

비수계 분산중합으로 제조된 환경친화성 아크릴수지/나노클레이 복합재료의 특성 연구

김영호 · 이민호 · 전현열*,** · 이영철*** · 민병훈 · 김정호†

수원대학교 화학공학과
18323 경기도 화성시 봉담읍 와우안길 17
*한국과학기술연구원 물질구조제어단
02792 서울시 성북구 화랑로 14길 5
**과학기술연합대학원대학교 나노재료공학과
34113 대전광역시 유성구 가정로 217
***한국생산기술연구원 그린공정소재연구실용화그룹
31056 충청남도 천안시 서북구 입장면 양대기로길 89
(2015년 3월 30일 접수, 2015년 5월 18일 수정본 접수, 2015년 5월 19일 채택)

Properties of Eco-friendly Acrylic Resin/Clay Nanocomposites Prepared by Non-aqueous Dispersion (NAD) Polymerization

Yeongho Kim, Minho Lee, Hyeonyeol Jeon*,**, Young Chul Lee***, Byong Hun Min and Jeong Ho Kim†

Department of Chemical Engineering, University of Suwon, 17, Wauan-gil, Bongdam-eup, Hwaseong, Gyeonggi, 18323, Korea
*Center for Materials Architecturing, Korea Institute of Science and Technology, 5, Hwarangno 14-gil, Seongbuk-gu, Seoul, 02792, Korea
**Nanomaterials Science and Engineering, University of Science and Technology, 217, Gajung-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34113, Korea
***Green Process and Material R&D Group, Korea Institute of Industrial Technology, 89, Yangdaegiro-gil, Ipjang-myeon, Seobuk-gu, Cheonan, Chungnam, 31056, Korea

(Received 30 March 2015; Received in revised form 18 May 2015; accepted 19 May 2015)

요 약

본 연구에서는 아크릴과 소량의 스티렌 모노머에 나노클레이인 순수한 몬모릴로나이트(Pristine montmorillonite: PM) 또는 개질된 몬모릴로나이트(30B 또는 25A)를 첨가한 후 비수계 분산(NAD) 중합에 의해 환경친화성 아크릴/나노클레이 NAD수지 복합재료를 제조하고 나노클레이가 이 NAD 수지의 중합물성 및 복합재료의 물리적 물성에 주는 영향에 대해 연구하였다. 중합 후의 NAD 수지의 입자 균일성 측면에서 나노클레이는 초기에 안정제와 함께 투입하는 것이 유리하였고 중합된 NAD수지의 고형분, 산가, 점도 결과에서는 유기화제로 개질된 25A를 첨가할 경우가 다른 나노클레이를 첨가할 경우보다 좋은 물성을 주는 것으로 나타났다. 25A첨가 NAD수지는 GPC 측정시 분자량의 증가와 다분산지수의 감소로도 좋은 물성이 확인되었다. 나노클레이 25A가 수지내에 잘 분산된 것은 XRD 결과에서 나노클레이의 층간거리 증가로 확인 되었고 열적 물성 측정 결과와 동적 기계적 물성 측정에서도 나노클레이 25A를 포함한 NAD 수지의 유리전이온도가 가장 높게 나타났으며 저장 탄성률 또한 25A경우가 가장 우수한 것으로 관찰되었다. 따라서 비수계 분산중합에 의해 아크릴/나노클레이 NAD수지를 제조할 경우에는 나노클레이로 25A를 첨가하는 것이 가장 좋은 물성을 얻을 수 있음을 확인할 수 있었다.

Abstract – Eco-friendly acrylic resin/clay nanocomposites containing pristine montmorillonite (PM) or modified clays (30B and 25A) were prepared from acrylic and styrenic monomers using non-aqueous dispersion (NAD) polymerization. Effect of nanoclays on physical properties of polymerization product and resulting nanocomposites was investigated. In view of NAD particle stability, addition of nanoclay at the beginning of polymerization is proved to be good. Results of gel fraction, acid value and viscosity of the NAD product showed that nanocomposites containing clay 25A showed better physical properties than the ones with other clays. GPC results exhibit the increase in molecular weight

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jhkim@suwon.ac.kr

‡이 논문은 공주대학교 박균영 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

and decrease in polydispersity index for the 25A nanocomposite. Increase in layer distance confirmed from XRD analysis showed good dispersion of 25A in the nanocomposite. Thermal and dynamic mechanical analysis showed that highest glass transition temperature and storage modulus for 25A nanocomposites. These results indicate that 25A nanoclay gives the best properties in the process of non-aqueous dispersion polymerization of acrylic resin/nanoclay nanocomposites.

Key words: NAD, Dispersion polymerization, Acrylic resin, Clay, Nanocomposite

1. 서 론

환경문제에 대한 관심의 증가로 인하여 도료 분야에서는 도료의 유기용제로 사용되는 휘발성 유기화합물(VOC)을 줄이고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다[1]. 도료의 유기용제로는 주로 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 계열 화합물이 많이 사용되고 있는데, 이들의 배출량을 최소화 시키는 것이 도료 개발에서는 필수적이 되고 있다[2].

현재 도료에 사용되고 있는 주요 수지로는 아크릴 수지, 에폭시 수지, 폴리우레탄 등이 있다. 이 중에서도 아크릴계 수지가 무색 투명하고 변색이 잘 되지 않으며 내후성, 내오염성 및 내약품성 등이 우수하여 도료의 기본수지로 가장 널리 사용되고 있고 따라서 많은 연구가 이루어지고 있다[3-5].

아크릴수지의 중합방법으로는 용액, 유화 및 분산중합이 있다. 용액중합은 반응온도를 조절하기 용이한 장점 등이 있으나 용액 중에 생성된 고분자의 회수 문제 등으로 인하여 실험실적 생산이나 소량 생산 등의 이외에는 많이 이용되고 있지 않다. 유화중합은 유화제를 이용하여 안정화된 단량체를 유지하면서 중합하는 방법으로 높은 분자량의 고분자 합성이 가능하고 중합공정이 안정적이나 유화제가 회수된 고분자에 잔류하는 등의 단점이 있다[6].

분산중합은 단량체를 분산매에 분산시킨 후 중합하는 방법으로 생성된 고분자의 분산매 내에서의 안정성을 유지하기 위해서 주로 공중합 고분자로 이루어진 안정제를 이용하게 된다[7]. 분산중합에 의해 생성된 고분자는 같은 양의 고분자를 용액으로 제조 하였을 때 보다 상대적으로 낮은 점도를 유지할 수 있어서 도료로 많이 이용되고 있다. 따라서 본 연구에서는 분산중합을 이용하여 아크릴 수지를 제조하는 것에 대해 연구하였다.

위에서 언급한 바와 같이 분산중합 시에는 분산매가 사용되는데 분산매의 종류에 따라 분산중합은 수계(Aqueous)와 비수계(Non-aqueous) 분산중합으로 분류된다. 수계 분산중합은 낮은 화재 위험성, 무독성 및 경제성 등 실용적인 장점들을 가지고 있으나 도료로 사용시 도막형성 공정에서 주변 환경의 영향으로 도막의 일관성 있는 제어가 용이하지 않은 단점을 가지고 있다. 또한 물의 잠열이 유기 용매의 잠열보다 크기 때문에 도막 형성 시 유기용매의 경우보다 더 많은 열을 필요로 하며 물의 어는점이 높아 낮은 온도에서의 사용이 어렵고 형성된 도막의 물성도 취약한 경우가 많다[8,9]. 반면에 비수계 분산중합은 물이 아닌 분산매를 사용하여 중합을 진행하는 것으로 도료의 도막 물성 등이 우수한 장점을 가지고 있다[10-12]. 다만 수계와 비교하여 환경친화성이 떨어지는 단점이 있는데 본 연구에서는 비수계 분산매로서 환경에 특히 유해한 방향족 화합물의 양을 최대한 줄이고, 지방족 용매의 양을 늘린 혼합용매를 사용하여 환경친화성을 최대한 향상시키면서 실험을 진행하도록 하였다.

최근에는 층상 구조의 점토 광물인 몬모릴로나이트(Pristine monmorillonite: PM)를 이용하는 고분자 나노 복합소재에 대한 연구가 많이 이루어지고 있다. 나노클레이로 알려진 몬모릴로나이트를 함유한 나노 복합소재는 기계적 물성을 강화시킬 뿐만 아니라 우수

한 내열성, 낮은 기체 투과성, 난연성의 부여 등 여러 가지 장점을 줄 수 있는 무기 첨가제로 알려져 있다. 이 나노클레이는 복합재료로 제조되었을 때 고분자 matrix에 나노 크기로 균일하게 분산될 경우 고분자/나노클레이 복합재료의 물성을 향상시킨다는 것이 보고되고 있다[13-15]. 나노클레이는 강한 친수성을 띄고 있으므로 고분자에 첨가할 경우 분산이 어려운 경우가 많아서 클레이의 표면을 유기화제로 개질한 후 혼합하는 연구가 많이 보고되고 있다[16, 17]. 또한 클레이를 함유하는 나노 복합재료의 제조방법에는 중합시 첨가하는 중합법, 용액상태에서 혼합하는 용액법, 압출기 등에서 고분자를 용융시키면서 혼합하는 용융 삽입법이 있는데 클레이의 균일한 분산을 위해서는 중합법이나 용액법이 유리한 것으로 알려져 있다. 내구성이나 내열성 면에서 도료의 경우 적절히 높은 분자량과 적절한 유리전이온도가 요구된다. 따라서 클레이를 첨가한 아크릴수지의 경우 클레이의 첨가에 의해 분자량이나 유리전이온도가 어떻게 변화하는지를 파악하는 것은 매우 중요한 사항이다.

본 연구에서는 중합법을 이용하여 클레이를 첨가한 나노 복합재료를 제조하는 연구를 수행하였다. 클레이를 포함하는 중합 결과물을 도료로 이용하기 위하여 비수계 분산중합방법에 의해 아크릴수지/나노클레이 복합재료를 제조하였다. 여기에 첨가되는 나노클레이는 자연상태 그대로인 PM 또는 유기화제로 개질된 30B 및 25A를 사용하였다. 이를 통하여 클레이가 분산 중합시 아크릴수지의 중합에 주는 영향에 대해 연구하고 제조된 나노 복합재료의 물리적 특성에 미치는 영향에 대해서도 연구하였다. GPC를 이용하여 중합된 아크릴수지의 분자량 등을 조사하였고 제조된 복합재료는 XRD와 DSC 및 DMA를 사용하여 클레이의 분산 상태 및 열적 물성과 기계적 물성을 확인하였다.

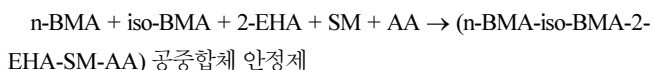
2. 실험

2-1. 실험 재료

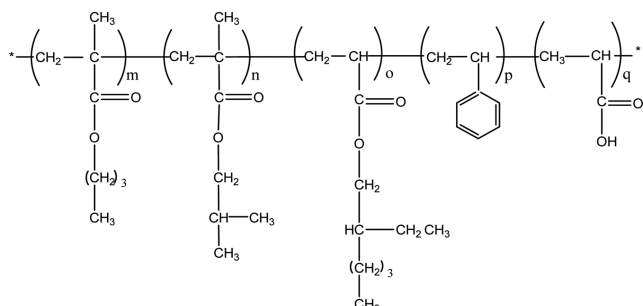
본 연구에서 사용된 단량체는 styrene (SM, Showa), n-butyl methacrylate (BMA, Junsei), iso-butyl methacrylate (iso-BMA, Aldrich), 2-ethylhexylacrylate (2-EHA, Junsei), acrylic acid (AA, Junsei), 2-hydroxyethyl methacrylate (2-HEMA, Junsei), methyl methacrylate (MMA, Acros Organics), ethyl acrylate (EA, Samchun)을 사용하였다. 개시제로는 t-butyl peroxy 2-ethylhexanoate (t-BPEH, Seki Arkema)를 사용하였고 용매는 지방족 용매인 미네랄 스피릿과 방향족 용매인 코코졸을 혼합하여 사용하였다. 클레이는 Southern Clay Product의 몬모릴로나이트로 이온교환능(CEC, cation exchange capacity)이 92.6 meq/100 g인 순수한 몬모릴로나이트(PM)와 유기화제로 표면이 개질된 Cloisite 30B (CEC: 90.0 meq/100 g)와 Cloisite 25A (CEC: 95.0 meq/100 g)를 사용하였다. 30B와 25A는 methyl tallow bis-2-hydroxyethyl의 제4급 암모늄염과 dimethyl dehydrogenated tallow 2-ethylhexyl의 제4급 암모늄염으로 각각 개질된 클레이이다.

2-2. 안정제의 제조

비수계 분산중합은 중합된 고분자가 안정제(Stabilizer)에 의해 분산되기 때문에 안정제의 역할이 중요하다. 안정제는 아크릴수지와 용매의 계면에 위치하면서 입체반발작용에 의해 분산상의 안정화를 이루게 된다. 안정제로 이용되는 수지는 아크릴수지 및 용매와 친화성이 있게 된다[18,19]. 본 연구에서 안정제는 SM, n-BMA, iso-BMA, 2-EHA, AA를 15.0 : 7.5 : 17.2 : 9.0 : 1.0의 wt%로 혼합한 모노머에 개시제로 t-BPEH를 0.3 wt%를 넣고 미네랄 스피릿과 코코올을 80:20으로 혼합한 용매를 이용하여 다음과 같이 제조하였다.



공중합체 안정제는 다음과 같은 구조를 가진다.

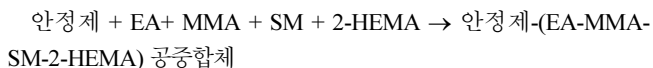


중합 장치로는 응축기와 적하용 패널이 장착된 4 구 플라스크를 이용하였다. 중합의 단계는 3단계로 나누었으며, 1단계는 혼합 단량체 및 용매를 투입한 후 100 °C로 승온 시켜 30 분 동안 반응을 유지 시켰다. 2단계는 혼합 단량체 및 개시제를 3 시간에 걸쳐 일정 시간 동안 일정한 양을 적하시킨 후 1시간동안 반응을 유지 시켰다. 3단계는 용매와 개시제를 첨가하였으며 4 시간에 걸쳐 단량체 일정량을 적하하였다. 교반기의 속도는 100 rpm으로 하였고, 질소가스를 사용하여 산화를 방지하였다.

2-3. 안정제로부터 아크릴수지/나노클레이 복합재료 제조

제조된 안정제를 이용하여 순수한 아크릴 수지 및 아크릴수지/나노클레이 복합재료를 분산중합에 의해 제조하였다. Table 1에 본 연구에서 제조된 복합재료의 조성과 표기방법에 대해 나타내었다. 아크릴수지 및 아크릴수지/나노클레이 복합재료는 분산중합에 의해 중합된 고분자가 용매에 입자로 분산된 형태로 얻어졌다. 순수한 아크릴수지를 중합하는 경우에는 Table 1에 N-0로 표기하였는데 안정제 32 wt%와 개시제 0.7 wt%를 용매 28.7 wt%와 함께 중합 반응기에

투입 한 후 100°C로 승온 시켰다. 용매는 미네랄 스피릿과 코코올을 80:20으로 혼합한 혼합용매를 사용하였다. 다음에 SM, 2-HEMA, MMA, EA를 혼합한 단량체 38.6 wt% 를 깔때기를 이용하여 중합 시작과 함께 한 방울씩 반응기내로 적하 하면서 다음과 같이 중합반응을 진행하였다.



아크릴수지/나노클레이 복합재료의 경우에는 나노클레이로 각각 PM, 30B 또는 25A를 2.0 wt%씩 첨가하였는데 Table 1에서 각각 NPM, N30B, N25A로 표기하였다. 이 경우 나노클레이 외에 안정제, 단량체, 용매 등은 순수한 아크릴수지 합성의 경우와 마찬가지로 투입하여 분산 중합하였다. 중합시 나노클레이가 첨가된 경우는 위에서 언급한 안정제-(EA + MMA + SM + 2-HEMA) 공중합체에 나노클레이가 물리적 또는 화학적으로 첨가된 형태를 얻게 된다.

아크릴수지/나노클레이 복합재료 제조 과정에서 나노클레이의 투입시기가 중합된 아크릴/나노클레이 복합재료의 물성에 영향을 줄 것으로 생각되어 나노클레이의 투입시기에 대한 실험을 실시하였다. 그 결과 다음의 3.1절에서 보인 바와 같이 실험 초기에 안정제와 함께 투입하는 것이 가장 좋은 것으로 나타나서 이후 모든 실험에서 나노클레이는 혼합 용매와 함께 초음파 분쇄한 후 초기에 안정제와 함께 투입하였다. 교반기 속도는 역시 100 rpm로 하였으며 질소가스를 사용하여 산화를 방지하였다.

2-4. 측정 및 분석

본 연구에서 제조된 아크릴수지/나노클레이 복합재료는 산가 측정을 통해 복합재료에 포함된 유리산(free acid)의 양을 알 수 있다. 산가 측정은 0.1 N KOH, 페놀프탈레인 지시약 및 중성용제(톨루엔, 이소 프로필 알코올)을 이용하여 수행했다. 또한 제조된 복합재료의 분산매 내에서의 점도는 진동형 점도계(SV-10, AND)를 사용하여 25 °C에서 30 분간 측정하였다.

제조된 복합재료의 수평균 분자량 및 질량평균 분자량을 측정하기 위해서 GPC (Gel permeation chromatography, JASCO, PU-2080 plus, Japan)를 이용하였다. 표준물질은 PS (Polystyrene), 용매는 THF 를 사용하였다. 제조된 복합재료의 구조 분석을 위해 Proton-NMR (Agilent, 600 MHz FT NMR, U.S.A.)로 CDCl₃를 용매로 사용하여 분석하였다. 분산매내에서의 아크릴 수지의 입도분포는 Zeta-potential & Particle size Analyzer (Photol Otsuka Electronics, ELSZ-1000, Japan)을 이용하여 측정하였다. Clay의 층간 거리의 변화를 확인

Table 1. Sample composition and designation

Stabilizer			Acryl resin/nanoclay composites		N-0	NPM	N30B	N25A
Monomer and stabilizer ingredients (wt%)	SM	15	Monomer and stabilizer ingredients (wt%)	Stabilizer	32	31.3	31.3	31.3
	n-BMA	7.5		SM	4.8	4.7	4.7	4.7
	iso-BMA	17.2		2-HEMA	5.8	5.7	5.7	5.7
	2-EHA	9		MMA	5.8	5.7	5.7	5.7
	AA	1		EA	22.2	21.7	21.7	21.7
Solvent (wt%)		50	Solvent (wt%)		28.7	28.2	28.2	28.2
Initiator (wt%)		0.3	Initiator (wt%)		0.7	0.7	0.7	0.7
Clay loading (wt%)				PM	-	2	-	-
				30B	-	-	2	-
				25A	-	-	-	2

하기 위해 X선 회절 분석기(X-ray diffractometer, X'PERT, Philips, Cu radiation $\lambda=0.154$ nm)로 $1.5\sim 10^\circ$ 범위에서 0.02° 간격으로 $2^\circ/\text{min}$ 속도로 측정하였다. 복합재료를 필름형태로 만들어 시차주사열량 분석기(Differential scanning calorimeter, TA Ins., DSC2010, U.S.A.)을 이용하여 질소 퍼지 상태에서 -40°C 에서 120°C 까지 승온 속도 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하여 복합재료의 유리전이온도를 측정하였다.

또한 동역학적 물성분석을 위하여 DMA (Dynamic mechanical analysis, SEICO INST., Seiko Exstar 6000, Japan)를 이용하였으며, 복합재료는 길이 30 mm, 폭 7.5 mm 및 두께 1 mm의 시편을 제조하여 Tension mode로 1 Hz의 조건에서 온도 $-40\sim 100^\circ\text{C}$ 까지 승온 속도 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 하면서 저장 탄성율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 나노클레이의 첨가시기에 따른 NAD수지의 특성

나노클레이를 포함하는 아크릴/나노클레이 NAD수지의 제조 과정에서 나노클레이의 첨가시기가 중요한 요인이 될 것으로 판단되어 이에 대해 실험하였다. 먼저 나노클레이 중에서 25A를 선정 하여서 1 wt%를 용매와 함께 초음파 분쇄한 후 분산중합에 투입하였다. 나노클레이의 첨가 시기는 초기에 투입하는 방법, 모노머의 적하 시 함께 투입하는 방법, 분산중합이 완료된 후 첨가하는 방법 등 세 가지에 대해 실험하였다. 세 가지 방법으로 제조된 나노 복합재료에 대해 용매에 분산되어 있는 아크릴수지 입자의 크기를 측정한 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

Fig. 1에서 NC-1은 나노클레이를 초기에 안정제와 함께 첨가한 경우, NC-2는 단량체 적하 시에 첨가한 것, NC-3는 반응이 완료된 후 첨가하고 기계적으로 교반한 것이다. Fig. 1에서 보면 NC-2의 경우 입자의 크기가 약 $0.5\ \mu\text{m}$ 와 $10\ \mu\text{m}$ 두 가지로 나타났다. 따라서 이 경우는 입자의 크기가 균일하지 않아서 단량체와 함께 투입하는 것은 적절하지 않은 것으로 판단되었다. NC-3와 같이 중합 후에 혼합한 경우는 입자크기는 균일하지만 혼합 후 나노클레이가 분산매로부터 분리되어 밑으로 침강하는 것으로 나타나서 역시 적절하지 않은 것으로 판단되었다. 중합 시작시에 안정제와 함께 나노클레이를 첨가하는 NC-1의 경우가 입자 크기는 $0.6\ \mu\text{m}$ 정도로 균일하게 나오고 동시에 분산매에 대한 분산도 좋은 것으로 나타났다. 따라서 이후

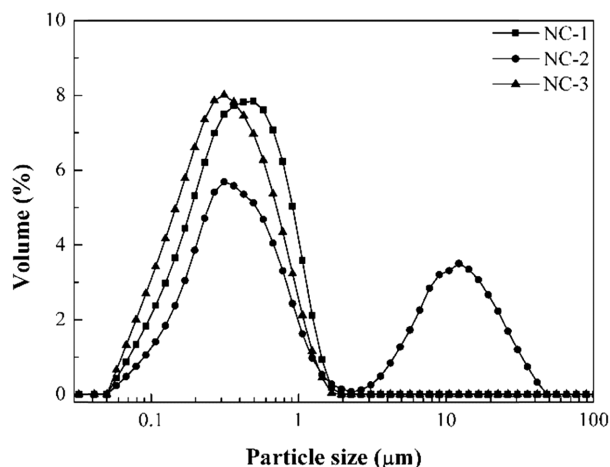


Fig. 1. Particle size distribution of acryl resin/nanoclay composites according to addition time of clay.

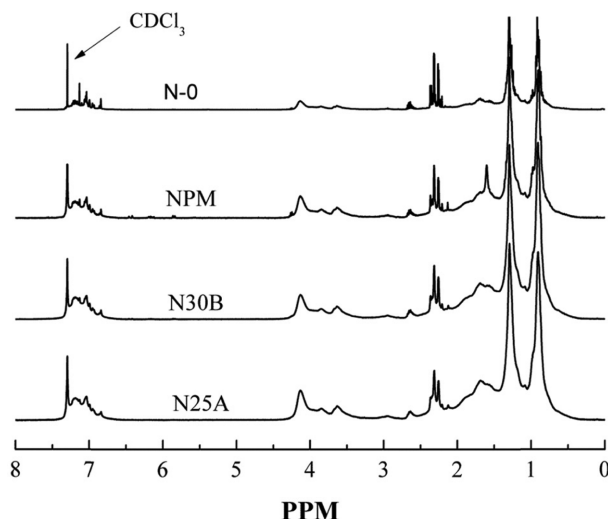


Fig. 2. Proton NMR of stabilizer and acryl resin/nanoclay composites.

실험부터는 나노클레이를 수지 합성 시작 시에 안정제와 함께 첨가하는 것으로 실험을 진행하였다.

3-2. 아크릴/나노클레이 NAD 수지의 중합물성

나노클레이 PM, 30B, 25A를 중합 시작시 첨가하면서 안정제 및 모노머들과 함께 분산중합을 진행하였다. 모노머와 안정제, 개시제 등 중합시료의 조성은 Table 1에 보인 바와 같다. 여기서 N-0, NPM, N30B, N25A는 각각 나노클레이를 첨가하지 않고 중합된 NAD수지 및 나노클레이인 PM, 30B, 25A를 첨가하고 중합된 NAD수지를 나타낸다. 이러한 조성으로 분산 중합된 아크릴 수지/나노클레이 복합재료의 proton-NMR 스펙트럼을 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 고분자 형태 물질 특유의 폭이 넓은 피크가 나타나서 고분자가 얻어졌음을 알 수 있었다. 4.2 ppm 근처의 피크는 아크릴인 MMA 또는 EHA등의 측쇄의 메틸렌의 수소로부터 나오는 것이고 7.3 ppm부근의 피크는 스티렌의 페닐기의 수소로부터 기인하는 것인데 아크릴과 스티렌 모노머가 모두 합성된 고분자에 포함되어 있고 또한 모두 피크가 넓은 형태로 나타나서 고분자로 중합되었음을 확인할 수 있었다.

중합된 아크릴/나노클레이 NAD수지의 고형분, 산가 및 점도 측정 결과를 Table 2에 나타내었다. 고형분인 겔 함량을 보면 N-0 또는 NPM의 경우는 59와 55로 큰 차이가 없었으나 N30B와 N25A의 경우는 66과 67로 증가하여 나노클레이의 첨가가 분자량을 증가시킨 것으로 나타났다. 분자량의 증가는 안정제와 모노머간의 반응 증가에 의한 것일 가능성이 크므로 산가 측정을 통하여 이를 조사하였다.

중합된 NAD수지의 산가를 측정한 결과 중합전의 안정제의 산가는 5.26로 측정되었는데 중합후 나노클레이가 포함되지 않은 N-0의 산

Table 2. Basic properties of acryl resin/nanoclay composites

Samples	Gel fraction (%)	Acid value	Viscosity (cP)
Stabilizer	47	5.26	6,680
N-0	59	2.25	6,530
NPM	55	2.40	9,290
N30B	66	2.07	10,620
N25A	67	1.91	12,000

가는 2.25로 나타났다. 이는 실험방법에서 나타난 바와 같이 안정제에는 AA가 공중합체에 포함되어 있고 따라서 NAD 수지 합성시 EA, MMA, SM, 2-HEMA 등의 모노머와 함께 반응이 되는 동안 AA의 -COOH가 2-HEMA의 -OH와 반응하여 산가가 감소하기 때문으로 보인다.

N30B 및 N25A와 같이 나노클레이가 포함된 NAD수지는 각각 2.07, 1.91로 측정되어 N-0에 비해 반응성 정도가 증가한 것으로 나타났다. 따라서 N30B 및 N25A나노클레이에 의해 분자량이 증가된 것으로 생각되었다. 반면 NPM은 산가가 2.40으로 나노클레이를 첨가하지 않은 N-0보다 높아서 PM이 오히려 안정제와 모노머간의 반응을 억제한 것으로 나타났다. 나노클레이가 첨가되면 나노클레이에 있는 -OH가 AA의 -COOH와 반응할 수도 있는데 이로 인하여 안정제와 PM의 일부가 반응하여 중합중인 아크릴 모노머와의 결합을 일부 방해하여 분자량이 저하된 것으로 생각된다. 또한 나노클레이 30B 또는 25A가 첨가되었을 경우에는 30B 또는 25A의 개질제가 안정제 및 중합중인 아크릴 모노머와의 친화성이 커서 이들의 접촉을 촉진하여 분자량이 증가되고 이들 사이에 있는 AA와 2-HEMA 사이의 반응도 촉진시킨 것으로 보여졌다.

중합된 NAD수지의 점도 결과를 보면 나노클레이를 첨가하지 않은 N-0의 점도는 6530 cP로 나타났다. 나노클레이 PM, 30B 및 25A를 첨가한 복합재료인 NPM, N30B, N25A는 각각 9,290, 10,620 및 12,000 cP로 측정되어 나노클레이를 첨가하지 않은 경우와 비교하여 점도가 증가한 것으로 나타났다. 나노클레이 첨가 후 중합시 점도가 증가한 이유로는 두 가지 요인이 생각된다. 첫번째는 나노클레이 무기물의 첨가로 인한 분산수지의 점성의 증가이고 두번째는 나노클레이의 첨가에 의해 분자량이 증가했기 때문이다. 분자량의 증가는 앞의 산가 측정에서도 확인되었는데 이를 정량적으로 조사하기 위하여 다음절에서 보인 바와 같이 GPC를 이용하여 분자량을 측정하여 보았다.

3-3. 아크릴/나노클레이 NAD 수지의 분자량 및 다분산지수

Table 3에 중합된 아크릴/나노클레이 NAD수지에 대해 GPC를 이용하여 측정한 수평균 분자량(M_n), 질량평균 분자량(M_w) 및 다분산지수(Polydispersity index, PDI)를 나타내었다. 질량평균 분자량의 경우 N-0는 98,575으로 측정되었는데 NPM의 경우는 95,696으로 오히려 약간 감소하였으나 N30B와 N25A는 100,474와 107,875로 증가하였다. 이는 앞에서 언급한 산가 측정 결과와도 일치하는 것으로 산가가 N-0보다 증가한 NPM의 경우 안정제와 모노머의 반응성이 감소하여 분자량이 저하된 것으로 생각된다. 특히 주목할만한 결과는 N25A 복합재료로 이 경우 가장 분자량의 증가폭이 컸는데 역시 산가 감소 결과와 일치하였다. 분자량의 다분산지수인 PDI도 N25A 복합재료가 2.80로 가장 작아서 N25A의 경우에 가장 분자량 분포도 작고 균일한 고분자들이 합성되고 있는 것을 확인하였다. 따라서

Table 3. Number average, weight average molecular weight and PDI of acryl resin/nanoclay composites

Samples	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	PDI (M_w/M_n)
Stabilizer	57,749	135,770	2.34
N-0	30,950	98,575	3.19
NPM	20,940	95,696	4.57
N30B	27,490	100,474	3.53
N25A	38,490	107,875	2.80

나노클레이를 포함하는 NAD수지의 경우 나노클레이 중 25A를 첨가하는 것이 분자량이나 분산지수 등 여러 가지 중합 물성 면에서 가장 좋은 것을 확인할 수 있었다.

3-4. 아크릴/나노클레이 NAD 수지의 XRD 분석

비수계 분산중합으로 중합된 아크릴/나노클레이 NAD수지에서 나노클레이의 수지 내에서의 분산 상태를 확인하기 위해서 나노클레이 PM, 30B, 25A의 층간 거리를 확인할 수 있는 XRD분석 결과를 Fig. 3의 (a), (b) 및 (c)에 각각 나타내었다. PM의 고유 피크는 $2\theta = 7.5^\circ$ (층간거리 $d=1.17$ nm) 이나 NPM의 경우에는 관찰되지 않았다.

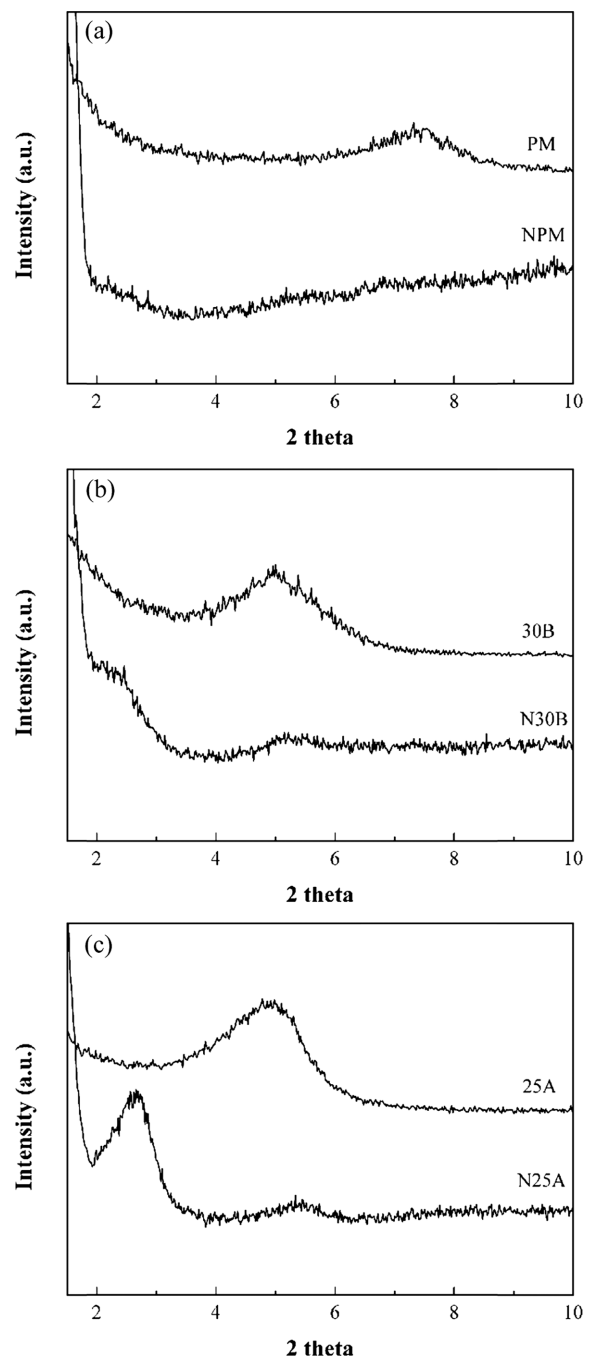


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of clay and acryl resin/nanoclay composites ((a) PM and NPM, (b) 30B and N30B, (c) 25A and N25A).

30B의 경우는 고유 피크가 $2\theta=5.2^\circ$ ($d=1.78$ nm)에서 관찰되는데 N30B의 경우 일부는 원래 위치에 남아있고 일부는 $2\theta=2.3^\circ$ 근처에서 나타나서 층간거리가 3.60 nm로 증가된 것을 볼 수 있었다. 25A의 경우는 고유 피크가 $2\theta=5^\circ$ ($d=1.79$ nm)에서 나타나지만 N25A에서는 층간거리가 3.45 nm로 증가되었다. 이러한 XRD결과로 볼 때 아크릴/나노클레이 NAD 수지에서 나노클레이 PM, 30B 및 25A 모두 나노클레이가 exfoliation 또는 intercalation 정도로 수지 내에 잘 분산되어 있음을 확인할 수 있었다.

3-5. 아크릴수지/나노클레이 복합재료의 열적 물성 및 동적 기계적 물성

비수계 분산중합을 이용하여 제조된 아크릴수지/나노클레이 NAD수지 복합재료의 유리전이온도 T_g 를 측정하였다. 나노클레이 PM, 30B 및 25A를 포함한 복합재료의 DSC 열분석도를 Fig. 4에 나타내었는데 여기서 볼 수 있듯이 N-0의 경우 30.4°C 에서 T_g 가 관찰되었고, N30B 및 N25A 복합재료의 T_g 는 33.7°C 및 34.5°C 로 상승하는 것이 확인되었다. 반면에 PM을 첨가한 경우의 NPM 복합재료의 T_g 는 23.5°C 로 관찰되었다. 나노클레이 30B 및 25A의 경우는 클레이에 부착되어있는 유기화제가 아크릴수지와 친화성을 높여 주어서 아크릴수지의 움직임을 어렵게 하므로 유리전이온도가 상승된 것으로 보여진다. PM의 경우에는 N30B 또는 N25A와 비교하여

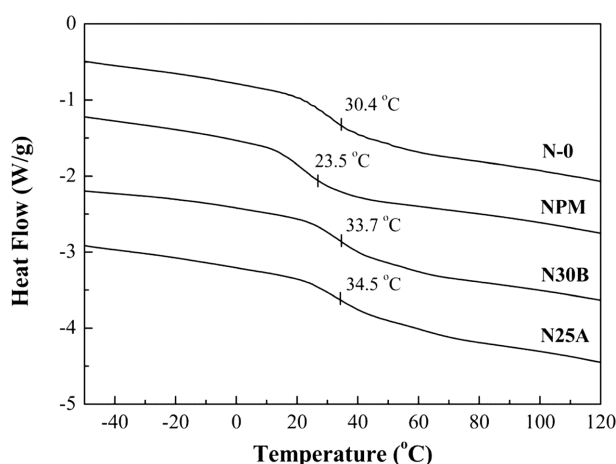


Fig. 4. DSC thermograms of acryl resin/nanoclay composites.

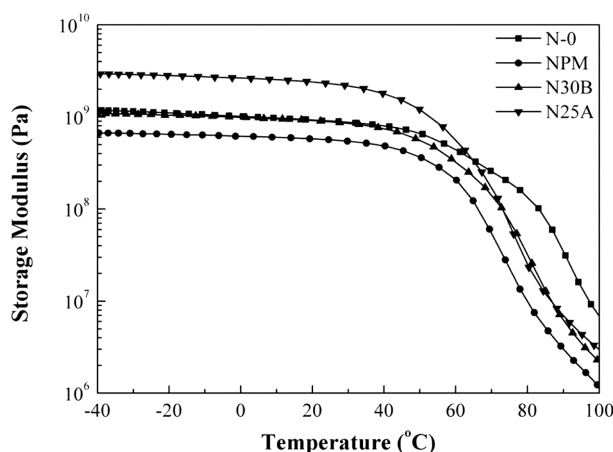


Fig. 5. Storage modulus of acryl resin/nanoclay composites.

상대적으로 분자량이 낮아서 T_g 가 저하된 것으로 생각된다.

아크릴수지/나노클레이 복합재료의 동적 기계적 물성을 측정한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. DMA를 이용하여 인장모드로 온도에 따른 저장 탄성율의 변화를 측정한 것인데 아크릴수지에 30B를 첨가한 경우의 상온에서의 저장탄성율은 1.2×10^9 로 나노클레이를 첨가하지 않은 N-0와 유사하였다. PM을 첨가한 NPM은 오히려 N-0보다 낮은 6.71×10^8 정도의 저장 탄성율을 나타내었고 반면에 25A를 첨가한 N25A는 3.00×10^9 로 가장 높은 탄성율을 나타내었다. 이 결과는 열적 물성과 유사한 경향을 보여 PM 첨가시에는 물성이 저하되고 25A 첨가시에 가장 좋은 물성을 얻을 수 있는 것을 보여주었다.

따라서 위에서 살펴본 바와 같이 중합 후의 여러가지 물성 및 복합재료의 저장탄성율 등 모든 물성에 있어서 나노클레이로 25A를 첨가하여 아크릴/나노클레이 NAD수지를 제조하는 것이 가장 바람직하다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 아크릴 및 소량의 스티렌 모노머에 나노클레이인 몬토릴로나이트(PM) 또는 유기화제로 개질된 나노클레이(30B 또는 25A)를 첨가한 후 환경친화성 비수계 분산중합을 이용하여 아크릴/나노클레이 NAD수지를 합성하고 나노클레이가 이 NAD 수지의 중합물성 및 복합재료의 물리적 물성에 주는 영향에 대해 연구하였다.

분산중합시 나노클레이는 초기에 안정제와 함께 투입하는 것이 NAD수지에서 균일한 입자를 얻을 수 있어서 가장 좋은 것으로 나타났다. 중합 후 고형분, 산가, 점도 측정 결과 유기화제로 개질된 25A를 첨가할 경우에 중합이 가장 효과적으로 진행되는 것으로 나타났다. 이는 GPC 측정 결과 분자량의 증가와 다분산지수의 감소로도 확인되었다.

XRD를 이용하여 복합재료 내의 나노클레이의 층간 간격을 조사한 결과 25A등의 나노클레이의 층간거리가 증가하여 수지 내에 효과적으로 잘 분산되어 있음을 확인하였다.

아크릴수지/나노클레이 복합재료의 열적물성 측정 결과도 나노클레이 25A를 포함한 NAD수지의 유리전이온도가 가장 높게 나타났으며 저장 탄성율 또한 25A가 가장 우수한 것으로 관찰되어서 비수계 분산중합에 의한 아크릴/나노클레이 NAD수지의 제조 시에는 나노클레이로 25A를 첨가하는 것이 가장 효과적인 것을 확인할 수 있었다.

References

1. Chung, D. J., You, H. J., Kim, S. K., Kim, M. S., Park, H. S. and Kim, T. O., "Optimum Synthesis Condition of Acrylic Resins for High-Solid Coatings Containing Caprolactone Group," *Korean J. Oil Chemists' Soc.*, **21**(3) 197-203(2004).
2. Hwang, S. I., Kim, Y. J. and Kim, D. K., "A Study on the Synthesis of Acrylic Phenol Resins and Their Properties as a Paint," *Appl. Chem. Eng.*, **24**(2), 171-176(2013).
3. 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), 49-58(1993).
4. Kim, B. S., Hong, M. G., Yoo, B. W., Lee, M. G., Lee, W. I. and Song, K. C. "Preparation of Waterborne Polyurethane-Acrylic Hybrid Solutions from Different Types of Acrylate Monomers,"

- Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(3), 410-416(2012).
5. Oh, D. G. and Kim, J.H., "Polymerization of Environmentally Friendly Acrylic Resin by Non-Aqueous Dispersion," *Clean Tech.*, **13**(3), 208-214(2007).
 6. Hwang, M. J. and Moon, H., "Influence of Different Polymerization Methodologies on Physical Properties of Polymer Particles," *J. Adv. Eng. And Tech.*, **1**(2), 301-305(2008).
 7. Lok, K. P. and Ober, C. K., "Particle Size Control in Dispersion Polymerization of Polystyrene," *J. Chem.*, **63**(1), 209-216(1985).
 8. 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), 5701-5706(2006).
 9. Schuman, T., Wikstrom, M. and Rigdahl, M., "Dispersion Coating with Carboxylated and Cross-linked Styrene-butadiene Latices. 1. Effect of Some Polymer Characteristics on Film Properties," *J. Porgcoat.*, **51**(3), 220-227(2004).
 10. Oh, D. G., Lee, K. H., Kim, W. T., Min, B. H., Chung, D. W., Lee, J. D. and Kim, J. H., "Optimum Condition for Non-Aqueous Dispersion Polymerization of Environmentally-friendly Acrylic Resin," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**(4), 370-375(2008).
 11. Mamiya, T., Katsurahara, T. and Oshikubo, H., "Film Properties of Silicone Modified Non-aqueous Acrylic Polymer Dispersion," *J. Porgcoat.*, **45**(2-3), 219-224(2002).
 12. Carter, N., MacDonald, W. A., Pitman, D. and Ryan, T. G., "High Temperature Non-aqueous Dispersion Polymerisation of Aromatic Main Chain Liquid Crystal Polymers Using Organo-clay Stabilization," *Polymer*, **40**(26), 7233-7241(1999).
 13. Fu, X. and Qutubuddin, S., "Synthesis of Polystyrene-clay Nanocomposites," *Mater. Lett.*, **42**(1-2), 12-15(2000).
 14. Usuki, A., Kojima, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fujushima, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O., "Synthesis of Nylon 6-clay Hybrid," *J. Mater. Res.*, **8**(5), 1179-1184(1993).
 15. Kojima, Y., Usuki, Y., Kawasumi, M., Okada, A., Fujushima, A., Kurauchi, T. and Kamigaito, O., "Mechanical Properties of Nylon 6-clay Hybrid," *J. Mater. Res.*, **8**(5), 1185-1189(1993).
 16. Huang, X., Lewis, S. and Brittain, W. J., "Synthesis of Polycarbonate-Layered Silicate Nanocomposites via Cyclic Oligomers," *Macromolecules*, **33**(6), 2000-2004(2000).
 17. Lee, M. H., Min, B. H. and Kim, J. H., "Morphology and Miscibility of PMMA/SMA/Clay Nanocomposites," *Appl. Chem. Eng.*, **21**(3), 252-257(2010).
 18. 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).
 19. 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**(10), 1411-1415(1995).