

금속 nanoparticle이 함유된 수분산성 아크릴 코팅제의 제조 및 흡광 특성

이 수[†] · 김진우

창원대학교 공과대학 화공시스템공학과
(2010년 9월 30일 접수 ; 2010년 11월 16일 채택)

A study on the optical property and *in-situ* preparation of water-based acrylic emulsion containing Cu_xS nanoparticle

Soo Lee[†] · Jin-Woo Kim

Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon, Korea
(Received September 30, 2010 ; Accepted November 16, 2010)

Abstract : To prepare very stable acrylic type emulsion having a visible ray absorption property, *in-situ* preparation technique of Cu_xS nanoparticle was adopted. Firstly, the acylic emulsions of methyl methacrylate(MMA), butyl acrylate(BA), and acrylonitrile(AN) were synthesized by pre-emulsion polymerization at 60°C in the presence of anionic surfactant. Secondly, Cu_xS nanocomposited emulsions were directly prepared in the prepolymerized acrylic emulsion with CuSO₄ at 50°C. The presnce of Cu_xS nanoparticle in emulsion was confirmed by SEM and EDS. The final Cu_xS nanocomposited emulsion showed an olive-green colour and good emulsion stability up to 1 month. In addition the PET films coated with our Cu_xS nanocomposited emulsion absorbed effectively the visible ray.

Keywords : copper sulfide, nanocomposite, acrylic, visible ray absorption

1. 서론

최근 환경문제가 크게 대두되면서 과거 주류를 이루었던 용제형 코팅액 보다는 용제를 사용하지 않는 무용제 코팅액과 용제로써 물을 사용하는 수계 코팅액에 대한 관심이 높아지고 있다. 그 중에서도 수계 도료의 경우 현재 자동차 전착코팅, 코일코팅, 금속가구, 대형가구, 여러 가지 금속제품 및 목재등과 같이 다양한 소재에 광범위하게 사용되고 있는 친환경적 도료

로서 국내에서도 환경법규의 강화로 인하여 도료, 접착제, 도장 산업에 대한 환경적 규제가 시작됨에 따라 그 사용이 점차 증가될 것으로 예측된다. 수계 코팅액은 주로 에멀전 중합으로 제조되며 적절한 고분자 소재에 도포한 후 수분을 건조시킴으로써 필름을 형성시켜 제품에 적용된다[1-6]. 수계 코팅액은 단량체의 종류, 조성, 수지의 분자량, 가교도, 첨가제 등에 따라 물성이 달라지며, 필름 형성조건인 온도, 습도, 시간, 코팅두께 등에 의해서도 좌우된다[7-10]. 특히 수계 코팅액의 경우 점도가 거의 없어 색의 발현 및 내후성의 향상을 목적으로 첨가되

[†]주저자 (E-mail : slee@changwon.ac.kr)

는 무기물에 대한 친화성이 결여되어 코팅액에 직접 분산할 때 균일하고 안정한 코팅액을 제조하기 힘들다.

이에 본 연구에서는 가시광선 영역의 빛을 흡수하는 특성을 가지는 황화구리 나노입자를 수분산성 아크릴 수지 조성물 속에서 직접 합성하여 균일하고 안정된 코팅액을 제조하고 폴리에스터(PET) 필름 표면에 코팅하여 가시광선 영역에서의 광특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약

아크릴 에멀전의 제조를 위하여 단량체로는 Daejung Chemical사의 MMA와 AN, Junsei Chemical사의 BA를, 유화제로는 Junsei Chemical사 sodium dodecyl benzene sulfonate(SDBS)를, redox형 개시제로는 DC Chemical사의 sodium bisulfate(SBS)와 Yakuri Pure Chemical사의 potassium persulfate(KPS)를 각각 사용하였다. Copper sulfide(Cu_xS)가 분산된 Cu_xS 나노입자를 함유한 에멀전을 제조하기 위해 구리 이온(Cu^{2+}) 공급제로 Ducksan Pure Chemical사의 copper sulfate pentahydrate($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)를, sulfur 공급제로는 anhydrous sodium thiosulfate($Na_2S_2O_3$)를, pH 조절제로 DC Chemical사의 anhydrous citric acid ($C_6H_8O_7$)와 anhydrous dibasic sodium phosphate(Na_2HPO_4)를 각각 사용하였으며, 이상의 모든 시약들은 구입 후 별도의 정제 과정 없이 그대로 사용하였다.

2.2. 아크릴 에멀전의 제조

아크릴 에멀전은 Fig. 1에 나타난 것과 같이 기계식 교반기, 질소주입관, 온도계 및 냉각기를 부착한 500 ml 4구 플라스크를 사용하고, 여기에 pre-emulsion 용액을 투입하기 위한 미량 정량 주입 펌프를 장착하여 온도조절 가능한 항온조 온도조중합하였다.

먼저, 500 ml 비이커에 Table 1에 나타난 바와 같이 전체 조성의 70% 증류수와 80%에 해당하는 유화제(SDBS)와 redox 개시제인 KPS와 SBS와 100%에 해당하는 단량체를 첨가하고 상온에서 30분간 교반하여 pre-emulsion 용액을 제조하였다. 안정한 1차 아크릴 에멀전은

500 ml 4구 플라스크에 나머지 30%의 탈이온수를 넣고, 20%의 SDBS, KPS와 SBS를 주입한 후 60°C의 질소 분위기 하에서 150 rpm의 속도로 20분간 교반한 후, 미리 만들어 놓은 pre-emulsion 용액 20% 양을 10분간 걸쳐 첨가하고 60°C의 질소 분위기 하에서 20분간 더 반응시킨다. 그 후 5°C로 냉각된 나머지 pre-emulsion 용액 80%를 1시간에 걸쳐 지속적으로 첨가한다. Pre-emulsion 용액이 다 첨가될 때까지 반응물은 질소 분위기를 유지하도록 주의한다. 첨가가 끝난 후 중합수율을 높이고 반응기 속에 남아 있는 미반응 단량체를 완전히 중합시키기 위해 60°C에서 5시간 더 반응시킨 후 반응을 종결하여 아크릴 에멀전을 합성하였다.

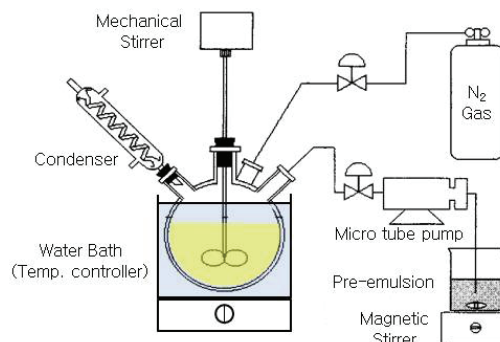


Fig. 1. Schematic diagram of emulsion polymerization apparatus.

Table 1. Conditions for preparation of pre-emulsion

Reagents(g)	Sample	AE1	AE2
	Monomer	MMA	20.0
	BA	38.5	38.5
	AN	26.5	10.6
Emulsifier	SDBS	3.5	
Initiator	KPS	1.4	
	SBS	0.5	
Suspension media	D-water	170	

2.3. Cu_xS 나노입자 에멀전 제조

100 ml 삼각플라스크에 정량한 탈이온수를 넣고, CuSO₄을 넣어 상온에서 완전히 용해한다. 여기에 환원제인 SBS, sulfur 공급제인 Na₂S₂O₃, pH 조절제인 citric acid와 Na₂HPO₄를 가하여 상온에서 용해시킨다. 이때 용액의 pH는 약 3.5로 약산성을 나타내었고, 여기에 합성된 아크릴 에멀전을 정량하여 첨가하고 약 10분간 교반한 후 50℃에서 2시간 동안 반응시켜 Cu_xS 나노입자 에멀전을 제조하였다. 반응용액의 조성은 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Chemical compositions of Cu_xS nanocomposited emulsions

Sample No. Reagents(g)	CE1	CE2	CE3
Acylic emulsion	4.5		
CuSO ₄ · 5H ₂ O	0.038	0.114	0.266
Na ₂ S ₂ O ₃	0.024	0.072	0.168
SBS	0.006	0.018	0.042
Citric acid	0.03	0.09	0.21
Na ₂ HPO ₄	0.03	0.09	0.21
D-water	25.5		

2.4. Cu_xS 나노입자 코팅 PET 필름 제조

(주)SKC에서 생산된 두께 100 μm PET 필름을 가로×세로 3 cm×5 cm의 크기로 잘라 미리 탈이온수에 SDBS 5 g/l를 넣어 만든 세척액에 넣고 초음파세척기로 10분간 세척한 후 탈이온수로 다시 세척하여 100℃ 오븐에서 30분간 건조하여 준비하였다. 세척된 PET 필름을 유리판에 접착 테이프를 이용하여 양옆을 붙여 고정된 후 제조된 아크릴 에멀전과 Cu_xS 나노입자 에멀전 용액을 일정량 붓고 100 μm의 coating bar를 이용하여 코팅층을 형성하고 100℃로 유지된 건조기에 넣어 균형을 맞추고 30분간 건조시킨다. 이렇게 코팅된 PET 필름을 다시 탈이온수로 상온에서 10분간 세척하여 코팅층에 남아있는 염류를 제거하고 100℃ 오븐에서 30분간 더 건조시켜 각각의 에멀전으로 코팅된 PET 필름을 제조하였다. 이렇게 제조된 코팅 PET 필름의 코팅층은 4~5 μm의 두께를 나타내었다.

2.5. 분석

합성된 아크릴 에멀전과 Cu_xS 나노입자 에멀전의 화학구조를 분석하기 위하여 에멀전 시료를 상온에서 건조시켜 필름을 형성하고 이를 물로 세척하여 불순물을 제거한 후 다시 건조하여 고분자를 얻고 이를 KBr로 pallet를 만들어 적외선 분광광도계(FT-IR spectrophotometer; Shimadzu, FT-IR 8300)으로 분석하였고, 에멀전의 유리전이온도(T_g)는 시차주사열량계(DSC, Differential scanning calorimeter; TA Instrument, DSC Q10)를 사용하여 0℃에서 150℃까지 20℃/min의 속도로 온도를 증가시키면서 측정하였다.

PET film에 도포된 에멀전 코팅 표면을 전자주사현미경(Field emission scanning electron microscopy; TESCAN Co., FE-SEM MIRA ILMH)으로 측정하였으며, 에너지 분산형 X선 분광기(Energy dispersive X-ray; EDAX Co., EDS)를 사용하여 코팅층에 분산된 Cu₂S를 확인하였다. 그리고 자외선/가시광선 흡수 분광광도계(UV/Vis absorption spectrophotometer; Shimadzu, UV-2100)를 사용하여 가시광선 영역에서의 흡광도를 측정하였고, 제조된 각각의 에멀전의 저장안정성은 투명한 용기에 넣어 밀봉한 후 20℃로 유지된 항온조에 넣어 보관하면서 육안으로 상 분리 여부를 관찰하고 디지털 사진기(Digital camera; Fujifilm, FinePix S9000)으로 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 에멀전의 화학구조

본 실험에서 합성된 아크릴 에멀전과 Cu_xS 나노입자 에멀전의 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다.

2960 cm⁻¹와 2870 cm⁻¹에서 알킬기의 -CH₃ 신축진동과 1450 cm⁻¹ 부근에서 -CH₂- 변각진동 피크가 각각 존재하고 1750 cm⁻¹에서 단량체로 사용된 MMA와 BA의 아크릴레이트의 C=O 신축진동 피크가 나타나고 있으며, 2240 cm⁻¹에서 단량체로 사용된 AN의 -C≡N 신축진동 피크가 나타나고 있으므로 중합된 아크릴 에멀전의 구조를 확인할 수 있었다. 그리고 합성된 아크릴 에멀전 AE-1과 AE-2의 FT-IR 스펙트럼을 각각 비교한 결과 단량체로 사용된

AN의 함량이 적은 AE-2의 경우 AE-1에서 보이는 $-C\equiv N$ 신축진동 피크의 크기가 $C=O$ 신축진동 피크의 크기에 대해 상대적으로 감소함으로써 단량체의 함량에 따른 구조변화를 확인할 수 있었다. 또, Cu_2S 가 분산된 Cu_xS 나노입자 에멀전의 경우 FT-IR 스펙트럼의 결과로는 별다른 피크의 변화는 관찰되지 않았지만 3500 cm^{-1} 부근에서 아크릴 에멀전과는 다르게 smooth한 피크를 보였으며 이는 에멀전에 분산된 Cu_xS 나노입자의 친수성에 따른 결과로 보여진다.

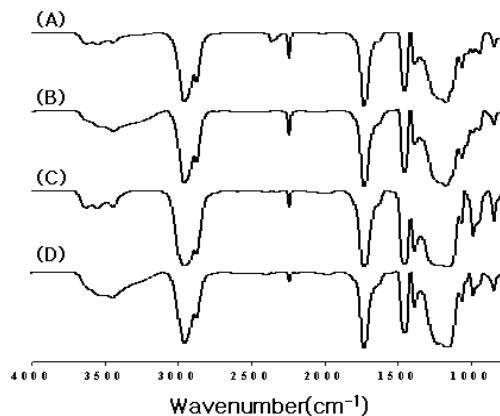


Fig. 2. FT-IR spectra of Cu_xS nano-composited acrylic emulsions; (A) AE1, (B) AE1-CE2, (C) AE2, and (D) AE2-CE2.

3.2. 에멀전의 유리전이온도(T_g)

Fig. 3.에는 실험에서 합성된 아크릴 에멀전과 Cu_xS 나노입자 에멀전의 DSC 결과를 나타내었다. AE1의 경우 42.63°C 와 104.89°C 에서 두 개의 T_g 가 측정되었다. 보통 공중합체의 경우 중합체의 형태에 따라 T_g 가 하나, 또는 두 개 이상으로 측정될 수 있다. T_g 가 하나로 측정될 경우 random copolymer, 두 개 이상일 경우 block copolymer라고 알려져 있다[11]. AE-1의 경우처럼 두 개의 T_g 를 가지는 것으로 볼 때 합성된 아크릴 에멀전은 block copolymer의 형태를 가지는 것으로 판단된다. 즉, 실험에 사용된 BA, AN 및 MMA에 의해 중합된 random copolymer의 T_g 는 42.64°C 에서 관찰되고 MMA 으로부터 이루어진 중합체의 일부인 T_g 가 104.89°C 에서 관찰된 결과로 판단된다. 일반적으로

본 실험에 사용된 MMA의 homopolymer인 PMMA의 경우 T_g 가 105°C 로 알려져 있으며, PAN의 경우 85°C , 그리고 PBA의 경우 -54°C 정도로 알려져 있다. 하지만 MMA의 함량을 증가시켜 합성한 아크릴 에멀전 AE2의 경우 37.06°C 에서 하나의 T_g 를 가져 AE-2는 random copolymer의 형태를 가지는 것으로 판단된다. 또, Cu_xS 가 분산된 Cu_xS 나노입자 에멀전의 DSC의 결과 AE1로부터 합성된 AE1-PL2의 경우 39.51°C 로 하나의 T_g 를 나타내었다. AE2로부터 합성된 AE2-PL2의 경우 59.11°C 로 AE-2의 37.06°C 보다 높은 T_g 를 나타내었다.

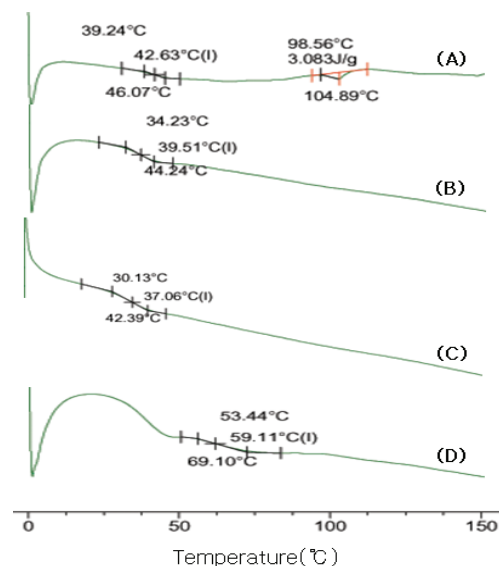


Fig. 3. DSC thermograms of the pure acrylic and Cu_xS nanocomposited emulsions; (A) AE1, (B) E1-CE2, (C) AE2, and (D) AE2-CE2.

3.3. 에멀전의 표면형상

FE-SEM으로 관찰한 PET 필름 위에 코팅된 아크릴 에멀전과 Cu_xS 나노입자 에멀전 코팅층의 표면형상을 Fig. 4.와 Fig. 5.에 각각 나타내었다. Fig. 4.에서 보면 아크릴 에멀전 AE-1의 경우 탈이온수로 세척 전, 후 변화가 거의 없이 깨끗한 표면을 보였으며, 이는 에멀전 중합에 사용된 redox 개시제의 양이 소량이었어서 표면에는 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.

Fig. 5.의 Cu_xS 나노입자 에멀전의 표면층의

경우 첨가된 CuSO_4 의 양에 관계없이 AE-1과 마찬가지로 깨끗한 표면을 보였지만 탈이온수로 세척하기 전의 경우 Cu_xS 나노입자의 합성 과정에서 가해진 염류의 양이 많아 도포 후에도 그대로 남아 있었고, 이를 탈이온수를 사용해 수세한 결과 염이 완전히 제거됨을 확인하였다.

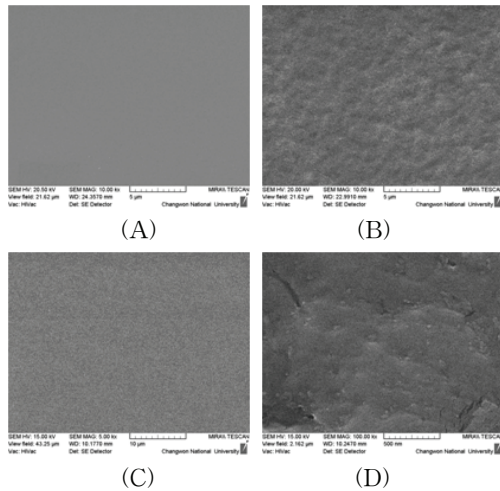


Fig. 4. SEM images($\times 10,000$) of acrylic emulsions; (A) PET, (B) AE-1, (C) AE-2, and (D) AE-1($\times 100,000$).

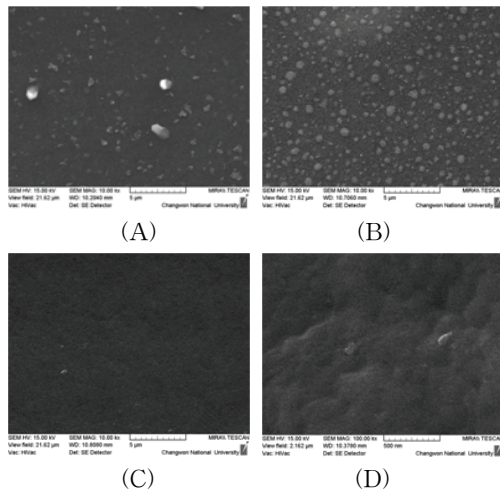


Fig. 5. SEM images($\times 10,000$) of Cu_xS nanocomposited emulsions; (A) AE1-CE2, (B) AE1-CE3, (C) AE1-CE3(After washing), and (D)

AE1-CE3(After washing, $\times 100,000$).

Cu_xS 나노입자 에멀전에 포함되어 있는 Cu_2S 의 형상 및 크기를 확인하기 위해서 100,000배의 고배율로 확인하였으나 그 형상이나 크기를 확인할 수는 없었으며, 좀 더 높은 배율로 확인하고자 하였지만 도포층이 열에 약하여 파괴됨으로써 분석 자체가 불가능하였다. 하지만 필름층의 색상과 EDS 분석결과로 Cu_xS 나노입자 에멀전 중에 포함된 Cu_xS 의 존재를 확인하였다.

3.4. 에멀전 중의 Cu_xS 의 확인

PET 필름 표면에 도포된 아크릴 에멀전과 Cu_xS 나노입자 에멀전 코팅층의 EDS 분석 결과를 Fig. 6.에 나타내었다. 8과 8.9 keV에서 Cu 피크를 확인하였고, 2.4 keV에서 S 피크를 확인함으로써 아크릴 에멀전으로부터 합성된 Cu_xS 나노입자 에멀전 중에 포함된 Cu_xS 를 확인할 수 있었다. 아크릴 에멀전으로부터 합성에 사용된 CuSO_4 를 포함한 반응물의 함량이 증가함에 따라 합성된 Cu_xS 의 함량이 증가함을 Cu의 량으로 확인하였다.

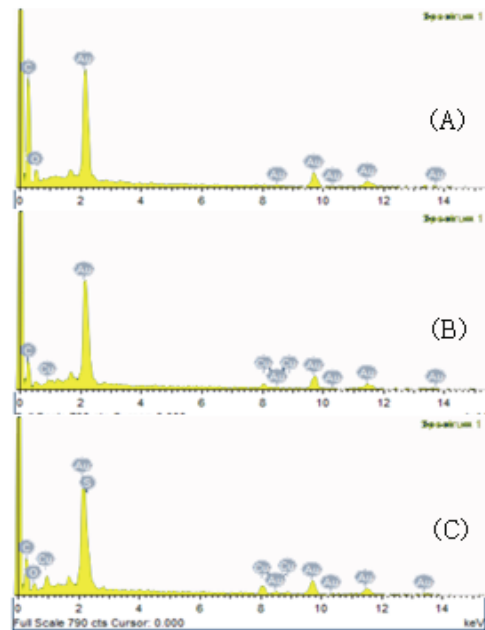


Fig. 6. EDS spectra of Cu_xS nanocomposited emulsions; (A) AE1, (B) AE1-CE2, and (C) AE1-CE3.

3.5. 에멀전의 광특성

Fig. 7.에는 본 실험에서 합성된 아크릴에멀전과 Cu_xS 나노입자 에멀전의 광특성을 PET 필름 표면에 도포하여 가시광선 영역에서의 광투과도를 조사하였다. Cu_xS 의 양이 증가함에 따라 더 많은 양의 가시광선을 흡수함을 알 수 있었으며, 특이하게도 600 nm의 빛은 다른 영역과 다르게 광흡수가 낮게 나타남을 알 수 있었다.

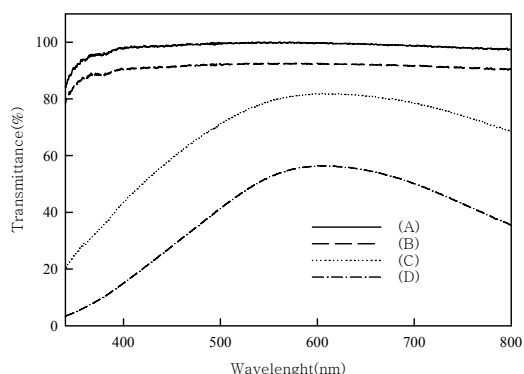


Fig. 7. Optical transmission spectra of PET films coated with emulsions; (A) AE1, (B) AE1-CE1, (C) AE1-CE2, and (D) AE1-CE3.

3.6. 에멀전의 용액안정성

20°C로 유지된 항온조에서 Cu_xS 나노입자 에멀전의 시간에 따른 용액의 안정성을 확인하였다. 아크릴 에멀전의 경우 합성 후 particle를 거의 찾아 볼 수 없었으며, 단량체의 조성에 따라 제조된 AE-1, AE-2 모두 우유빛의 용액으로 1개월이 지난 후에도 높은 유화안정성을 보였다. AE-1에 의해 제조된 Cu_xS 나노입자 에멀전 용액의 경우도 용액 중에서 합성된 Cu_xS 의 양이 증가함에 따라 용액의 색상이 진한 올리브그린색상을 나타내었으나 용액의 안정성에는 별다른 변화를 찾아볼 수 없었다. 다만 AE-2의 경우 반응물이 CuSO_4 의 양이 0.883 % 일 경우 Cu_xS 합성 반응 도중 중합체의 응집에 의한 particle 생성에 따른 침전이 발견되었다. 이는 합성된 Cu_xS 와 배위결합을 형성할 수 있는 AN의 양이 AE-1 보다 적기 때문으로 판단된다. AE-1의 경우도 CuSO_4 의 양을 1% 정도 증가시켜 반응하였을 때는 진한 올리브그린색

상의 침전이 생성됨을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 실험에서는 단량체로서 MMA, BA와 AN을 사용하여 pre-emulsion 중합법에 의해 particle의 형성이 거의 없고 용액안정성이 매우 우수한 아크릴 에멀전을 합성하였다. 그리고 합성된 아크릴 에멀전을 이용하여, 용액 중에서 직접 Cu_xS 나노입자를 합성하였다. 아크릴 에멀전에 첨가한 CuSO_4 등의 반응물 함량이 증가함에 따라 생성 Cu_xS 의 양도 증가하였으며 제조된 에멀전의 색상은 짙은 올리브그린색을 띄었다. 합성된 Cu_xS 나노입자 에멀전 용액을 PET 필름 위에 도포한 결과 가시광선을 흡수하는 깨끗한 표면을 갖는 코팅층을 형성할 수 있었으며, AN 함량이 50%인 AE-1에 의해 제조된 Cu_xS 나노입자 에멀전이 AE-2를 사용하여 제조된 에멀전 용액에 비해 더 많은 Cu_xS 를 포함하고 있었으며, 용액 안정성도 보다 우수하였다.

감사의 글

본 논문은 2009-2010년도 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. F. W. Billmeyer, "Textbook of Polymer Science", 3rd Ed., John Wiley & Sons, Inc. N. Y. (1984).
2. F. Candau, and R. H. Ottewill, "An Introduction to Polymer Colloids", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1990).
3. P. A. Lovell, and M. E. Aasser, "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", Chapter 18, John Wiley & Sons, Inc. N. Y., p. 620 (1997).
4. C. S. Chern, and H. Hsu, Semibatch Emulsion copolymerization of methyl methacrylate and butyl acrylate, *J. Appl.*

- Polym. Sci.*, **55**, 571 (1995).
5. E. Unzueta, and J. Forcada, Semi-continuous emulsion copolymerization of methyl methacrylate and n-butyl acrylate: 1. Effect of mixed emulsifiers in seeded polymerization, *Polymer*, **36**(5), 1045 (1995).
 6. K. Y. Moon, S. Lee, T. I. Min, and G. D. Suh, Study on soap-free emulsion copolymerization of styrene and AN, *Polymer(Korea)*, **5**(2), 122 (1981).
 7. M. C. Kim, C. S. Lee, and H. K. Park, Emulsion stability of water/oil emulsified fuel by associated with emulsifiers, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **25**, 395 (2008).
 8. S. T. Eckersley, Drying behavior of acrylic latexes, *Prog. Org. Coat.*, **23**(4), 387 (1994).
 9. C. S. Chern, Emulsion polymerization mechanisms and kinetics, *Prog. Polym. Sci.*, **31**, 443 (2006).
 10. A. B. Foster, P. A. Lovell, and M. A. Rabojohns, Control of adhesive properties through structured particle design of water-borne pressure-sensitive Adhesives, *Polymer*, **50**, 1654 (2009).
 11. B. Serrano, I. F. Pierola, J. Bravo, and J. Baselga, Effect of the morphology of two phase polymer blends on glass transition temperature, *Journal of Materials Processing Technology*, **141**(1), 123 (2003).