

친수성 관능기로 변성된 에폭시의 합성 및 특성

정 훈* · 진 형 준 · 진 인 주†

인하대학교 고분자공학과

(1995년 2월 28일 접수)

Synthesis and Characterization of Epoxy Modified by Hydrophilic Functional Groups

Hoon Jung*, Hyoung Joon Jin, and In-Joo Chin†

Department of Polymer Science and Engineering, Inha University,

Inchon 402-751, Korea

(Received February 28, 1995)

요 약 : Benzoyl peroxide를 개시제로 이용하여 용액 중합법에 의해 diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) 에폭시 수지와 아크릴 단량체 (methyl methacrylate, n-butyl acrylate, acrylic acid) 들로부터 그라프트 공중합체를 합성하였다. 에폭시 주쇄의 methylene 및 methine 탄소로부터 수소가 abstraction 되어 그라프팅이 일어남을 ^{13}C NMR 분석으로 확인하였다. 이 그라프트 공중합체를 염기로 중화시켜 수용액상에서 우수하고 안정된 분산을 이루었다. DGEBA에 대한 아크릴 모노머의 비가 증가함에 따라 친수부인 측쇄의 길이가 증가하여 평균 분자량과 유리전이온도가 증가하고 수분산물의 점도 및 입자 크기는 감소하였다. 일정한 모노머의 조성에서 개시제농도가 증가함에 따라 유리전이온도는 감소하였으며 수분산물의 점도 및 입자크기도 감소하였다.

Abstract : Diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) was grafted with acrylic monomers such as methyl methacrylate, n-butyl acrylate, acrylic acid in solution using benzoyl peroxide (BPO) as an initiator. ^{13}C NMR spectral analyses confirmed that the acrylic side chains were grafted onto the epoxy backbone via hydrogen abstraction at either the methylene or methine carbons. Grafted copolymers were neutralized by basic neutralizers to impart water dispersibility by forming stable micelles. Properties of the copolymer including water dispersion were investigated. As the ratio of DGEBA to the acrylic monomers was increased, the molecular weight and the glass transition temperature of the graft copolymer were increased and the viscosity of the water dispersion and the particle size were decreased. The increase in the BPO concentration at a constant monomer composition also resulted in the reduction in both the viscosity of the water dispersion and the particle size.

Keywords : water-reducible resin, diglycidyl ether of bisphenol A, epoxy-acrylic grafted copolymer.

* 현재 근무지 : 대한페인트·잉크(주) 기술연구소.

서 론

최근 코팅산업에서는 용제 가격의 상승과 엄격해진 대기오염 규제등에 대처하기 위하여 water-borne coating, high-solid coating, radiation curable coating, 그리고 powder coating 등의 새로운 기술을 도입하여 기존의 유기용제를 물등으로 대체하는 연구가 활발히 진행되고있다.¹⁻⁴ 이중에서 water-borne coating은 크게 water soluble type, aqueous dispersion type, 그리고 emulsion type으로 분류할 수 있다. 일반적으로 water soluble type은 전분, 셀룰로오즈, 폴리비닐알코올, 폴리아미드와 같이 고분자 주쇄에 존재하는 다수의 친수기를 산-염기 반응으로 염을 형성시킴으로써 수용화하는 방식으로 0.005 μm 정도 이하의 입자를 갖는 투명한 수용액이 얻어진다. Emulsion type은 소수성 고분자를 수용화하기 위하여 water soluble initiator와 유화제 존재하에서 미셀내부에서 모노머를 중합하여 수용화시키는 방법으로 0.1-0.5 μm 의 입자경을 지니는 수분산액을 얻을 수 있다.⁵ 한편 aqueous dispersion type은 emulsion type과 달리 소수성의 고분자 주쇄에 카르복실기나 아민기 같은 관능기를 도입한 뒤 친수성의 중화제를 이용하여 염을 형성시킴으로써 0.1~1 μm 의 입자경을 지닌 유백색의 수분산액을 얻는 방식이다. 이때 아민과 같은 중화제는 필름 형성시에 증발하여 cation 상태로 존재하지 않기 때문에 물에 녹지않는 필름을 형성하게 된다. 이러한 aqueous dispersion coating은 water soluble coating에 비해 분자량, crosslinking functionality, minimum film forming temperature (MFT), 그리고 입자크기 등에 있어 더 큰 formulation flexibility를 주기 때문에 그 이용도가 높아지고 있다.⁶

한편, 에폭시 수지는 접착성, 내식성, 내구성 등이 특히 우수하므로 이를 water-borne system에 이용하기 위한 연구가 매우 활발하다. 여기에는 크게 두가지 방법이 있는데, 우선 저분자량 (300-

600 정도)의 액상 에폭시 수지를 유화제로 수용화시킨 후 polyamino amide 같은 water-soluble curing agent로 경화시키는 방법이있다. 그러나 이 경우 접착력은 비교적 우수하나 solvent based resin에 비해 pot-life가 짧고, 고형분 그리고 maximum film thickness등이 비교적 낮은 단점이 있다.⁷ 두 번째 방법은 에폭시 주쇄내에 관능기로서 카르복실기를 도입한후 아민계통의 중화제로 중화하고 아민, polycarboxylic acid, 폴리아민 그리고 폴리아미드 같은 경화제로 경화하여 가수분해에 안정한 화합물을 만드는 방법이다.

본 실험에서는 고분자량의 에폭시 수지에 아크릴 모노머의 혼합물을 자유라디칼 개시제로 그래프트 반응시켜 얻은 그래프트 공중합체의 특성과 micellization 거동을 조사하였으며 그래프팅 메커니즘을 규명하고자 하였다.

실 험

시 약. 에폭시 수지는 평균 분자량 6500 인 DG-EBA (YD-019, 국도화학)를 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 메타크릴 산메틸 (MMA)은 Junsei사 특급시약을 5% NaOH 수용액으로 3차례 세척한 다음 CaCl_2 로 건조 (24시간), 중합 직전에 감압증류하여 사용하였다. B.p.=29°C (50 mmHg). n-Butyl acrylate (n-BA)는 Junsei사 특급시약을 MMA와 같은 방법으로 세척한후, 중합 직전에 감압증류하여 사용하였다. B.p.=45°C (10 mmHg). Acrylic acid (AA)는 Junsei사 특급시약으로써 중합방지를 위하여 냉각기에 구리를 충전한 후, 감압증류하여 사용하였다. B.p.= 30°C (3 mmHg). 개시제인 과산화벤조일 (BPO)는 Fluka사 1급 시약을 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 용매는 톨루엔, N-methyl-2-pyrrolidone (NMP), n-butanol, methyl ethyl ketone (MEK)를 Junsei사 특급시약으로 정제않고 사용하였다. 중화제로서 di-methyl ethanol amine (DMEA)을 Union Carbide사 제품 그대로 사용하였다.

합성 방법. 온도계, dropping funnel, 질소 투입관, 환류 냉각기, 그리고 교반기가 장착된 4구 둥근바닥 플라스크에 DGEBA와 n-butanol을 넣고 교반하면서 115℃까지 승온하여 질소 분위기 하에서 DGEBA를 용해 시킨다. 여기에 Table 1의 각 배합에 의하여 아크릴 모노머 혼합물을 dropping funnel을 통하여 3시간에 걸쳐 플라스크에 feeding하였다. 이때 BPO는 아크릴 모노머 혼합물에 대하여 여러가지 무게비로 정량하여 모노머 혼합물과 혼합 첨가하였다. 모노머 feeding이 끝난후 120℃에서 3시간 유지반응시키고 고형분을 측정하여 99.5% 이상이면 상온 냉각하여 반응을 종결시켰다. 고형분의 측정은 시료를 사레에 넣고 90℃에서 감압하에 건조하여 남은 양을 %로 환산하여 구하였다. Table 1에서 이론 유리전이온도는 Fox 식에 따라 약 30℃가 되도록 하여 모노머의 조성을 조절하였다. 또 산가(AV, acid value)는 다음 식으로 구하였다.⁸

$$AV = \frac{56000 \times E_a}{\sum W_i}$$

여기서 E_a 는 산의 당량수(acid equivalent)이고 W_i 는 각 단량체와 수지의 무게이다.

수분산. 합성된 그래프트 공중합체 혼합물에 n-butanol을 고형분이 20%가 되도록 넣고 서서히 교반한다. 이때 내용물의 온도를 60℃로 유지하고 계산된 양의 DMEA를 첨가하여 100% 중화시켜 10분 동안 반응 시킨뒤 deionized water를 서서히 첨가하고 수분산 용액이 되면 500 rpm으로 30분

간 교반시킨다. 이때 중화제의 첨가량은 다음 식으로 부터 계산한다.

$$N_E(\%) = \frac{\text{중화제의 무게}}{AV \times \text{중화제의 분자량}} \times 100$$

여기서 N_E 는 중화도이다.

그래프트 공중합체의 분리. 생성된 중합체 혼합물로부터 먼저 에폭시에 그래프팅되지 않은 “free” 아크릴 공중합체를 제거하기위한 정제과정으로 solvent extraction을 이용하였다. 에폭시-아크릴 공중합체 혼합물에 고형분이 40%가 되도록 NMP를 첨가하여 혼합물을 용해시킨후 톨루엔과 deionized water를 separation funnel에 첨가하고, 수차례 흔들어 준 후 2일간 방치하여 상하 분리액을 조사하였다. 또한 solvent extraction 결과의 상층액을 nonsolvent인 에탄올로 재침전시키고 이를 다시 90℃에서 감압건조한 후 Soxhlet extraction하여 순수한 에폭시-아크릴 그래프트 공중합체를 얻고자 하였다. 이때 추출 용매로서 에폭시에 good solvent인 MEK를 사용하여 하루동안 환류시킨후 thimble 내의 순수 그래프트공중합체를 감압하에 건조하였다.

수분산 용액의 입자크기 분석. Brookhaven사의 Model BI-8000AT를 이용한 광산란법을 사용하였다. Laser source로는 파장 633 nm 의 He-Ne laser, 산란각은 90°로 고정시켰으며 시료는 0.02% H₂O로 희석하여 25℃에서 측정하였다.

결과 및 고찰

에폭시-아크릴 공중합체 혼합물을 용매추출법으로 정제한 결과 toluene rich부분인 상층액에서 미반응 에폭시 수지와 에폭시-아크릴 공중합체의 혼합물이 얻어졌고 NMP/deionized water rich 층인 하층액에서 아크릴 공중합체가 얻어짐을 IR 스펙트럼을 이용하여 확인하였다. Fig. 1(A)는 EGA1과 같은 중합조건 하에서 아크릴 단량체만을 별도로 합성한 공중합체의 IR특성 피이크이다. Fig. 1

Table 1. Design Characteristics of Compounds

	EGA1	EGA2	EGA3	EGA4	EGA5	EGA6	EGA7
Theoretical T_g (°C) ^a	30	30	30	30	30	30	30
AV(KOH/mg)	85	65	45	85	85	85	85
Epoxy/Acrylics ^b	70/30	70/30	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70
Epoxy/Acrylics ^c	3.7/96.3	3.8/96.2	4.0/96.0	2.5/97.5	1.7/98.3	1.2/98.8	0.8/99.2

^a Theoretical glass transition temperature of the final graft copolymer, calculated using Fox equation.

^b Weight ratio. ^c Mole ratio.

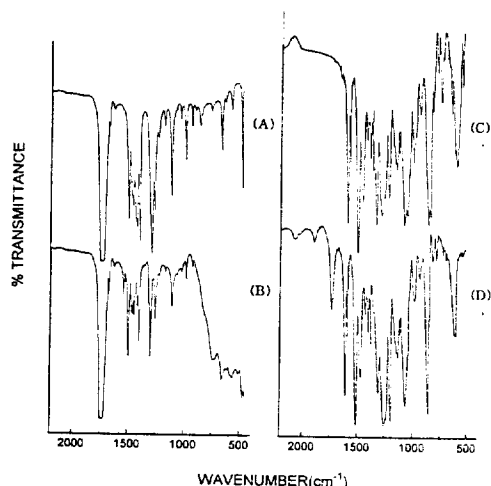


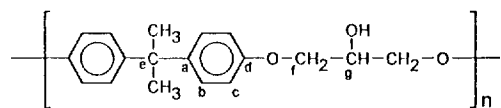
Fig. 1. FT-IR spectra of (A) the lower solution of the product mixture remained after solvent extraction, (B) acrylic copolymer, (C) epoxy-acrylic graft copolymer, and (D) the solution remained after soxhlet extraction.

(B)는 용매추출 후 하층액을 IR로 분석한 결과이고 이것이 Fig. 1(A)의 아크릴 공중합체의 주요 특성 피이크들 (1740 cm^{-1} 에서 $\text{C}=\text{O}$ 피이크, 1450 cm^{-1} 에서 $\text{C}-\text{H}$ 피이크, 1290 cm^{-1} 및 1110 cm^{-1} 에서의 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 피이크등)과 대부분 일치 하는 것으로 보아 이 하층액은 아크릴 공중합체임을 확인하였다. Fig. 1(C)는 앞서 용매추출법으로 얻은 상층액 (즉 미반응 에폭시와 에폭시-아크릴 그래프트 공중합체의 혼합물)을 soxhlet 추출한 후 플라스크내에 남겨진 용액을 IR로 분석한 결과로서 카르보닐피이크가 발견되지 않는 것으로 보아 미반응 에폭시 수지임을 확인할 수 있었다. Fig. 1(D)는 soxhlet추출로 얻어진 에폭시-아크릴 그래프트 공중합체의 IR분석 결과로서 에폭시 수지 특성 피이크들 이외에 1725 cm^{-1} 부근에서 카르보닐피이크가 나타남을 볼수 있었다.

공중합체의 그래프트 위치를 확인하기 위하여 proton decoupling에 의한 ^{13}C NMR 분광법을 이용하였으며, 표준용매로서 deuterated DMSO (chemical shift : 40 ppm)를 사용하였다. Bruker사의 AM-300 NMR Spectrometer를 이용하여 363K

로 승온, 관찰하였다. Table 2는 YD-019 및 각 그래프트 공중합체에서 검출된 탄소의 chemical shift와 피이크의 적분값들을 YD-019의 구조식과 함께 나타낸 것이다. 일반적으로 자유라디칼 개시제에 의한 그래프팅은 에폭시 수지 주쇄에 존재하는 methylene carbon (Table 2의 C-f) 및 methine carbon (Table 2의 C-g)을 radical이 공격하여 hydrogen abstraction을 통해 진행된다고 보고되어 있다.^{9,10} 이들 두 위치의 탄소에서 반응 정도를 비교하기 위하여는 내부 기준물질이 필요한데, 에폭시 수지 방향족환의 4개 탄소 (Table 2의 C-a, C-b, C-c, C-d)는 그 integration ratio가 1:2:2:1로서 주위 환경의 영향을 받지 않고 또 그 합이 일정하므로 이들을 기준으로 삼았다. 즉 이들 탄소의 integration 합에 대하여 그래프트 공중합체의 methylene carbon과 methine carbon 비를 구하고, 이 값들을 미반응 에폭시 수지 (개시제 농도 = 0)의 integration 비들과 비교하였다 (Fig. 2). 여기서 개시제의 농도가 낮을 때는 methylene carbon과 methine carbon 모두가 비슷한 정도로 반

Table 2. ^{13}C NMR Analyses of Epoxy Resin



Com-pound	Chemical Shift (ppm)						
	C-a	C-b	C-c	C-d	C-e	C-f	C-g
Epoxy	147.7 (5.64) ^a	126.8 (11.44)	113.8 (11.30)	156.0 (5.61)	40.7 (4.01)	69.3 (5.59)	67.4 (3.77)
EGA8 [3%] ^b	142.3 (7.17)	126.7 (13.43)	113.8 (13.58)	156.0 (7.01)	40.7 (4.88)	69.2 (5.80)	67.4 (3.66)
EGA1 [5%]	142.3 (2.02)	126.7 (4.11)	113.8 (4.35)	156.0 (2.25)	40.7 (1.29)	69.2 (2.15)	67.3 (1.33)
EGA9 [7%]	142.3 (3.11)	126.7 (5.89)	113.8 (5.87)	156.0 (3.04)	40.7 (2.21)	69.2 (2.60)	67.3 (1.57)
EGA10 [10%]	142.3 (2.72)	126.7 (4.99)	113.8 (5.16)	156.0 (2.52)	40.7 (1.61)	69.2 (2.23)	67.3 (1.52)
EGA11 [15%]	142.3 (2.70)	126.7 (5.87)	113.8 (5.62)	156.0 (2.90)	40.7 (2.12)	69.2 (2.53)	67.3 (1.38)

^a Integrated intensity of the peak.

^b Initiator concentration.

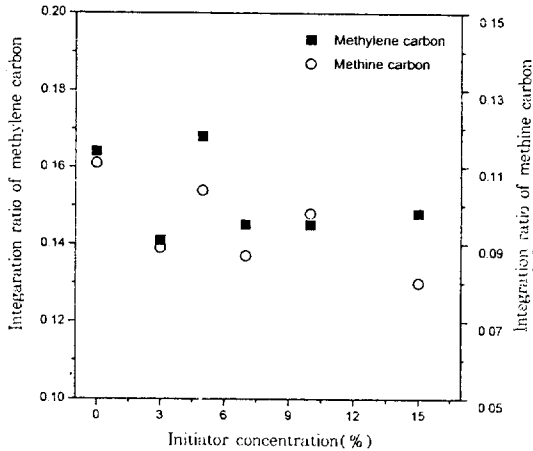


Fig. 2. Effect of the initiator concentration on the integration ratio of the methylene and the methine carbon to the aromatic carbons in the epoxy backbone. (Zero initiator concentration indicates unreacted epoxy resin.)

응에 참가함을 볼 수 있다. 그러나 개시제의 농도가 증가함에 따라 방향족 탄소에 대한 methylene carbon의 integration 비는 거의 일정한 반면, 방향족 탄소에 대한 methine carbon의 integration 비는 보다 많이 감소함을 볼 수 있다. 즉 개시제 농도가 낮을 때는 두 유형의 탄소가 유사한 비로 그래프팅 반응에 참여하지만 개시제 농도가 증가함에 따라 methine carbon의 수소가 더욱 abstraction되어 methine carbon으로 부터 보다 더 많은 그래프팅이 이루어지는 것으로 보인다 그러나 NMR 피크의 적분에 따른 오차등을 감안하면 그 차이는 그리 크지 않은 것으로 판단된다. Fig. 3(A)는 에폭시 수지의 ^{13}C NMR 스펙트럼이며, Fig. 3(B)는 그래프트 공중합 반응과 같은 조건하에서 중합한 아크릴 모노머들 (methyl methacrylate, n-butyl acrylate, acrylic acid)만으로 이루어진 공중합체의 스펙트럼이며, Fig. 3(C)는 개시제 농도가 5% 일때 얻어진 에폭시-아크릴 그래프트 공중합체의 스펙트럼이다. 에폭시 수지와 그래프트 공중합체의 스펙트라를 비교할 때 10~50 ppm에서 아크릴 공중합체의 피크가 나타났으며 이로부터 에폭시 수지내의 아크릴 측쇄부를 확인 할 수 있었다.

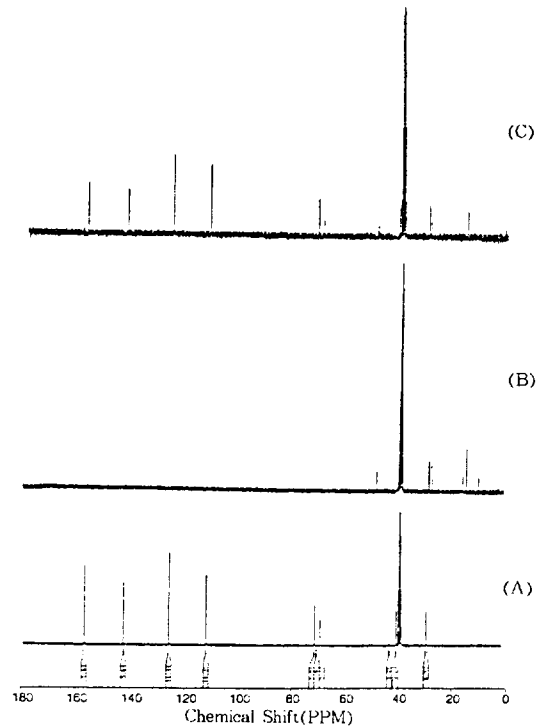


Fig. 3. ^{13}C NMR spectra of (A) epoxy resin, (B) acrylic copolymer, and (C) epoxy-acrylic graft copolymer with 5% initiator concentration.

한편 에폭시에 대한 아크릴 모노머의 무게비를 변화시켜 그래프트 공중합체의 분자량에 미치는 영향을 조사하였다. 분자량은 Waters사의 GPC (Model 201)로 측정하였는데, Table 3에서 보듯이 에폭시:아크릴=6:4 인 경우를 제외하고는 아크릴 모노머의 무게비가 커짐에 따라 분자량은 증가하는 경향을 보여주고 있다. 즉 모노머 농도의 증가로 에폭시 수지 내부로 모노머의 확산이 증가되어 에폭시 macroradical이 모노머와 접촉할 수 있는 확률이 커지므로 아크릴 측쇄의 길이가 길어질 것으로 여겨진다. Table 4는 그래프트 공중합체의 분자량과 개시제 농도 사이의 상관관계를 보여주고 있다. 그래프트 공중합체의 분자량은 BPO의 농도가 아크릴 모노머 무게비의 10% (또는 0.0483 g/mole)일때 최대치를 보였으며 이 농도 이상에서는 크게 변하지 않았다. 일반적으로 BPO농도의 증가

는 에폭시 주쇄의 hydrogen abstraction의 기회를 증대시킨다. 그러나 10% 이상의 농도에서는 BPO로부터 형성된 radical species (즉 $C_6H_5COO\cdot$ 및 $C_6H_5\cdot$)가 에폭시 macroradical이나 에폭시-아크릴 공중합체 라디칼 그리고 이들 사이의 결합을 통하여 정지반응을 일으키기 때문에 더 이상의 분자량 증가는 관찰되지 않는 것으로 생각된다. 그리고 개시제 농도에 따른 분자량의 증가는 BPO의 대부분이 에폭시 수지 위에서 그라프트 반응에 참여하고, 아크릴 공중합에 참여하는 BPO의 양은 상대적으로 작기 때문이다.¹¹

아크릴 모노머의 농도에 대한 유리전이온도의 영향을 관찰하면 모노머 농도가 증가함에 따라 유리전이온도는 증가함을 보였다(Table 3). 이는 에폭시 수지의 유리전이온도 (75°C)이상의 온도에서는 에폭시 수지의 팽윤이 커지고 수지 내부로 모노머의 확산이 용이하여 모노머 농도가 증가됨에 따라 저농도에서보다 측쇄의 길이가 길어짐으로써 분자량이 증가하고 단일 결합을 축으로 사슬의 회전이 부자연스러워지기 때문에 주쇄의 유동성이 감소하여 유리전이온도의 상승 효과를 나타내는 것으로 생각된다. Table 4에서는 개시제의 농도가 증가함에 따라 그라프트 공중합체의 유리전이온도는 급격히 감소함을 볼수 있는데 이는 개시제의 농도가 증가함에 따라 에폭시 주쇄의 hydrogen abstraction 기회의 증가로 그라프트 측쇄의 수는 증가하고, 측쇄의 길이는 상대적으로 짧아지기 때문으로 생각된다.

수분산성 수지와 점도와와의 관계는 고분자의 용해도와 입자크기에 크게 영향을 받는다.¹² 본 실험에서의 수분산성 그라프트 공중합체에는 측쇄에 다수의 친수부 (COOH)가 존재하고 있어 그라프트 측쇄의 길이와 수에 따라 점도가 달라진다. 전술한 바와 같이 아크릴 모노머의 농도가 증가함에 따라 측쇄의 길이가 길어지므로 물에 녹는 부분이 증가하고 입자의 크기가 감소되어 수분산 점도가 감소함이 관찰되었다 (Fig. 4(A)). 또한 전단속도가 증가함에 따라 수분산 점도가 감소하는 pseudoplasticity 거동을 나타내었다. 한편, 산가가 점도

Table 3. Effect of Monomer Composition on the Properties of Graft Copolymers

Com-pound	Epoxy/Acrylics ^a	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$T_g(K)$	Particle size (μm)
EGA1	70/30	9,340	3.9	282.8	0.47
EGA4	60/40	12,710	3.4	285.3	0.42
EGA5	50/50	10,920	4.3	288.4	0.40
EGA6	40/60	11,910	4.5	299.3	0.33
EGA7	30/70	13,130	4.3	303.9	0.20

^a Weight ratio.

Table 4. Effect of the Initiator Concentration on the Properties of Graft Copolymers^a

Com-pound	Initiator conc. (g/mole)	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	$T_g(K)$	Particle size (μm)
EGA 8	0.0145	8,730	3.8	293.7	0.64
EGA 1	0.0241	9,340	4.0	282.8	0.47
EGA 9	0.0338	9,140	6.5	280.1	0.30
EGA10	0.0483	9,650	7.9	276.4	0.27
EGA11	0.0724	9,180	8.0	278.2	0.22

^a Epoxy/Acrylics=70/30 by weight.

에 미치는 영향은 Fig. 4(B)에 나타나 있는데, 산가가 높을수록 점도가 감소함을 볼 수 있었다. 이것은 산가가 높을수록 물에 대한 그라프트 공중합체의 용해도가 증가하기 때문이다. Fig. 4(C)는 개시제의 농도에 따른 수분산물 점도의 영향을 나타낸 것으로 개시제의 농도가 증가함에 따라 그라프트 측쇄수가 늘어남으로써 친수부가 증가되어 물에 대한 용해도가 커지고, 입자크기가 감소하여 점도가 감소하는 경향을 보였다. 또한, 모든 수분산물은 고형분이 20%이고 중화도가 100%일때 전단속도의 증가에 따라 점도가 감소하는 pseudoplasticity 거동을 보였다.

수분산성 고분자는 일반적으로 관능기 (카르보닐기, 아미노기등)를 가지고 있으며 부분적으로 또는 전체적으로 염기에 의하여 고분자의 염(salt)을 형성하여 수분산물을 만들게 된다.^{13,14} 그라프트 공중합체가 친수성기와 소수성기를 공유하는 경우 수용액 중에서 미셀을 형성하게 된다. Micellization 거동은 그라프트 측쇄의 화학적 성질이나 크

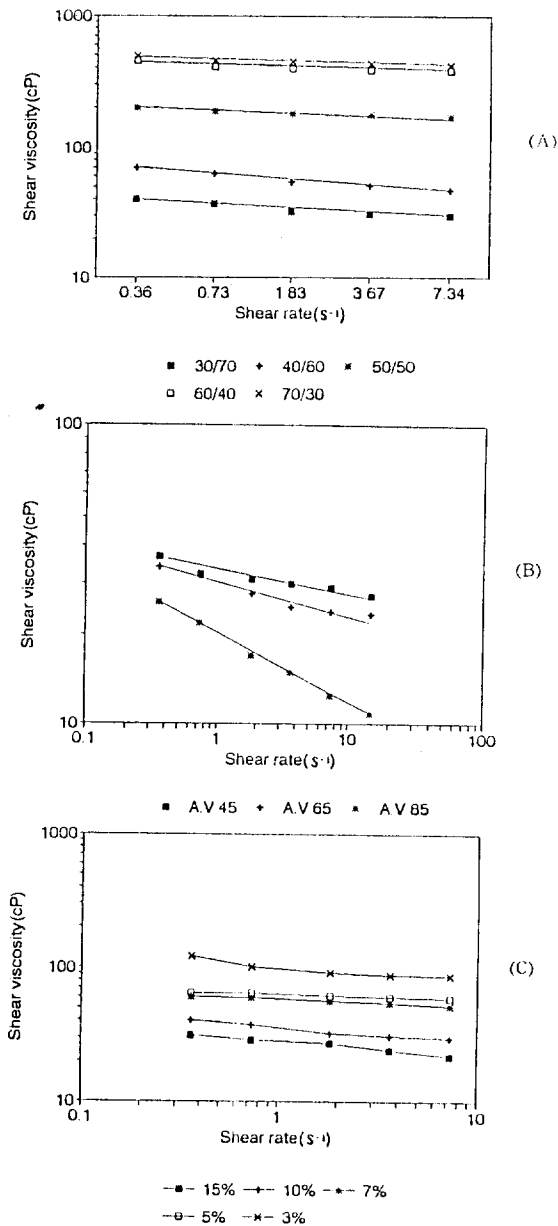


Fig. 4. Effect of the shear rate on the shear viscosity for different (A) epoxy/acid ratios, (B) acid values, and (C) initiator concentrations.

기, 공중합체의 분자량과 그 조성, coupling solvent, 온도, 그리고 개시제의 농도에 큰 의존성을 보이며 이때의 입자크기는 보통 에멀전의 경우보다

는 약간 크다. 본 연구에서 합성된 그래프트 공중합체의 경우에는 고분자 측쇄에 친수부가 집중되어 있고 전체적으로는 소수부가 다량 존재하므로 self-dispersibility가 감소하여 아크릴 에멀전이나 수용성 수지보다 입자크기가 크게 나타날 것이다. Table 3에서 아크릴 모노머의 농도에 따른 입자크기의 영향을 살펴보면 아크릴 모노머의 농도가 증가함에 따라 측쇄에 친수부가 증가하므로 입자크기는 감소하였다. 전체적인 입자크기는 에멀전 입자보다 약간 큰 0.20~0.47 μm 의 분포를 보였다. 개시제의 농도에 따른 수분산 입자크기의 영향을 관찰하면 개시제의 농도가 증가함에 따라 그래프트 측쇄수의 증가로 물에 녹는 부분이 늘어남으로써 입자크기는 0.22~0.64 μm 의 범위에서 감소하는 경향을 보였다 (Table 4).

결 론

BPO를 개시제로 사용하여 DGEBA에 methyl methacrylate, n-butyl acrylate, acrylic acid를 그래프트 공중합시키고 이를 염기로 중화시킨 후 수분산 특성을 조사하였다. FT-IR을 이용하여 DGEBA수지에 아크릴 모노머들이 그래프트됨을 확인하였다. ¹³C NMR 스펙트럼으로부터 에폭시 수지 주쇄의 methylene 및 methine carbon에서 수소가 제거됨으로써 그래프팅이 일어남을 확인하였다. DGEBA에 대한 아크릴 모노머 비가 증가함에 따라 공중합체의 분자량은 증가하였다. 아울러 DGEBA에 대한 아크릴 모노머비가 증가함에 따라 측쇄가 길어져 분자량이 증가하고 단일 회전축을 중심으로 사슬의 회전이 어려워 유리전이온도가 증가함을 보였다. 또한 개시제의 농도가 증가함에 따라 측쇄의 수가 증가하는 반면 측쇄의 길이는 짧아져 유리전이온도는 낮아졌다. DGEBA에 대한 아크릴 모노머 비가 증가하거나 개시제의 농도가 증가함에 따라 그래프트 측쇄의 친수부가 증가하므로 수분산물의 점도 및 입자크기는 감소하였다.

참 고 문 헌

1. S. Paul, "Paint and Surface Coating Tech.", p. 588, John Wiley & Sons, New York, 1985.
2. R. J. Cersea, *J. Polym. Sci.*, **53**, 9 (1961).
3. W. J. Schneider and L. E. Gast, *J. Coat. Tech.*, **51**, 654 (1979).
4. B. Ocko, *Mod. Paint Coat.*, **67**, 57 (1977).
5. W. Brendley and E. Karl, *Paint & Varnish Prod.*, **63**, 23 (1973).
6. J. L. Gardon, *Proc. Water Borne Higher Solid Coat. Symp.*, **5**, 134 (1978).
7. C. Aaldijk, *Paint & Resin*, **52**, 19 (1982).
8. 北岡協三, "塗料用 合成樹脂 入門", 高分子 刊行會, 27 (昭和56年).
9. J. P. Kennedy, *Polym. Symp.*, **64**, 117 (1978).
10. L. H. Sperling, "Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks", p. 8, Plenum Press, New York, 1974.
11. S. H. Abdel-Fattah, S. E. Shalaby, E. A. Allam, and A. Liebeish, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 3355 (1977).
12. L. B. Brandenburger, *J. Coat. Tech.*, **659**, 59 (1979).
13. I. H. McEwan, *J. Paint Tech.*, **583**, 33 (1973).
14. H. P. Beardsley and R. N. Selby, *J. Coat. Tech.*, **521**, 263 (1968).