

## 아크릴 단량체의 종류 변화에 의한 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액의 제조

김병석 · 홍민기 · 유병원\*\* · 이명구\*\*\* · 이우일\* · 송기창†

건양대학교 화공생명학과  
320-711 충남 논산시 내동 26  
\*건양대학교 제약공학과  
320-711 충남 논산시 내동 26  
\*\*한진화학주식회사 기술연구소  
437-801 경기도 의왕시 고천동 333  
\*\*\*케이엘텍  
445-872 경기도 화성시 봉담읍 유리 68  
(2011년 10월 26일 접수, 2011년 11월 30일 채택)

## Preparation of Waterborne Polyurethane-Acrylic Hybrid Solutions from Different Types of Acrylate Monomers

Byung Suk Kim, Min Gi Hong, Byung Won Yoo\*\*, Myung Goo Lee\*\*\*, Woo Il Lee\* and Ki Chang Song†

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Konyang University, 26 Nae-dong, Nonsan-si, Chungnam 320-711, Korea

\*Department of Pharmaceutics and Biotechnology, Konyang University, 26 Nae-dong, Nonsan-si, Chungnam 320-711, Korea

\*\*Technical Research Institute, Hanjin Chemical Co., LTD, 333 Gocheon-dong, Uiwang-si, Gyeonggi 437-801, Korea

\*\*\*K.L.Tech Co., LTD 68 Yu-ri, Bongdam-eup, Hwaseong-si, Gyeonggi 445-872, Korea

(Received 26 October 2011; accepted 30 November 2011)

### 요 약

Isophorone diisocyanate (IPDI), polycarbonate diol (PCD), dimethylol propionic acid (DMPA)를 출발물질로 하여 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane dispersion, PUD)을 합성하였다. 이 PUD에 아크릴 단량체인 HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate):MMA (methyl methacrylate), HEMA:BA (butylacrylate), HEMA:BMA (butyl methacrylate), HEMA:HEA (2-hydroxyethyl acrylate), HEMA:PETA (pentaerythritol triacrylate) 혼합물을 첨가하여 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액을 제조하였다. 또한 아크릴 단량체의 종류가 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액의 내약품성과 내마모성에 미치는 영향을 조사하였다. 실험 결과 내약품성은 HEMA와 MMA를 중합한 것이 가장 우수했으며, 내마모성은 HEMA와 PETA를 중합한 것이 가장 우수한 결과를 나타내었다.

**Abstract** – Waterborne polyurethane dispersions (PUD) were synthesized from isophorone diisocyanate (IPDI), polycarbonate diol (PCD) and dimethylol propionic acid (DMPA) as starting materials. Subsequently, polyurethane-acrylic hybrid solutions were prepared by reacting the PUD with different types of acrylate monomers, such as HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate):MMA (methyl methacrylate), HEMA:BA (butylacrylate), HEMA:BMA (butyl methacrylate), HEMA:HEA (2-hydroxyethyl acrylate), HEMA:PETA (pentaerythritol triacrylate) mixture. Also, the effects of acrylate types on the chemical resistance and the abrasion resistance of polyurethane-acrylic hybrid solutions were investigated. The test results showed that the HEMA:MMA mixture had the strongest chemical resistance, while the HEMA:PETA mixture had the strongest abrasion resistance among several types of acrylate mixtures.

**Key words:** Waterborne Polyurethane, 2-hydroxyethyl Methacrylate, Methyl Methacrylate, Pentaerythritol Triacrylate, Waterborne Polyurethane-acrylic Hybrid Solutions

### 1. 서 론

1930년 말에 Otto Bayer에 의해 발명된 폴리우레탄은 내마모성, 유연성, 내구성, 강인성, 내약품성, 접착특성, 촉감 등의 우수한 물

성으로 인하여 탄성체, 섬유, 합성피혁, 도료, 목재 등의 많은 분야에서 사용되고 있으며, 이의 사용에 대한 관심이 점점 높아지고 있다[1-4]. 최근에는 환경에 대한 관심이 증대되면서 유기용제를 사용한 폴리우레탄이 점차 제한을 받고 있다. 이에 대한 대안으로 인체와 환경적으로 무해한 물을 사용한 친환경적인 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane dispersion, PUD)의 연구와 응용에 대한

†To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: songkc@konyang.ac.kr

관심이 증대되고 있는 추세이다. PUD는 물에 대한 수용성과 분산성을 증대시키기 위하여 폴리우레탄의 골격에 이온기를 도입하는 방법이 주로 사용되고 있다[5-8]. 그러나 이와 같은 방법은 기계적인 강도나 탄성력은 우수하지만 이온기들이 친수성적인 특성을 갖게 되어 물이나 알콜과 같은 용제에 대한 저항성이 떨어지게 된다는 문제점이 있다[9].

이런 물성 열화의 문제를 해결하기 위해 저렴하며 기계적 강도, 내수성, 내후성, 내화학적, 광택성, 안료 혼화성 등이 우수한 아크릴 단량체를 PUD 수지 중에 도입하는 연구가 진행되고 있다[7]. 그러나 아크릴 단량체를 PUD 수지와 단순히 첨가할 경우에는 물리 혼합법칙에 따라 예상되는 물성들이 잘 발현되지 않은 경우가 많다[10]. 이러한 결과는 PUD와 아크릴 단량체 사이의 상 분리에 의한 불균일성 때문일 것으로 추정되고 있으며, 분자량이 작은 저분자 수준의 혼합은 물성저하를 초래하는 것으로 알려져 있다[10]. 이러한 서로 다른 두 용액의 상 분리 현상을 극복하기 위해 core-shell 형태의 중합이나, 시드 중합(seeded polymerization) 또는 inter-penetrating network (IPN) 중합 등의 다양한 연구가 수행되고 있다[10].

Shin 등[11]은 isophorone diisocyanate (IPDI), polycarbonate diol (PCD), dimethylol propionic acid (DMPA)를 출발물질로 하여 NCO terminated prepolymer를 제조하였다. 그 후 이 prepolymer에 다양한 아크릴 단량체인 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), 2-hydroxyethyl acrylate (HEA), pentaerythritol triacrylate (PETA)를 첨가하여 주쇄 말단기의 잔여 NCO 기를 capping시켜 acrylic terminated prepolymer로 유도한 후, 아민기로 중화시키고 수분산 및 사슬 연장 과정을 거쳐 acrylic terminated waterborne polyurethane을 합성하였다. 그들은 제조된 용액으로부터 얻어진 코팅 막의 연필경도 및 내마모성은 순수한 PUD 보다 우수하였으며, 아크릴 단량체 중에서 PETA가 가장 우수한 물성을 보였다고 보고하였다.

본 연구에서는 PUD와 아크릴 단량체 사이에 분자 수준에서의 혼합이 이루어진 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 에멀전을 합성하기 위해 Shin 등[11]의 연구와는 달리 먼저 순수한 PUD를 제조한 후 이것을 아크릴 단량체와 반응시켰다. 즉, prepolymer의 수분산 및 사슬 연장 과정을 거쳐 PUD를 먼저 합성한 후 이것을 시드로 하여 여기에 아크릴 단량체인 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)와 methyl methacrylate (MMA), butyl methacrylate (BMA), butyl acrylate (BA), 2-hydroxyethyl acrylate (HEA), pentaerythritol triacrylate (PETA)를 각각 혼합한 아크릴 혼합물을 첨가하여 중합함에 의해 최종의 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액을 제조하였다. 이 때 혼성 용액으로부터 제조된 코팅 도막의 연필경도, 부착력, 내마모성 및 내약품성 등의 물성에 미치는 아크릴 단량체의 종류 변화의 영향을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 시약

본 연구에서는 이소시아네이트로서 isophorone diisocyanate (IPDI, 98%, Aldrich), 폴리올로서 polycarbonate diol (PCD, Mw: 1000, Asahi Kasei)을 사용하였다. 또한 주쇄 중에 친수성기를 도입하기 위해 dimethylol propionic acid (DMPA, 98%, Aldrich)를 사용하였으며, DMPA의 용매로서 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, 99%, Aldrich)을 사용하였다. 촉매로서는 dibutyltin dilaurate (DBTL, 95%, Aldrich), 중화제로는 triethylamine (TEA, 99.5%, Aldrich), 사

슬연장제로서 1,4-butanediol (1,4-BD, 99%, Aldrich)을 각각 사용하였다. 한편 폴리우레탄-아크릴 혼성 에멀전의 합성을 위한 아크릴 단량체로는 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA, 97%, Aldrich), methyl methacrylate (MMA, 97%, Aldrich), 2-hydroxyethyl acrylate (HEA, 96%, Aldrich), butyl acrylate (BA, 97%, Aldrich), butyl methacrylate (BMA, 97%, Aldrich)와 pentaerythritol triacrylate (PETA, Miwon Commercial, Korea)를 사용하였다. 또한 개시제로는 potassium persulfate (KPS, 97%, Aldrich)를 사용하였고 물은 모든 실험 단계에서 초순수(2차 증류수)를 사용하였다. PCD는 30 °C 건조기에 보관 후 사용하였으며, 나머지 시약은 정제 및 약품 처리과정 없이 그대로 사용하였다. 또한 경화 시간 단축과 물성 향상 목적으로 멜라민 경화제인 Cymel 327 (CYTEC, USA)를 사용하였다.

### 2-2. 합성방법

온도계, 냉각기, 온도 조절기, 교반기가 연결된 500 mL 4-neck 둥근 플라스크에서 PCD, IPDI와 DMPA를 출발물질로 사용하여 PUD를 합성하였다. 친수성 그룹을 가진 DMPA를 NMP에 용해시켜 PCD, IPDI, DBTL과 같이 75 °C에서 3 hr 동안 교반하면서 중합하여 NCO terminated prepolymer를 제조하였다. Prepolymer 합성이 끝난 후, 온도를 75 °C로 유지하면서 사슬연장제인 1,4-BD를 prepolymer와 반응시켜 사슬연장 시켰다. 그 후 온도를 50 °C로 낮춘 상태에서 중화제인 TEA를 투입하여 1 hr 동안 반응시킴에 의해 DMPA의 COOH 그룹을 중화시켰다. 이 용액에 증류수를 서서히 투입하고 1,000 rpm으로 교반하면서 수분산 공정을 수행하여 PUD를 합성하였다.

최종의 폴리우레탄-아크릴 혼성 코팅제를 합성하기 위하여 위에서 합성한 PUD에 아크릴 단량체인 HEMA 0.0285 mol과 HEA, MMA, BA, BMA, PETA를 각각 0.0285 mol씩 혼합한 아크릴 용액을 투입하여 10 min 동안 교반하였다. 아크릴 단량체의 중합을 위해 반응기의 온도를 80 °C로 승온 시키고 수용성 개시제인 KPS 일정량(아크릴 단량체 첨가량의 2 wt%)을 소량의 물에 용해시킨 후 3 hr 동안 서서히 반응기 안에 적하시키며 교반하여 최종의 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액을 합성하였다. 첨가된 조성물의 첨가량 및 조성을 Table 1로 나타내었으며, 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액의 합성 과정을 Fig. 1로 나타내었다. 제조된 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액에 멜라민 가교제인 Cymel 327 적당량을 첨가한 후 이 용액을 applicator (코팅두께 30  $\mu$ m)를 사용해 유리 판 위에 코팅한 후 건조기에서 140 °C에서 30 min 동안 열 경화시켜 코팅 도막을 형성하였다.

### 2-3. 분석 방법

#### 2-3-1. 화학적 구조분석

FT-IR (FTIR-8400S, Shimadzu)을 이용하여 제조된 NCO terminated prepolymer의 구조 분석을 하였다. 시료는 KBr 판에 얇게 도포하여 필름 상태로 제조한 후 주요 관능기를 확인하였고, 구조분석을 통하여 prepolymer 내에 존재하는 미반응 NCO 기의 반응 진행 여부를 확인하였다.

#### 2-3-2. 연필경도

연필경도는 연필경도 측정기(CORE TECH, Korea)에 연필경도 측정용 연필을 45° 각도로 끼우고, 하중(1 kg)을 가하여 5-8회 정도 밀어 긁힘 정도를 확인하면서 측정하였다. 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였는데, H-9H, F, HB, B-6B 등의 강도를 나타내는 연필을

Table 1. Recipe for the preparation of waterborne polyurethane-acrylic hybrid solutions

Sample code	PCD mol	IPDI mol	DMPA mol	TEA mol	HEMA mol	MMA mol	BMA mol	HEA mol	BA mol	PETA mol	1,4-BD mol	Water g
PUD	0.0245	0.0585	0.0205	0.0205	0	0	0	0	0	0	0.0135	90
HEMA:MMA	0.0245	0.0585	0.0205	0.0205	0.0285	0.0285	0	0	0	0	0.0135	90
HEMA:BMA	0.0245	0.0585	0.0205	0.0205	0.0285	0	0.0285	0	0	0	0.0135	90
HEMA:HEA	0.0245	0.0585	0.0205	0.0205	0.0285	0	0	0.0285	0	0	0.0135	90
HEMA:BA	0.0245	0.0585	0.0205	0.0205	0.0285	0	0	0	0.0285	0	0.0135	90
HEMA:PETA	0.0245	0.0585	0.0205	0.0205	0.0285	0	0	0	0	0.0285	0.0135	90

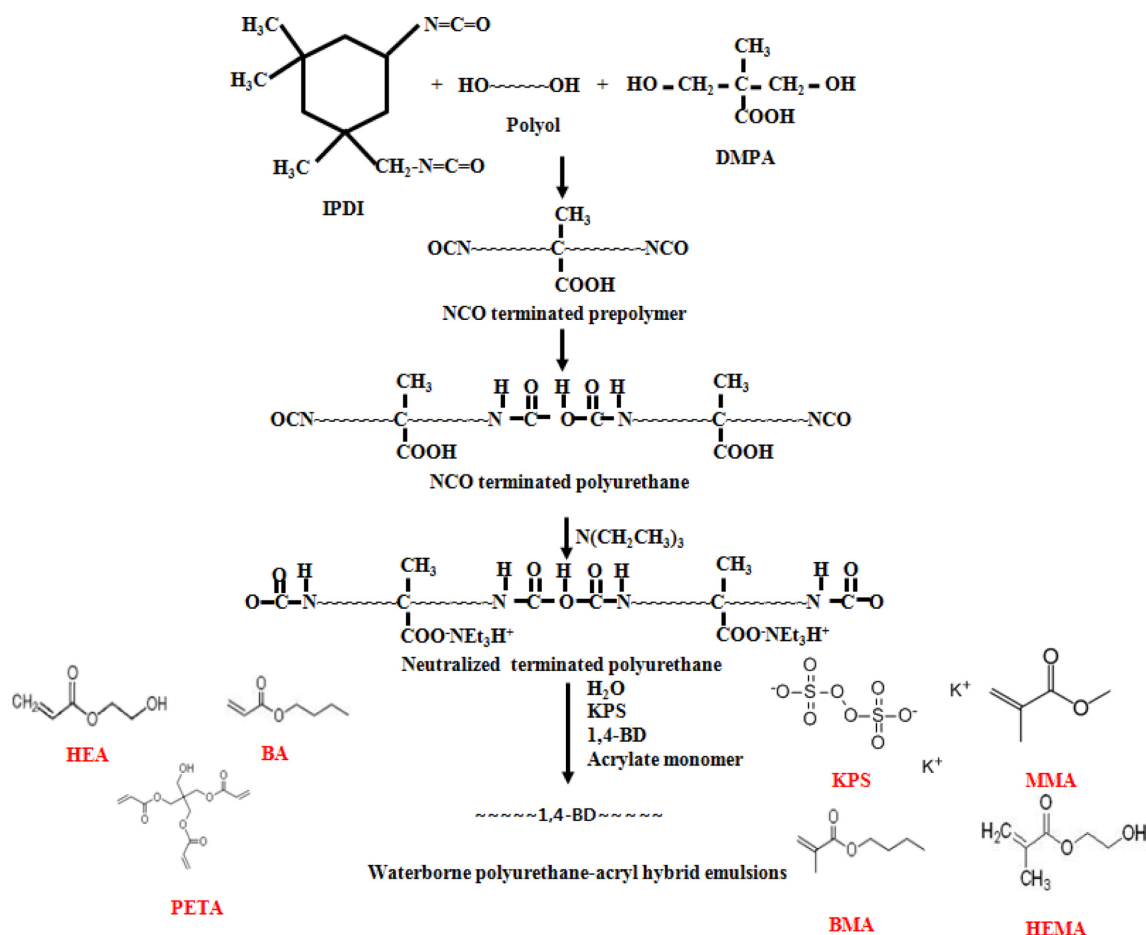


Fig. 1. Overall reaction scheme to prepare waterborne polyurethane-acrylic hybrid solutions.

사용하였다.

### 2-3-3. 접착력

ASTM D 3359[12]에 근거하여 경화된 코팅 층에 cutter로 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 3 M 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 수회 떼어내어 코팅 층과 기재와의 밀착정도를 관찰하였다. 코팅된 지지체 표면에 1 mm 간격으로 11×11로 십자형으로 칼집을 내어 100개의 정방형을 만들고, 그 위에 테이프(3M Tape)를 부착한 후 급격히 잡아당겨 표면을 평가하였다. 이때 남은 눈 수의 개수가 100개면 5B, 95개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

### 2-3-4. 투과율

기재인 유리 기판 위에 코팅 된 도막의 투과도를 측정하기 위하여

UV-Visible spectrometer (UV-2450, Shimadzu)를 사용하여 200부터 800 nm의 범위에서 투과율을 관찰하였다.

### 2-3-5. 내마모성

코팅된 도막의 내마모성을 측정하기 위하여 Taber abraser (QM600T, Qmesys, Korea)를 사용하여 500 g의 하중 하에서 70 rpm의 속도로 100회 마모시킨 후 UV-Visible spectrometer (UV-2450, Shimadzu)를 사용하여 600 nm의 파장에서 투과율 손실을 측정하여 코팅 도막의 내마모성을 비교 관찰하였다.

### 2-3-6. 내약품성

코팅된 도막의 내약품성을 측정하기 위하여 Rubbing Tester (SPG Korea)를 사용하여 회전 속도 40 rpm 조건에서 1 kg 하중 하에서 측정하였다. Rubbing 용 지우개는 공업용 고무지우개(Munbangsawoo,

Korea)를 사용하였으며, 메탄올과 에탄올을 코팅 도막에 도포한 후 코팅 도막이 벗겨질 때까지의 고무지우개의 왕복횟수를 측정함에 의해 코팅 도막의 내약품성을 측정하였다.

### 2-3-7. 점도

제조된 용액의 점도는 회전 점도측정기(LVDV-11+P, BROOKFIELD, USA)를 사용하여 측정하였다. 이때 spindle은 62를 사용하였으며 6, 12, 30, 60 rpm의 조건에서 점도를 측정하였다.

### 2-3-8. 고형분 함유량

고형분 측정은 알루미늄 호일판 위에 시료 3 g을 투입하여 120 °C의 건조기에서 1 hr 동안 건조시켜 용매를 증발시킴에 의해 고형분 함량(%)을 측정하였다.

### 2-3-9. 반응열 및 전환율

PUD에 아크릴 단량체를 첨가하여 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액의 제조 시 발생하는 반응열의 측정을 위해 삼구 플라스크에 온도계를 장착하여 반응시간 변화에 따른 용액의 온도를 측정하였다. 또한 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액의 중합 시 PUD에 아크릴 단량체를 투입하는 시점부터 반응의 진행에 따라 시료를 채취하여 반응물의 고형분 함량을 측정하여 아래와 같은 식에 의해 전환율을 계산하였다[13].

$$\text{전환율} = \frac{W_d}{W_i} \times 100\%$$

여기에서  $W_d$ =건조 후 시료 질량(g)

$W_i$ =채취한 시료 질량(g)

### 2-3-10. 입도

여러 조건으로 제조된 용액의 입도를 light scattering을 이용한 입도분석기(Nicomp, model 380, USA)를 사용하여 측정하였다.

### 2-3-11. 코팅 도막 두께

코팅 도막의 두께 측정은 게이지 미터(Model-S112, JAPAN)를 사용하여 기재 자체의 두께로 초기 점을 잡은 뒤 코팅 도막의 두께를 측정하여 도막의 두께를 측정하였다.

## 3. 결과 및 토론

### 3-1. 화학적 구조 분석

Fig. 2는 Fig. 1의 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액의 합성 공정에서 출발 물질인 IPDI, PCD, DMPA를 혼합하여 폴리우레탄 prepolymer의 합성 시 반응시간 변화에 따라 생성된 NCO terminated prepolymer의 FT-IR spectra 측정 결과이다. 이 그림 모두에서 3,300  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 NH bending과 1,610-1560  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 COO stretch가 나타남으로써 1 hr 이상 반응 시 폴리우레탄 prepolymer가 형성됨을 알 수 있었다[5-6]. 또한 반응이 진행됨에 따라 2,260  $\text{cm}^{-1}$  부근의 NCO stretch 피크의 강도가 점차 줄어드는 것으로부터 반응시간 증가가 prepolymer 내의 NCO 양을 감소시키는 것을 확인할 수 있었다[7]. 한편 Fig. 2(d)에서 알 수 있듯이 prepolymer 합성 후 사슬연장제(1,4-BD)를 첨가하여 제조된 폴리우레탄에서는 1,4-BD의 첨가

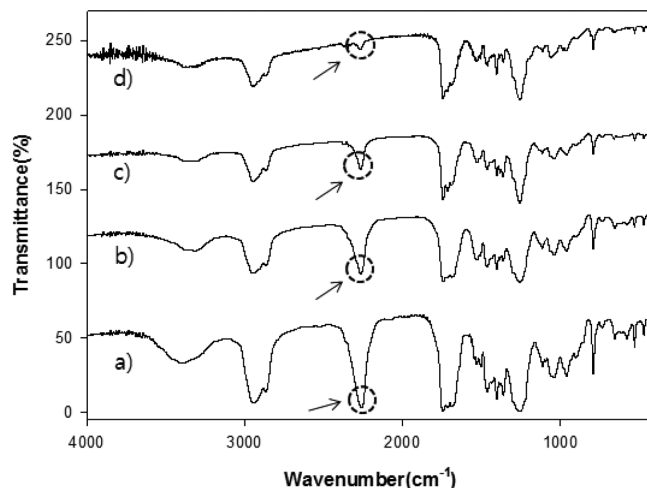


Fig. 2. FT-IR spectra of NCO terminated polyurethanes obtained after reacting with different reaction times. a) 1 hr, b) 2 hr, c) 3 hr, d) waterborne polyurethane after chain extension.

에 의해 남아 있는 NCO 기가 거의 모두 반응에 참여해 잔여 NCO 기가 거의 없음을 확인할 수 있었다.

### 3-2. 입도분석

Fig. 3은 PUD를 시드로 하여 폴리우레탄 prepolymer 대비 15 wt%의 아크릴 함량으로 HEMA와 여러 아크릴 단량체(MMA, BMA, HEA, PETA)의 혼합물을 사용하여 중합한 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액의 평균입경을 나타낸 그림이다. 순수한 PUD는 32 nm의 평균입경을 나타내었으나, HEMA:MMA로 얻어진 혼성 용액은 70 nm, HEMA:BMA는 105 nm, HEMA:HEA는 150 nm, HEMA:PETA는 230 nm로 순수한 PUD 보다는 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액의 평균입경이 큼을 알 수 있었다. 이는 PUD를 시드로 하여 합성된 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액의 입자 크기가 PUD 보다 성장했음을 의미한다. 또한 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액의 평균입경을 비교해 보면 HEMA와 혼합되는 아크릴 단량체의 분자량이 큰 순서

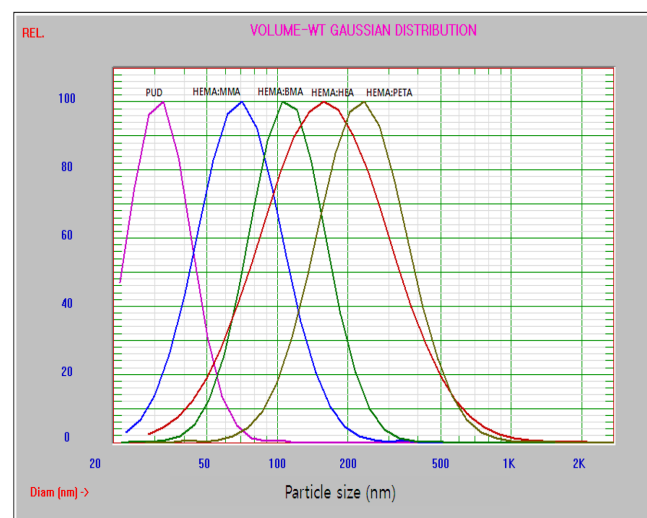


Fig. 3. Particle size distributions of waterborne polyurethane-acrylic hybrid solutions prepared with different types of acrylate monomers.

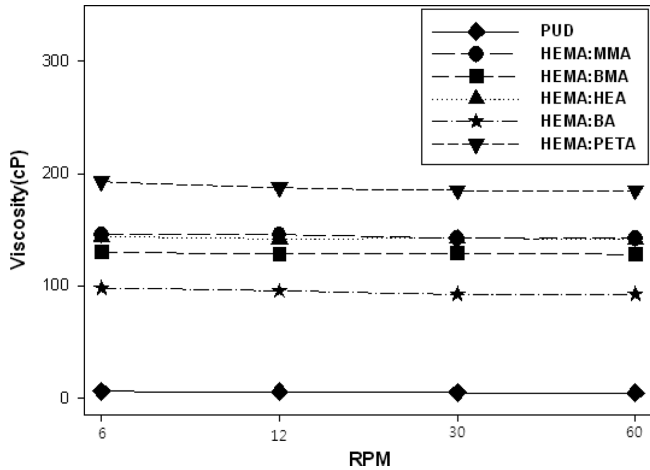


Fig. 4. Viscosity variation as a function of spindle rpm in the waterborne polyurethane-acrylic hybrid solutions with different types of acrylate monomers.

대로 평균입경이 증가되는 경향을 보였는데, 이로부터 아크릴 단량체들의 분자량이 혼성 용액의 입자 크기에 영향을 미침을 알 수 있었다.

### 3-3. 점도분석

Fig. 4는 Table 1의 다양한 종류의 아크릴 단량체를 사용하여 합성된 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액의 점도를 Brookfield 점도계를 사용하여 측정한 결과이다. 모든 용액은 spindle의 회전 속도와 무관하게 점도가 일정한 Newtonian 거동을 보였다. 순수 PUD는 5 cP, HEMA:BA 용액은 96 cP, HEMA:BMA 용액은 130 cP, HEMA:HEA 용액은 144 cP, HEMA:MMA 용액은 145 cP, HEMA:PETA 용액은 190 cP의 점도를 나타내었다. 이처럼 순수 PUD와 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액과의 점도 값에서 큰 차이를 보이는 이유는 PUD를 시드로 하여 중합된 폴리우레탄-아크릴 혼성 에멀전의 입자 크기가 순수한 PUD 보다 크기 때문으로 판단된다.

### 3-4. 반응열과 전환율

Fig. 5는 PUD를 시드로 하고 다양한 종류의 아크릴 단량체를 첨가하여 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액의 합성 시 반응시간 변화에 따른 용액의 온도를 측정한 그림이다. 아크릴 단량체의 중합 반응은 발열반응이므로 반응시간 경과에 따라 용액의 온도는 높아지며, 모든 경우에 있어 중합 후 2 hr에서 가장 높은 반응온도를 나타내었다. 반응온도는 HEMA:MMA의 경우가 가장 높았으며, HEMA:BMA, HEMA:HEA, HEMA:PETA, HEMA:BA의 순서로 반응온도가 낮아졌다.

Fig. 6은 PUD를 시드로 하고 아크릴 단량체를 첨가하여 폴리우레탄-아크릴 에멀전 수지 중합 시 반응시간 변화에 따른 전환율을 측정한 그림이다. 전환율은 그림에서 보는 바와 같이 2 hr까지는 상승률이 크지만, 2 hr 이후에는 상승률이 완만해짐을 알 수 있었다. 한편 아크릴 단량체 종류에 따른 전환율에 있어서는 HEMA:MMA가 가장 높은 전환율을 보여 3 hr 경과 시 93.8%를 나타내었다. 그 다음으로는 HEMA:BMA가 84.5%, HEMA:HEA가 80.0%, HEMA:PETA가 76.7%, HEMA:BA가 74.1%의 전환율을 보여, Fig. 5의 반응온도와 같은 경향을 보였다.

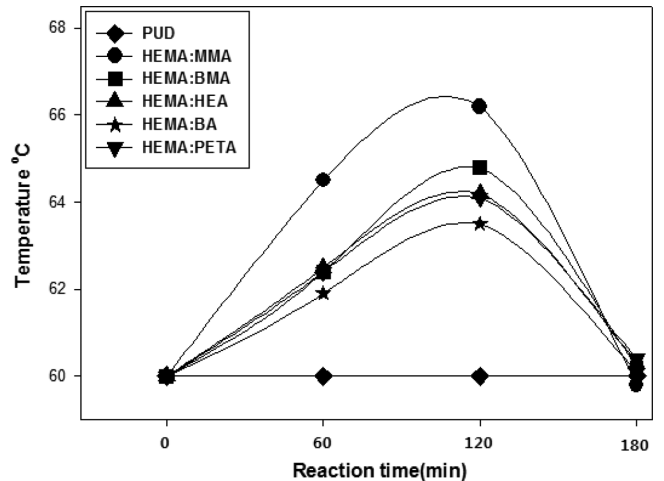


Fig. 5. The change of reaction temperatures as a function of reaction times in the waterborne polyurethane-acrylic hybrid solutions.

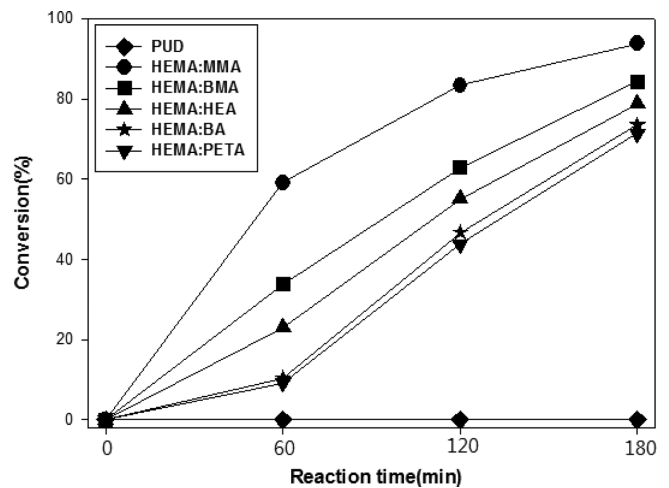


Fig. 6. The change of conversion a function of reaction times in the waterborne polyurethane-acrylic hybrid solutions.

### 3-5. 도막의 투과도와 내마모성

Fig. 7은 아크릴 단량체의 종류를 변화시켜 합성된 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액을 유리 판위에 코팅하여 형성된 두께 28-30  $\mu\text{m}$  정도의 (Table 2 참조) 코팅 도막들의 투과율을 측정한 결과로서 모든 시료들이 가시광선 영역(400-800 nm)에서 전체적으로 90%의 높은 투과율을 보였다.

Fig. 8은 아크릴 단량체의 종류를 변화시켜 합성된 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액을 유리 기재 위에 코팅 도막을 형성하여 내마모도를 측정한 결과이다. 이때 코팅 도막의 내마모도를 측정하기 위하여 Taber abraser를 사용하여 500 g의 내마모 휠로 70 rpm의 속도로 코팅 도막을 100회 마모시킨 후 마모 정도를 UV-Visible spectrometer를 사용하여 600 nm의 파장에서 코팅 도막의 투과율을 측정하여 결정하였다. 코팅 도막의 내마모도 정도는 다음과 같이 투과도 손실 % (Transmittance Loss%)를 정의하여 결정하였으며, 투과율 손실 %가 작을수록 코팅 도막의 내마모도가 우수함을 의미한다[14].

$$\text{투과도 손실 \% (Transmittance Loss\%)} = 100(B-A)/B$$

여기에서 A=시료의 내마모 측정 후의 600 nm 파장에서의 투과율(%)

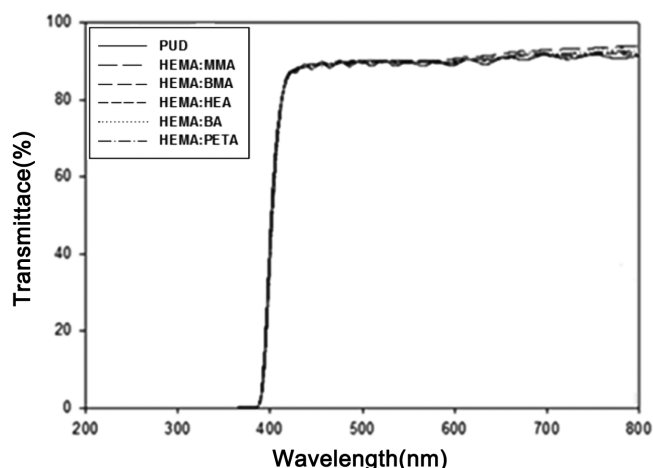


Fig. 7. UV-visible transmittances of waterborne polyurethane-acrylic hybrid solutions with different types of acrylate monomers.

Table 2. Pencil hardness and adhesion of coating films prepared with different types of acrylate monomers

Sample code	Pencil Hardness	Adhesion	Thickness ( $\mu\text{m}$ )
PUD	3B	5B	29.1
HEMA:MMA	B	5B	28.9
HEMA:BMA	B	5B	30.0
HEMA:HEA	2B	5B	28.3
HEMA:BA	3B	5B	29.9
HEMA:PETA	F	5B	30.2

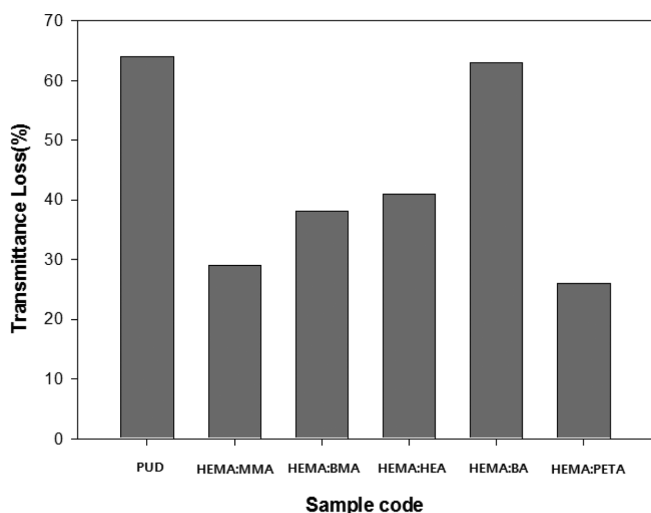


Fig. 8. Transmittance loss% of coating films after Taber abrasion test with a load of 500 g.

B=시료의 내마모 측정 전의 600 nm 파장에서의 투과율(%)

먼저 순수한 PUD로 제조된 경우는 코팅 도막의 투과율 손실 %가 64%로 내마모성이 좋지 못한 수치를 보였으나, 아크릴 단량체의 종류가 HEMA:HEA인 경우에는 41%, HEMA:BMA 38%, HEMA:MMA 29%, HEMA:PETA 26%로 투과율 손실 %가 감소하면서 내마모성이 증가하는 경향을 보였다. 이는 PUD를 시드로 하여 중합된 아크릴 단량체들이 수지의 화학적 가교밀도를 증가시키기 때문

에 코팅 도막의 내구성이 증가하게 된다고 판단된다[11]. 아크릴 단량체 중에서도 HEMA:PETA가 첨가된 코팅 도막의 내마모성이 가장 우수한 것을 알 수 있었는데 이는 PETA는 3개의 아크릴기로 구성되어 있어 1개의 아크릴기로 구성된 다른 아크릴 단량체 보다 더 화학적 가교밀도를 증가시키기 때문으로 판단된다. 반면에 HEMA:BA의 경우에는 BA의  $T_g$ 가 낮아 상온에서 연질성이 강해 투과율 손실 %가 63%로 순수한 PUD의 경우와 거의 같은 수치를 보여 내마모성이 향상되지 못했음을 알 수 있었다.

### 3-6. 도막의 연필경도 및 부착성

Table 2는 아크릴 단량체의 종류 변화가 코팅 도막의 연필경도 및 부착력에 미치는 영향을 측정한 결과이다. 순수한 PUD의 경우에는 3B의 연필경도를 나타내어 좋지 못한 표면강도를 보였다. 그러나 아크릴 단량체를 사용 시에는 대부분의 경우에 있어서 연필경도의 향상을 보였는데 HEMA:MMA와 HEMA:BMA의 경우에는 B의 연필경도를, HEMA:HEA의 경우에는 2B, HEMA:PETA의 경우에는 가장 우수한 F의 연필경도를 나타내었다. 그러나 HEMA:BA를 사용 시에는 연필경도가 3B로 순수한 PUD와 같은 표면경도를 나타내었는데, 이는 앞 절에서 언급한 바와 같이 BA의  $T_g$ 가 낮아 상온에서 연질성을 나타내기 때문으로 판단된다. 이상에서 살펴본 바와 같이 연필경도 역시 내마모성과 비슷한 결과를 나타내었는데 이는 아크릴 단량체의 고유 특성에 기인하는 것으로, 특히 PETA는 아크릴기를 3개 갖고 있으므로 다른 아크릴 단량체 보다 가교밀도를 증가시키므로 F의 가장 높은 연필경도를 나타내었다.

부착력은 모든 시료의 경우에서 5B로 우수한 결과를 나타내었는데 이는 DMPA와 polyol과의 배합 비율이 적당하며, 기재와 폴리우레탄 관능기 간의 가교결합이 잘 이루어졌으므로 높은 부착력을 나타낸 것이라고 판단된다.

### 3-7. 내약품성

PUD는 용제형 폴리우레탄보다 내약품성이 떨어지는 문제점이 있다. 그 이유는 친수성 이온기인 DMPA가 친유와 친수의 성질을 동시에 나타내므로 폴리우레탄 에멀전의 수분산을 가능하게 하지만 코팅 도막이 경화된 후에 물 또는 알콜과 같은 극성용매에 접촉하게 되면 DMPA의 친수성으로 인해 도막이 쉽게 용해되는 문제점이 발생되기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 내약품성을 향상시키기 위해 PUD에 아크릴 단량체를 도입하였으며, Rubbing Tester를 사용하여 도막에 알콜을 도포하여 코팅 막이 벗겨질 때까지의 왕복횟수를 측정함에 의해 코팅 도막의 내약품성 향상 정도를 측정하였다.

Table 3은 아크릴 단량체의 종류를 달리하여 제조된 코팅 도막의 내약품성을 측정한 표로, 메탄올과 에탄올을 내약품성 측정을 위한

Table 3. Chemical resistance of coating films prepared with different types of acrylate monomers

Sample code	The number of revolution	
	Methanol	Ethanol
PUD	43	80
HEMA:MMA	645	711
HEMA:BMA	390	425
HEMA:HEA	335	398
HEMA:BA	21	39
HEMA:PETA	240	274

시료로 사용하였다. 그 결과 순수한 PUD는 메탄올 43회, 에탄올 80회로 낮은 내약품성을 나타내었다. 그러나 HEMA와 중합하는 아크릴 단량체의 종류를 MMA, BMA, HEA, BA, PETA로 각각 변화시켜 내약품성을 측정한 결과 MMA, BMA, HEA, PETA의 경우에는 내약품성의 향상을 나타내었으며 그 중 MMA의 경우가 메탄올 645회, 에탄올 711회의 가장 우수한 내약품성을 나타내었다. 그러나 BA의 경우에는 메탄올 21회, 에탄올 39회로 순수한 PUD 보다 내약품성이 좋지 못했다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 IPDI, PCD, DMPA를 이용하여 물에 분산시킨 PUD를 제조한 후 이것을 시드로 하여 다양한 아크릴 단량체를 첨가하여 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액을 합성하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 순수한 PUD는 32 nm의 평균입경을 나타내었으나, 아크릴 단량체인 HEMA:MMA의 첨가로 얻어진 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액은 70 nm, HEMA:BMA는 105 nm, HEMA:HEA는 150 nm, HEMA:PETA는 230 nm로 순수한 PUD 보다는 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액의 평균입경이 큼을 알 수 있었다. 이는 수분산 폴리우레탄을 시드로 하여 중합된 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액 내의 입자 크기가 PUD 보다 성장했음을 의미한다.

(2) 아크릴 단량체 종류에 따른 전환율에 있어서는 HEMA:MMA가 가장 높은 전환율을 보여 3 hr 경과 시 93.8%를 나타내었다. 그 다음으로는 HEMA:BMA가 84.5%, HEMA:HEA가 80.0%, HEMA:PETA가 76.7%, HEMA:BA가 74.1%의 전환율을 보여, 반응온도와 같은 경향을 보였다.

(3) HEMA와 혼합되는 아크릴 단량체의 종류를 각각 MMA, BMA, PETA로 하여 형성된 코팅 도막은 순수한 PUD 보다 향상된 내마모성과 연필경도를 나타내었으며 그중에서도 PETA가 가장 우수하였다. 그러나 아크릴 단량체의 종류가 BA인 경우에는 순수 PUD 보다 낮은 연필경도와 내마모성을 나타내었다.

(4) HEMA와 중합하는 아크릴 단량체의 종류를 각각 MMA, BMA, HEA, BA, PETA로 변화하여 내약품성을 측정한 결과 MMA, BMA, HEA, PETA의 경우에는 내약품성의 향상을 나타내었으며 그 중 MMA의 경우가 메탄올 645회, 에탄올 711회의 가장 우수한 내약품성을 나타내었다. 그러나 BA의 경우에는 메탄올 21회, 에탄올 39회로 순수한 PUD 보다 내약품성이 좋지 못했다.

#### 감 사

본 연구는 지식경제부의 산업원천기술개발 사업의 일환으로 연구되었습니다.

#### 참고문헌

- Kim, B. C., Kim, W. Y. and Lee, D. S., "Preparation and Phase Separation of Water-Borne Polyurethane Based on Poly(ethylene terephthalate)," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**(3), 318-322 (2000).
- Yoo, J. S. and Chun, H. J., "Application of Polyurethane Adhesives," *Polym. Sci. Technol.*, **10**(5), 578-588(1999).
- Seo, S. H., Suh, C. S. and Park, J. H., "A Study on the Reactivity, Performance of 4HBA Modified High Solid Acrylic Polyurethane Paint," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**(1), 52-61(2009).
- Lee, K. H. and Kim, B. K., "Structure-Property Relationships of Polyurethane Ionomer Acrylates," *Polymer*, **37**(11), 2251-2257 (1996).
- Shin, Y. T., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Lee, G. B., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Preparation and Properties of Aminosilane Terminated Waterborne Polyurethane," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **48**(4), 434-439(2010).
- Hong, M. G., Shin, Y. T., Choi, J. J., Lee, W. K., Lee, G. B., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Preparation of Silylated Waterborne Polyurethane/Silica Nanocomposites Using Colloidal Silica," *ibid.*, **48**(5), 561-567(2010).
- Shin, Y. T., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Effect of Addition of Pentaerythritol Triacrylate on the Properties of Waterborne Polyurethane," *ibid.*, **49**(4), 411-416(2011).
- Kim, T. K., Kim, S. J. and Kim, B. K., "Effect of Polyol Type and Composition in Segmented Polyurethane Ionomers," *Polymer (Korea)*, **16**(5), 604-608(1992).
- Lin, M. F., Tsen, W. C., Shu, Y. C. and Chuang, F. S., "Effect of Silicon and Phosphorus on the Degradation of Polyurethanes," *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**(5), 881-899(2001).
- Han, S. H. and Park, D. W., "A Study on the Curing Characteristics and the Synthesis of Polyurethane Acrylate Hybrid Emulsion," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**(2), 132-137(2006).
- Shin, Y. T., Hong, Kim, B. S., Lee, W. K., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Effect of Types of Acrylate Monomers on the Properties of Waterborne Polyurethane Dispersion," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **49**(5), 548-553(2011).
- ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," *ASTM International*, 927-929(1997).
- Kim, H. T. and Lee, M. C., "Study on the Preparation and Properties of Polyurethane-Acryl Emulsion Resin," *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **16**(1), 39-44(2005).
- Hwang, J. H. and Song, K. C., "Preparation of UV-Curable Organic-Inorganic Hybrid Hard Coatings Using Alumina Sols and Acrylate Monomers," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **49**(3), 277-284(2011).