이 진행된다는 점에서는 유화중합과 유사하다.

본 연구에서는 비수계 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. 또한 본 연구에서는 VOC 문제에 대응하기 위하여 방향족 유기용매의 양을 최대한으로 줄이고, 지방족 용매의 비율을 늘린 혼합용매를 사용하였다. 우선 1단계로 분산안정제를 제조하고 다음 단계에서 단량체를 투입하여 아크릴 수지를 합성하도록 하였다. 합성시의 아크릴 수지의 최적 합성조건을 찾고 안정제의 함량, 개시제의 농도, 단계별 모노머 투입량 등의 변수가 합성된 NAD수지의 점도와 입자 크기 등에 주는 영향에 대해서 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시 약

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 t-butyl peroxy 2-ethylhexanoate (t-BPEH, Seki Arkema)를 사용하였고 용매로는 지방족 용매로 Mineral Spirit (한국석유), 방향족 용매로는 Kocosol (SK Corporation)을 혼합하여 사용하였다.

### 2.2. 안정제의 제조

NAD 수지는 중합된 수지가 안정제에 의해 분산되어 있는 형태이므로 안정제의 역할이 매우 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. 본 연구에서는 BMA, iso-BMA, 2-EHA, SM, AA를 15 : 35 : 20 : 30 : 2의 비율로 혼합한 단량체에 개시제 t-BPEH를 사용하여 100 °C에서 Mineral spirit와 Kocosol을 80 : 20으로 혼합한 용매를 사용하여 제조하였다. 안정제 제조 시 모노머의 비율은 NAD 수지 제조 시의 모노머의 비율을 고려하여 정하였다. 실험 장치로는 응축기, 적하용 패널이 장착된 4구 플라스크를 이용하였다. 반응은 4단계로 나누어서 1단계에서는 혼합 단량체를 용매와 함께 투입한 후 100 °C로 온도를 올리고 2단계부터 4단계까지 3단계에 걸쳐서 단량체 및 개시제를 일정 시간동안 일정한 양을 적하하였다. 산화를 방지하기 위하여 질소기류 하에서 실험하였다.

합성한 안정제의 구조 분석은 다음과 같은 정제를 거친 후, <sup>1</sup>H-NMR 측정을 통하여 수행하였다. 건조한 안정제 2 g을 8 mL의 클로로포름에 용해시킨 후, 실온에서 150 mL의 메탄올에 침전시켰다. 침

전된 고상분을 여과한 후 진공 건조하여 정제된 안정제 1.2 g을 얻었으며, CDCl<sub>3</sub>를 용매로 사용하여 <sup>1</sup>H-NMR 분석을 수행하였다. 또한 제조된 안정제의 분자량을 GPC를 이용하여 측정하였다.

### 2.3. 안정제로부터의 NAD수지의 제조

안정제를 제조한 후에 이를 이용하여 용매 중에서 모노머와 함께 NAD수지를 합성하였다. 안정제와 모노머 혼합물을 이용하여 중합 반응기에서 개시제와 함께 중합시켜 NAD수지를 제조 하였다. 모노머는 HEMA, MMA, EAM, SM을 15 : 23 : 45 : 17의 비율로 투입하였다. 모노머의 비율은 제조된 NAD 수지의 유리전이온도(T<sub>g</sub>)가 NAD 수지의 실제 적용시 일반적으로 상온 부근이 되도록 하므로 이러한 T<sub>g</sub>가 나오도록 정하였다. 이때도 안정제 제조 시와 마찬가지로 질소기류 하에서 혼합 용매를 사용하였으며 필요시 단계별로 중간 중간에 모노머와 개시제를 일정시간에 걸쳐 적하 하였다. 용매로는 Mineral spirit과 Kocosol을 80 : 20으로 혼합하여 사용하였고 반응온도는 100 °C로 하였다.

### 2.4. 점도 측정

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

### 2.5. 입도 분석

본 연구에서 제조한 수지의 입도분포 측정은 Mastersizer Microplus (Malvern Instrument Ltd.)를 이용하여 샘플 분산기의 교반장치의 교반속도를 250 rpm으로 하고 상온에서 측정하였다. 분산매로는 Mineral spirit과 Kocosol을 혼합한 용매를 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 안정제의 합성 결과

#### 3.1.1. 교반속도의 영향

안정제 제조 시 반응기에서의 교반속도(rpm)의 영향을 보기 위하여 교반속도를 변화시키며 안정제를 제조하였고 그 결과를 Table 1에 나타내었다. s-1부터 s-3까지 합성된 안정제는 전체적으로 3000 이하의 저점도로 얻어졌다. 점도 결과를 통해 볼 때 반응기의 rpm변화는 점도에 큰 영향을 주지 않은 것으로 나타났다. 이 결과는 안정제를 균일 상에서 용액중합으로 합성을 하였기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 이후에는 교반속도를 100 rpm으로 일정하게 하고 중합을 진행하였다.

#### 3.1.2. 반응시간, 모노머의 종류 및 투입시기의 영향

중합시간 또는 개시제의 농도가 안정제의 중합에 주는 영향에 대해 실험을 진행하였고 그 결과를 Table 2에 나타내었다. s-4와 s-5는 반응시간 변화에 따라 중합된 안정제이다. s-4는 반응시간을 2, 3, 4단계에서 1, 4, 6 h으로 하여 s-1에서 s-3 안정제의 제조시의 2배로 하여 중합시킨 것이다. 그 결과 안정제의 점도가 15000 cP으로 매우 높게 나왔다. s-5는 반응시간을 0.5, 3, 4 h으로 하여 실험을 실행한 것으로 점도가 s-4보다 낮은 9500 cP로 나타났다. 이상의 결과를 통해 볼 때, 반응시간이 길어질수록 안정제의 분자량이 증가하는 것을 알 수 있었다. 여기까지의 합성 결과들은 Mineral Spirit/ Kocosol 의 비율을 80 : 20으로 하여 중합을 진행한 것인데 s-6은 용매로 Mineral Spirit만을 사용하여 실험한 결과이다. 그 결과 얻어진 안정제는 10500 cP의 점도

**Table 1. Synthesis Results of Stabilizers as a Function of Stirring Speed**

			s-1	s-2	s-3
Stirring speed (rpm)			50	100	200
Initiator	t-BPEH (g)	2nd	0.6	0.6	0.6
		3rd	2	2	2
		4th	2	2	2
Reaction time (h)	1st	Heating			
	2nd	1/2	1/2	1/2	1/2
	3rd	2	2	2	2
	4th	3	3	3	3
Stabilizer viscosity (cP)			2,700	2,300	2,800

**Table 2. Synthesis Results of Stabilizers Depending on Various Synthesis Conditions**

			s-4	s-5	s-6	s-7	s-8
Solvent (Mineral spirit/Kocosol)			8/2	8/2	10/0	8/2	8/2
Monomer (wt%)	n-BMA		15	15	15	15	15
	iso-BMA		35	35	35	35	35
	2-EHA		18	18	18	18	18
	SM		30	30	30	30	30
	AA		2	2	2	-	2
	MAA		-	-	-	2	-
Initiator	t-BPEH (g)	2nd	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
		3rd	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34
		4th	1.34	1.34	1.34	1.34	1.34
Stirring speed (rpm)			100	100	100	100	100
Reaction time (h)	1st	Heating					
	2nd	1	1/2	1/2	1/2	1/2	
	3rd	4	3	3	3	3	
	4th	6	4	4	4	4	
Stabilizer viscosity (cP)			15,000	9,500	10,500	8,900	2,600

를 나타내어 s-5와 큰 차이를 보이지 않았다. s-7은 모노머 종류 중에서 Acrylic acid (AA)를 Methacrylic acid (MAA)로 변화시켜 합성한 안정제이다. 합성 결과 안정제의 점도는 8900 cP로 나왔다.

s-1에서 s-7까지는 3단계에 걸쳐서 모노머들을 균일한 속도로 일정하게 적하한 것이었는데 s-8은 AA를 3단계의 마지막에 적하한 것이다. 그 결과는 중합된 안정제가 약간의 불투명한 유백색을 띄었고 점도는 2600 cP로 낮게 나왔다. 이것은 주로 그래프트를 통해서 반응성기를 도입하는 AA가 다른 모노머들이 어느 정도 반응을 한 후 마지막으로 투입됨으로 인해 acid기가 충분히 그래프트 되지 못했기 때문인 것으로 분석된다.

3.1.3. 안정제의 분석

합성한 안정제의 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 Figure 1에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 고분자 형태 물질 특유의 broad한 피크가 나타나서 고분자가 연어졌음을 알 수 있었고 또한 중합시 예측된 스펙트럼과 일치하는 것을 확인할 수 있었다. 정량적으로는 겹치는 피크들이 많아 모든 성분의 구성비를 정확히 구하는 것은 어려웠지만 특이

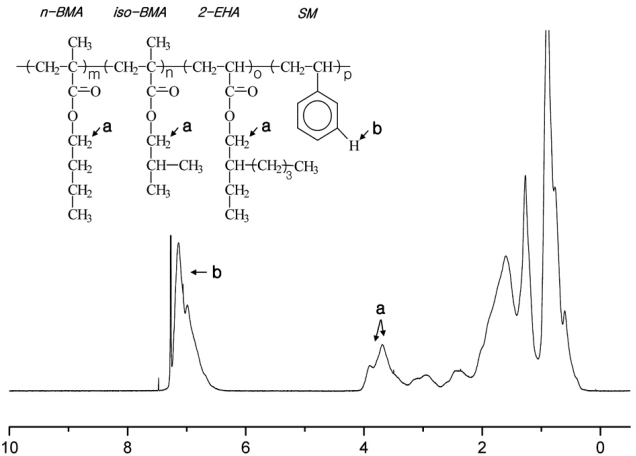


Figure 1. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of stabilizer s-5 in CDCl<sub>3</sub>.

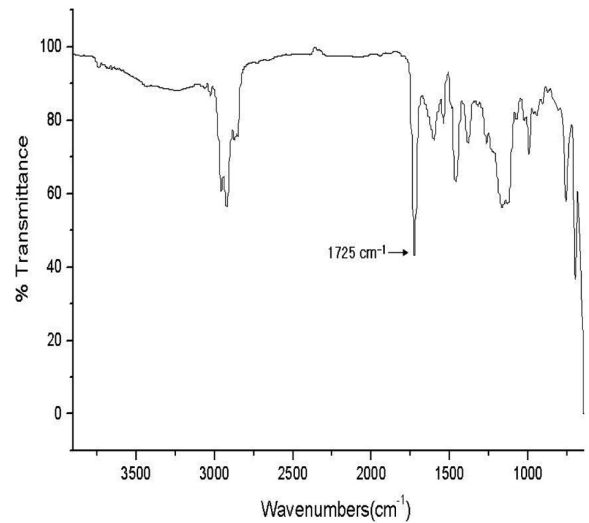


Figure 2. IR spectrum of stabilizer s-5.

적인 피크 a와 b를 사용하여 SM과 아크릴계열의 성분(n-BMA, iso-BMA 및 2-EHA)의 구성비는 아래와 같은 식을 이용하여 계산할 수 있었다.

$$[p] : [m+n+o] = \{I(b)/5\} : \{I(a)/2\}$$

여기서, I(b) 및 I(a)는 각각 “b” 및 “a” 피크의 적분치

위와 같이 계산한 SM과 아크릴계열 성분의 구성비는 4.6 : 5.4로서 반응 투입 시의 몰 비 4 : 6에 근접하는 것으로 나타났다.

Figure 2에 나타난 안정제 s-5의 IR 스펙트럼에서도 예상된 피크들이 나왔으며, 특히 아크릴계열의 성분에서 기인하는 에스테르 특유의 흡수대가 1725 cm<sup>-1</sup>에 뚜렷하게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 또한 제조된 안정제를 GPC로 분자량을 측정된 결과 수평균분자량 32000, 중량평균분자량 120000으로 PDI가 약 3.7인 것으로 나타났다.

3.2. 안정제로부터의 NAD수지의 합성

3.2.1. 교반 속도의 영향

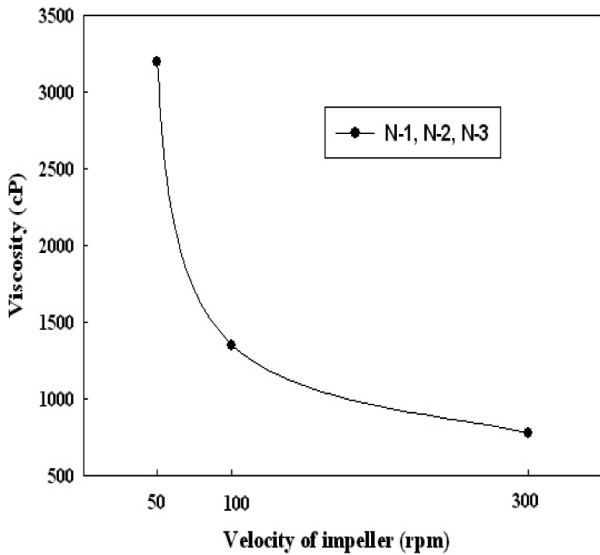
앞에서 합성된 안정제 중에서 저점도의 안정제를 이용하여 NAD수지를 제조하였다. 이때 교반 속도에 변화를 주면서 제조된 NAD 수지

**Table 3. Synthesis Results of NAD Resins as a Function of Stirring Speed**

		N-1	N-2	N-3	
Stirring speed (rpm)		50	100	300	
Stabilizer	Type	s-1	s-2	s-3	
	Amount (wt%)	20	20	20	
	Viscosity (cP)	2,700	2,300	2,700	
Initiator	t-BPEH (g)	2nd	3.85	3.85	3.85
		4th	3.30	3.30	3.30
Reaction time (h)	1st	Heating			
	2nd	2	2	2	
	3rd	1/2	1/2	1/2	
	4th	3	3	3	
NAD Properties	Viscosity (cP)	3200	1350	780	
	Average particle size (μm)	13.7	0.63	0.60	

**Table 4. Synthesis Results of NAD Resins as a Function of Reaction Time and Initiator Concentration**

		N-4	N-5	N-6	N-7
Solvent (Mineral spirit/Kocosol)		8/2	8/2	8/2	8/2
Stabilizer	Type	s-2	s-2	s-3	s-3
	Amount (wt%)	20	20	20	20
	Viscosity (cP)	2,300	2,300	2,800	2,800
Initiator	t-BPEH (g)	2nd	3.85	3.85	3.85
		4th	3.30	3.30	5.30
Reaction time (h)	1st	Heating			
	2nd	2	2	2	2
	3rd	1/2	1/2	1/2	1/2
	4th	4.5	6	4.5	6
NAD Properties	Viscosity (cP)	1480	2100	1580	2500



**Figure 3. Viscosities of NAD resins depending on reactor rpm.**

의 물성 결과를 Table 3에 나타내었다. N-1에서 N-3까지에서 볼 때, 교반속도가 증가함에 따라 합성된 NAD수지의 평균입자크기와 점도가 감소하는 것을 알 수 있었다.

Figure 3은 교반 속도에 따른 수지의 점도 변화를 그림으로 나타낸 것인데 교반 속도가 증가함에 따라 점도가 감소하는 것을 명확히 알 수 있다. 낮은 교반 속도에서 점도가 높아지는 이유는 입자간의 회합이 커짐으로 인해 입자의 크기가 커지면서 극성분산수지는 입자 내로 모이고 상대적으로 극성이 작은 안정제가 입자 표면에 존재하면서 용매 중에 있는 안정제와 유사한 조성의 용해수지와 서로 상호작용을 하여 점도가 올라간 것으로 판단된다. Table 3에서 교반 속도에 따른 입도 크기를 보면 교반 속도가 100 rpm인 경우와 300 rpm인 경우에는 모두 0.6 μm 정도의 입자가 생성되었다. 반면에 교반 속도가 50 rpm인 경우에는 10 μm 이상의 큰 입자가 생성되었다. 이러한 결과들은 교반속도에 따라 수반되는 전단응력의 영향 때문인 것으로 보이며, 역시 위에서 언급한바와 같이 교반속도가 감소함에 따라 낮은 교반 속도에서 입자의 회합에 의한 cluster가 형성되기 때문인 것으로 판

단된다. 교반 속도가 100 rpm 이상으로 어느 정도 되면 입자 크기는 거의 변화가 없어지는 것으로 관찰되었고 이후 NAD수지의 합성은 100 rpm에서 수행하였다. 합성된 NAD 수지는 1개월 이상 상온에서 방치하여도 회합 또는 침강 등이 일어나지 않아서 입자의 안정성이 유지되는 것으로 판단되었다.

3.2.2. 반응시간 및 개시제의 농도 변화

NAD수지 제조 시에 반응시간 및 개시제의 농도변화에 따른 물성의 변화를 Table 4에 나타내었다. 안정제는 모두 점도가 2300에서 2700 cP 사이인 저점도형을 사용하였다. N-4와 N-5는 s-2를 안정제로 사용하였고 N-1부터 N-3 합성시와 비교하여 반응시간을 4단계에서 기존의 3 h에서 각각 4.5와 6 h으로 늘려서 제조하였다. 그 결과 반응시간이 증가할수록 점도가 증가하는 것을 알 수 있었다. N-6과 N-7은 반응시간을 각각 4.5, 6 h으로 늘림과 동시에 개시제를 마지막 단계에 각각 2 g씩 더 첨가하여서 실험한 것이다. 그 결과 반응시간을 늘림과 동시에 개시제를 첨가하면 반응시간만 늘린 경우보다 좀 더 효과적으로 점도를 증가시킬 수 있는 것을 알 수 있었다. 반응시간의 후기에 개시제의 첨가로 점도가 급격히 상승하는 것은 추가로 첨가된 개시제에 의해 그래프트(graft)반응이 촉진되어 분자량이 증가하는 것으로 생각되었다.

3.2.3. 고점도 안정제 사용 및 단량체의 조성 변화

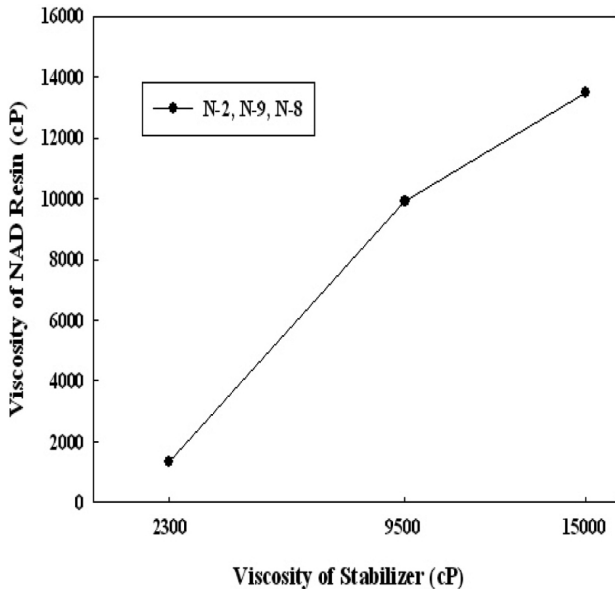
안정제의 종류와 단량체(monomer)의 조성을 변화시켜 NAD수지를 제조하였고, 그 결과를 Table 5에 나타내었다. N-8과 N-9는 앞의 Table 3에서 Table 4까지에서의 단량체 조성과 동일하지만 안정제를 고점도 안정제로 변화시켜 제조하였다. 안정제는 N-8은 s-4, N-9는 s-5를 사용하여 NAD수지를 제조하였다. Figure 4는 안정제의 점도에 따른 NAD수지의 점도변화를 나타낸 것인데, 사용된 안정제의 점도와 NAD수지 점도가 비례한다는 것을 확인할 수 있었다. N-10은 N-9와 같은 안정제를 사용하고, 개시제의 양을 반으로 줄여서 제조한 것인데 N-10보다 점도가 2배 이상 상승한 것으로 보아 개시제의 양이 점도에 영향을 미치고 있음을 확인하였다. Table 5에서 알 수 있듯이 N-8과 N-9는 두 가지 크기의 입자를 가지는 입도 분포를 나타내었다. 중합초기에 모든 첨가제들은 균일상을 이루지만 개시제 분해에 의해 중합이 진행되면 임계분자량 이상으로 성장하는 수지들은 분산매에 더 이상 용해되지 못하고 석출된 후 회합과 안정제의 도움을 받아 고

**Table 5. Synthesis Results of NAD Resins Prepared from High Viscosity Stabilizers**

			N-8	N-9	N-10
Stabilizer	Type		s-4	s-5	s-5
	Amount (wt%)		20	20	20
	Viscosity (cP)		15,000	9,500	9,500
Initiator	t-BPEH (g)	2nd	3.85	3.85	1.93
		4th	3.30	3.30	1.65
Reaction time (h)		1st	Heating		
		2nd	2	2	4
		3rd	1/2	1/2	1/2
		4th	3	3	6
NAD Properties	Viscosity (cP)		13500	9900	18500
	Average particle size (μm)		0.31/3.30	0.43/3.61	0.28
			bimodal	bimodal	-

**Table 6. Synthesis Results of NAD Resins as a Function of Stabilizer Amount**

			N-11	N-12	N-13	N-14
Solvent (Mineral spirit/Kocosol-100)			9/1	8/2	8/2	8/2
Stabilizer	Type		s-5	s-5	s-5	s-5
	Amount (wt%)		20	20	10	30
	Viscosity (cP)		9,500	9,500	9,500	9,500
Initiator	t-BPEH (g)	2nd	1.93	1.93	1.93	1.93
		4th	1.65	1.65	1.65	1.65
Reaction time (h)		1st	Heating			
		2nd	3	3	3	3
		3rd	1/2	1/2	1/2	1/2
		4th	4	4	4	4
NAD Properties	Viscosity (cP)		6800	8500	8900	7500
	Average particle size (μm)		0.3	0.3	22.1	0.28

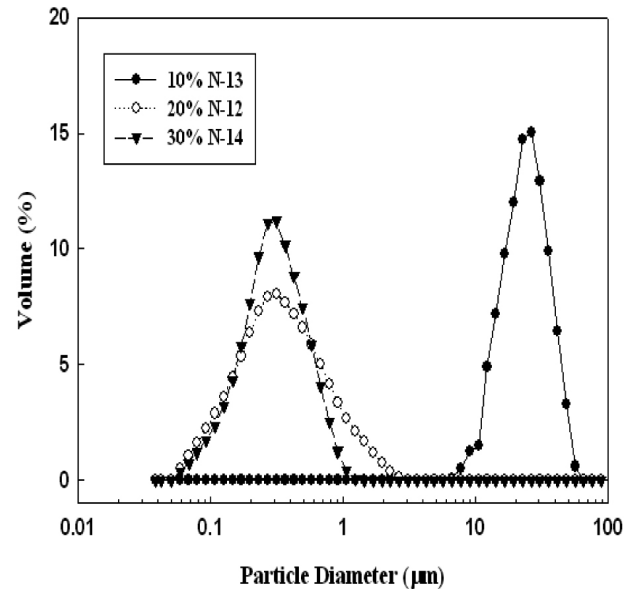


**Figure 4. Viscosities of NAD resin as a function of stabilizer viscosity.**

분자 입자핵을 생성하게 된다. 즉, 핵생성 단계에서 생성하는 입자핵의 수는 임계 분자량에 도달하여 석출되는 고분자의 수 및 회합하는 수에 영향을 받는다. 개시제의 농도증가는 라디칼의 생성수를 증가시켜서 중합초기에 단위 부피당 많은 수의 라디칼에 의해 중합이 시작되게 한다. 특히 본 실험과 같이 단량체가 3단계에 걸쳐 투입되고 개시제도 2단계에 걸쳐 투입되는 경우 나중단계에 투입되어 입자핵생성에 참여하는 개시제가 재핵화를 일으켜서 입자의 크기가 다른 입자가 생성되어 두가지 입도 분포가 생기는 것으로 생각된다.

3.2.4. 용매의 비율 및 안정제 투입량 변경

지금까지는 용매의 비율(mineral spirit/kocosol)을 8/2로 하여 NAD 수지를 제조하였으나, Table 6의 N-11은 용매의 비율을 9/1로 변경시켜서 제조한 것이다. 합성된 NAD 수지의 점도는 약간 낮아지는 것으로 나타났는데 이는 용매의 비극성이 증가하면서 수지들이 수축되어 나타나는 것으로 판단되었다. 또한 mineral spirit 100%를 용매로 하여 NAD수지도 제조하여 보았는데 상이 분리되면서 침전이 생기는 현상



**Figure 5. Particle size of NAD resin as a function of stabilizer amount.**

이 일어났다. 이것은 NAD수지가 용매 중에 분산이 잘 일어나지 않아서 생긴 것으로 여겨진다. Table 6의 N-13과 N-14는 안정제의 양을 N-12의 20 wt%에서 10, 30 wt%로 변경하여 수지를 제조한 것이다. Table 6과 Figure 5에서 볼 때, N-13의 평균입도는 22.1 μm 정도로 큰 입자가 형성되었다. 이것은 안정제의 양이 부족해서 NAD입자를 충분히 감싸지 못하여 입체반발작용에 의한 입자의 분산이 이루어지지 못하고 서로 응집되어 나타난 결과로 보여진다. N-14는 N-12와 비교하여 입자 크기가 약간 작아지고 입자의 균일성이 좋아지는 정도의 변화 관찰되었다.

3.2.5. 단량체 초기 투입량 변경

기존 NAD수지 제조 시에는 단량체를 전체 반응 중 2단계부터 4단계에 걸쳐서 균일하게 투입하였는데 Table 7의 N-15에서 N-17까지는 단량체의 일부를 초기에 투입하여 실험을 진행하였다. N-15에서 N-17까지는 각각 초기 투입량을 10, 20, 100%로 하여서 제조하였다. 초기 모노머의 투입량이 많아질수록 점도와 입자 크기가 상승하는 것을 알

## 참고 문헌

Table 7. Synthesis Results of NAD resin depending on Timing of Monomer Input

		N-15	N-16	N-17
Monomer input at 1st step		10	20	100
Stabilizer	Type	s-5	s-5	s-5
	Amount (wt%)	20	20	20
	Viscosity (cP)	9,500	9,500	9,500
Initiator	t-BPEH (g)	2nd	1.93	1.93
		4th	1.65	1.65
Reaction time (h)	1st	Heating		
	2nd	3	3	3
	3rd	1/2	1/2	1/2
	4th	4	4	4
NAD Properties	Viscosity (cP)	9500	12500	15200
	Average particle size ( $\mu\text{m}$ )	0.28	0.29	1.05

수 있었다. 특히 초기에 100%투입 시에는 입자크기가 커지면서 입도 분포가 좁아지는 것을 알 수 있었다. 단량체도 수지에 대한 용매가 되므로 초기의 단량체 농도의 증가는 중합초기 생성, 성장하는 올리고머에 대한 분산매의 용해도를 증가시키게 된다. 용해도 증가는 분산매에 석출되는 입체 길이를 증가시킬 뿐만 아니라 안정제의 흡착능력과 안정화 효율을 감소시킨다. 따라서 분산매에 석출되는 올리고머의 회합이 증가되어 생성되는 입자 핵의 수가 감소됨으로써 최종적으로 얻어지는 평균 입자경은 증가하게 되는 것으로 생각되었다.

## 4. 결 론

1) NAD수지의 중합 시 20 wt%의 안정제를 투입함으로써 입자의 안정성이 얻어 질 수 있었다. 그 이하에서는 안정성이 저하되며 20 wt% 이상을 넣어도 안정성에는 큰 변화가 없었다.

2) 용매의 극성이 낮아질수록 입자의 크기는 감소하여 입자의 안정성은 증가된다. 그러나 용매의 극성이 너무 낮아지면 안정제가 불안정해지므로 다시 안정성이 저하된다. 따라서 적절한 정도의 극성이 필요하였는데, 본 실험에서는 지방족 용매인 Mineral Spirit과 방향족 용매인 Kocosol을 8 : 2로 혼합하여 사용하는 것이 적절한 것으로 관찰되었다.

3) 모노머를 초기에 모두 투입하면 용매의 극성이 증가하여 입자의 크기가 커진다. 따라서 입자의 안정성이 저하되므로 단계별로 지속적으로 투입하는 것이 필요한 것으로 나타났다.

4) NAD 수지 제조시 교반속도가 증가하면 입자의 회합이 적어져서 입자크기가 작아진다. 그러나 이 경우 점도도 동시에 작아지므로 적절한 교반속도를 선택하여야 안정성과 점도를 동시에 맞출 수 있다. 본 실험에서는 100 rpm이 적절한 것으로 나타났다.

5) 개시제의 농도 및 반응시간은 생성된 NAD수지의 점도에는 변화를 일으킨다. 개시제 농도를 낮추고 반응시간을 증가시키수록 NAD수지의 점도는 증가하는 것으로 관찰되었다.

## 감 사

본 논문은 청정생산기술개발사업의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

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