

Hydroxyethyl Methacrylate와 Methyl Methacrylate의 첨가량 변화가 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액의 물성에 미치는 영향

김병석 · 유병원** · 이명구*** · 변태강* · 송기창†

건양대학교 화공생명학과
320-711 충남 논산시 내동 26
*건양대학교 식품생명공학과
320-711 충남 논산시 내동 26
**한진화학주식회사 기술연구소
437-801 경기도 의왕시 고천동 333
***케이엘텍
경기도 화성시 봉담읍 유리 68
(2012년 4월 16일 접수, 2012년 5월 22일 채택)

Effect of Addition Amounts of Hydroxyethyl Methacrylate and Methyl Methacrylate on the Properties of Waterborne Polyurethane-Acrylic Hybrid Solutions

Byung Suk Kim, Byung Won Yoo**, Myung Goo Lee***, Tae Gang Byun* and Ki Chang Song†

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

*Department of Food Science 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 16 April 2012; accepted 22 May 2012)

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)와 MMA (methyl methacrylate)의 혼합물을 첨가하여 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액을 제조하였다. 그 결과 제조된 혼성 용액의 평균 입도는 아크릴 단량체의 첨가량이 증가함에 따라 증가하였다. 또한 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액으로부터 제조된 코팅 도막의 내마모성과 내화학성은 순수한 PUD 보다 크게 향상되었다.

Abstract – Waterborne polyurethane dispersions (PUD) were synthesized from isophorone diisocyanate (IPDI), polycarbonate diol (PCD) and dimethylol propionic acid (DMPA) as starting materials. Subsequently, waterborne polyurethane-acrylic hybrid solutions were prepared by reacting the PUD with different amounts of the mixture of acrylate monomers, HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate) and MMA (methyl methacrylate). As a result, the average particle size of waterborne polyurethane-acrylic hybrid solutions was increased with increasing the addition amounts of acrylate monomers. Also, the prepared coating films from waterborne polyurethane-acrylic hybrid solutions showed better abrasion resistance and chemical resistance than those of pure PUD.

Key words: Coating Films, Chemical Resistance, 2-Hydroxyethyl Methacrylate, Methyl Methacrylate, Waterborne Polyurethane-Acrylic Hybrid Solutions

1. 서 론

최근에 휘발성 유기 화합물(VOCs: volatile organic compounds)을 함유하지 않아 환경적 규제 측면을 만족시키며 또한 작업자의 인체에 무해한 물을 용매로 사용하는 수분산 폴리우레탄(waterborne

polyurethane dispersion, PUD)이 각광을 받고 있다[1,2]. PUD는 1950년대부터 내·외부용 건축용 바인더로 사용되기 시작하였으나 코팅제로 널리 사용되면서 용제형 폴리우레탄과 비교되어 여러 물성의 한계를 나타내게 되었다. 따라서 이를 극복하기 위해 고분자의 합성 방법 및 다양한 응용 연구를 통하여 용제형 폴리우레탄과 비슷한 물성을 갖게 되었으며, 이렇게 제조된 PUD는 용제형 폴리우레탄에 비하여 점도가 낮고 환경 친화적이며, 저독성 등의 다양

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

한 장점을 갖게 되어 고기능성 핵심 재료로서 관심이 집중되고 있는 상황이다. 한편 PUD는 물에 대한 수용성과 분산성을 증대시키기 위하여 폴리우레탄의 골격에 이온기를 도입하는 방법이 주로 사용되고 있다[3,4]. 그러나 이와 같은 방법은 기계적인 강도나 탄성력은 우수하지만 이온기들이 친수성적인 특성을 갖게 되어 물이나 알코올과 같은 용매에 대한 저항성이 떨어지게 된다는 문제점이 있다[5].

아크릴 수지는 비교적 가격이 저렴하며, 뛰어난 내약품성과 광택 유지성, 내황변성, 내수성 및 기계적 강도가 우수하여 코팅 산업 전반에 걸쳐 다양하게 응용되고 있다[6,7]. 한편 서로 다른 장점을 지닌 여러 고분자의 물리적 특성을 동시에 얻고자 두 종류 이상의 고분자 물질을 중합하는 것을 혼성화(hybrid)라고 하는데, PUD의 물성 열화의 문제를 해결하기 위해 아크릴 수지를 PUD 수치 중에 도입하여 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액을 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다[5-8].

Kim 등[5]은 isophorone diisocyanate, polycarbonate diol, dimethylol propionic acid를 출발물질로 하여 PUD를 합성하였다. 이 PUD에 다양한 아크릴 단량체인 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)/methyl methacrylate (MMA), HEMA/butylacrylate (BA), HEMA/butyl methacrylate (BMA), HEMA/2-hydroxyethyl acrylate (HEA), HEMA/pentaerythritol triacrylate (PETA) 혼합물을 첨가하여 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액을 제조하였다. 실험 결과 알코올에 대한 내약품성은 HEMA와 MMA를 중합한 것이 가장 우수했으며, 내마모성은 HEMA와 PETA를 중합한 것이 가장 우수한 결과를 나타내었다.

본 연구에서는 PUD와 아크릴 단량체 사이에 분자 수준에서의 혼합이 이루어진 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액을 합성하기 위해 먼저 순수한 PUD를 제조한 후 여기에 아크릴 단량체인 HEMA/MMA 혼합물을 반응시켰다. 즉, prepolymer의 수분산 및 사슬 연장 과정을 거쳐 PUD를 먼저 합성한 후 이것을 시드로 하여 여기에 아크릴 단량체인 HEMA와 MMA의 혼합물을 첨가하여 중합함에 의해 최종의 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액을 제조하였다. 이때 혼성 용액으로부터 제조된 코팅 도막의 연필경도, 부착력, 내마모성 및 내약품성 등의 물성에 미치는 아크릴 단량체인 HEMA/MMA 혼합물의 첨가량 영향을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 시약

본 실험에서는 이소시아네이트로서 isophorone diisocyanate (IPDI, 98%, Aldrich)와 폴리카보네이트로서 polycarbonate diol (PCD, MW 1000, Asahi Kasei)를 사용하였다. 또한 주쇄 중에 친수성기를 도입하기 위하여 dimethylol propionic acid (DMPA, 98%, Aldrich)를 사용하였으며, DMPA의 용매로서 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, 99%, Aldrich)를 사용하였다. 촉매로서는 dibutyltin dilaurate (DBTL, 95%, Aldrich), 중화제로는 triethylamine (TEA, 99.5%, Aldrich), 사슬연장제로서 1,4-butanediol (1,4-BD, 99%, Aldrich)를 각각 사용하였다. 한편 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액의 합성을 위한 아크릴 단량체로는 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA, 97%, Aldrich)와 methyl methacrylate (MMA, 97%, Aldrich)를 사용하였다. 또한 개시제로는 potassium persulfate (KPS, 97%, Aldrich)를 사용하였고 물은 모든 실험 단계에서 초순수(2차 증류수)를 사용하였다. PCD

Material	Abbreviation	Structural formula	Molecular weight(g/mol)
Isophorone diisocyanate	IPDI		222.29g/mol
Poly Carbonate diol	PCD	$\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{OH}$	1000g/mole
Dimethylol propionic acid	DMPA	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ COOH	134.13g/mole
1-Methyl-2-pyrrolidinone	NMP		99.13g/mol
Dibutyltin dilaurate	DBTL	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{Sn}(\text{O}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_3)_2$	631.56g/mol
Triethylamine	TEA	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$	101.19g/mol
1,4-Butanediol	1,4-BD	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	90.12g/mol
Methyl methacrylate	MMA		100.12g/mol
2-Hydroxyethyl methacrylate	HEMA		130.14g/mol
potassium persulfate	KPS	$\text{K}^+ \text{O}_3\text{S}-\text{O}-\text{O}-\text{S}(=\text{O})_2 \text{O}^- \text{K}^+$	270.33g/mol

Fig. 1. Structures and molecular weights of chemicals used in this work.

는 30 °C 건조기에 보관 후 사용하였으며, 나머지 시약은 정제 및 약품 처리과정없이 그대로 사용하였다. 또한 경화 시간 단축과 물성 향상 목적으로 벨라민 경화제인 Cymel 327 (CYTEC, USA)를 사용하였다. 본 실험에 사용된 시약의 화학구조식과 분자량을 Fig. 1로 나타내었다.

2-2. 합성방법

온도계, 냉각기, 온도 조절기와 교반기가 연결된 500 mL 4-neck 둥근 플라스크에서 PCD, IPDI와 DMPA를 출발물질로 사용하여 PUD를 합성하였다(Fig. 2 참조). 먼저 친수성 그룹을 가진 DMPA를 NMP에 용해시켜 PCD, IPDI, DBTL과 같이 75 °C에서 3 hr 동안 교반하면서 중합하여 NCO terminated prepolymer를 제조하였다.

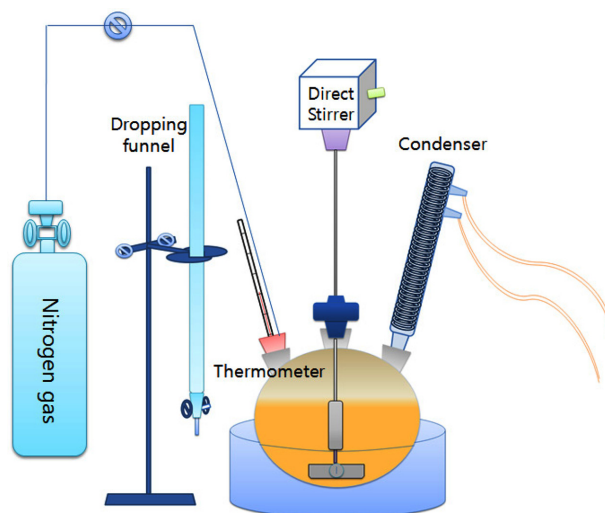


Fig. 2. Apparatus for the synthesis of waterborne polyurethane-acrylic hybrid solutions.

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

Sample code	Feed									
	Soft segment		Hard segment					Catalyst	Neutralizer	
	PCD mol	IPDI mol	DMPA mol	HEMA mol	MMA mol	KPS mol	1,4-BD mol	DBTL mol	TEA mol	DDI Water g
PUD	0.0245	0.0585	0.0205	0	0	0	0.0135	0.000045	0.0205	90
AUD1	0.0245	0.0585	0.0205	0.0105	0.0105	0.5	0.0135	0.000045	0.0205	90
AUD2	0.0245	0.0585	0.0205	0.02097	0.02097	0.5	0.0135	0.000045	0.0205	90
AUD3	0.0245	0.0585	0.0205	0.03145	0.03145	0.5	0.0135	0.000045	0.0205	90
AUD4	0.0245	0.0585	0.0205	0.04195	0.04195	0.5	0.0135	0.000045	0.0205	90

제인 1,4-BD를 prepolymer와 반응시켜 사슬연장시켰다. 그 후 온도를 50 °C로 낮춘 상태에서 중화제인 TEA를 투입하여 1 hr 동안 반응 시킴에 의해 DMPA의 COOH 그룹을 중화시켰다. 이 용액에 증류수를 서서히 투입하고 1,000 rpm으로 교반하면서 수분산 공정을 수행하여 PUD를 합성하였다.

이렇게 합성된 PUD 용액에 아크릴 단량체인 HEMA와 MMA의 혼합물을 첨가량을 변화시켜 투입하여 10 min 동안 교반하였다. 아크릴 단량체의 PUD와의 혼성화를 위해 반응온도를 65 °C로 유지한 상태에서 수용성 개시제인 KPS 일정량(아크릴 단량체 첨가량의 2 wt%)을 소량의 물에 용해시킨 후 3 hr 동안 서서히 반응기 안에 적하시키며 교반하여 최종의 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액을 합성하였다. 이때 첨가된 조성물의 첨가량 및 조성을 Table 1로 나타내었으며, 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액의 합성과정을 Fig. 3으로 나타내었다. 제조된 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액에 멜라민 가교제인 Cymel 327 적당량을 첨가한 후 이 용액을 애플리케이터(applicator, 코팅두께 30 μm)를 사용해 유리 판 위에 코팅한 후 건조기에서 140 °C에서 30 min 동안 열 경화시켜 코팅 도막을 형성하였다.

2-3. 분석 방법

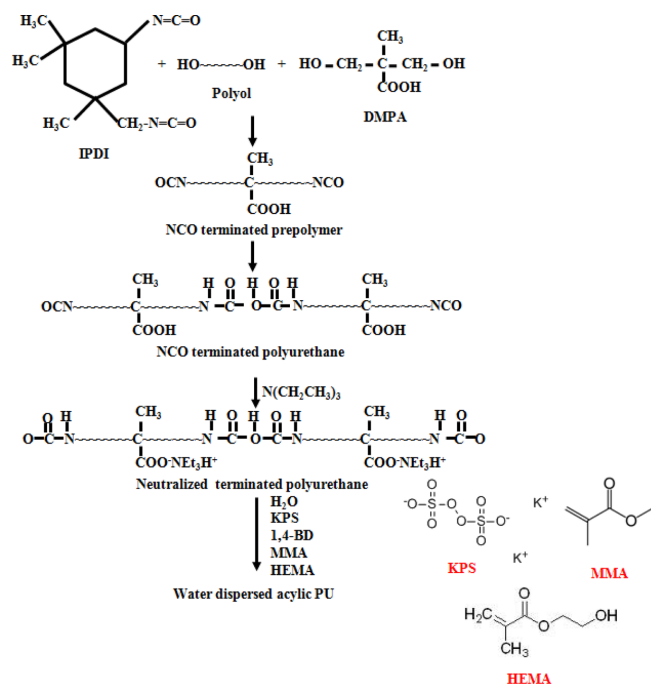


Fig. 3. Overall reaction scheme to prepare waterborne polyurethane-acrylic hybrid solutions.

2-3-1. 화학적 구조분석

FT-IR (FTIR-8400S, Shimaduz)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-6B등의 강도를 나타내는 연필을 사용하였다.

2-3-3. 접착력

ASTM D 3359[9]에 근거하여 경화된 코팅 층에 cutter로 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 3M 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(3 M 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. 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.

2-3-5. 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 고무 지우개(Munbangsawoo, Korea)를 사용하였으며, 메탄올과 에탄올을 코팅 도막에 도포한 후 코팅 도막이 벗겨질 때까지의 고무지우개의 왕복횟수를 측정함에 의해 코팅 도막의 내약품성을 측정하였다.

2-3-6. 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.

2-3-7. 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.

2-3-8. 반응온도 측정

PUD에 아크릴 단량체를 첨가하여 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액의 제조 시 발생하는 반응열의 측정을 위해 삼구 플라스크에 온도계를 장착하여 반응시간 변화에 따른 용액의 온도를 측정하였다.

2-3-9. 입도 분석

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

2-3-10. 코팅 도막 두께

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

3. 결과 및 토론

3-1. 구조 분석

Fig. 4는 Fig. 3의 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액의 합성 공정에서 출발 물질인 IPDI, PCD, DMPA를 첨가하여 폴리우레탄 prepolymer의 합성 시 반응시간 변화에 따라 생성된 NCO terminated prepolymer의 FT-IR spectra 측정 결과이다. Fig. 4(a-c)의 반응시간이 각각 1, 2, 3 hr인 경우 반응시간이 증가함에 따라 $2,270\text{ cm}^{-1}$ 부근의 NCO stretch 피크가 크게 줄어드는 것을 알 수 있었다. 이는 반응시간이 증가함에 따라 PCD와 DMPA 내의 OH 기와 IPDI 내의 NCO 기 사이에 우레탄 반응이 진행되어 prepolymer 내의 NCO 양을 감소시키는 것으로 해석된다. 또한 Fig. 4(d)의 수분산 후 사슬연장제(1,4-BD)를 첨가하여 제조된 PUD에서는 1,4-BD의 첨가에 의해 남아 있던 NCO 기가 거의 반응에 참여해 잔여 NCO 기가 크게 줄었음을 알 수 있었다.

3-2. 입도 분석

Fig. 5는 아크릴 단량체의 첨가량을 폴리우레탄 prepolymer의 0, 5, 10, 15, 20 wt%로 각각 조절하여 얻어진 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액의 입도 분석을 나타낸 그림이다. 아크릴 단량체가

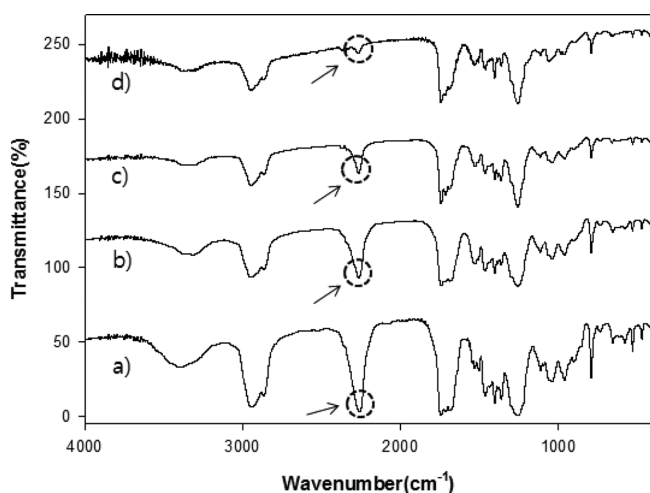


Fig. 4. FT-IR spectra of NCO terminated polyurethanes obtained after reacting with different reaction times. a) 0 hr, b) 1 hr, c) 2 hr, d) waterborne polyurethane after chain extension.

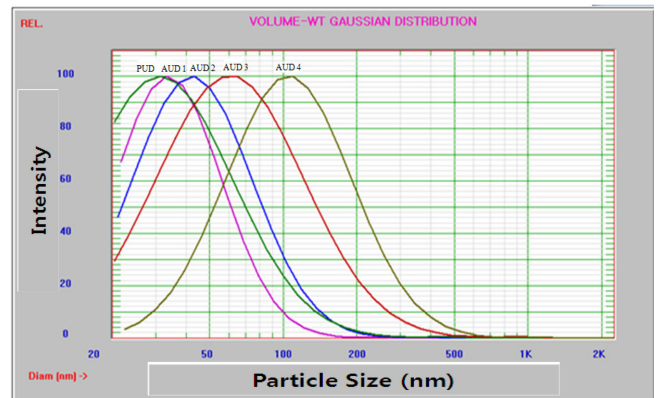


Fig. 5. Particle size distributions of waterborne polyurethane-acrylic hybrid solutions with different amounts of acrylate monomers.

첨가되지 않은 PUD는 27.5 nm 의 평균 입경을 나타낸 반면 아크릴 단량체가 5, 10, 15, 20 wt% 첨가된 AUD1, AUD2, AUD3, AUD4 시료는 각각 29.7 , 47.8 , 73.2 , 109.4 nm 의 평균 입경을 보여 아크릴 단량체의 첨가량 증가에 따라 입자의 크기가 커지는 것을 알 수 있었다. 이는 아크릴 단량체의 함량이 증가함에 따라 PUD와의 공중합이 더 많이 진행되므로 입자의 평균 크기가 커진 것으로 판단된다.

3-3. 점도 거동 및 고형분 함량

Fig. 6은 아크릴 단량체의 첨가량을 변화시켜 얻어진 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액의 spindle 회전속도(rpm) 변화에 따른 점도 거동을 나타낸 그림이다. 점도 측정은 BROOKFIELD 점도계를 사용하였으며, 점도 측정에 사용된 spindle는 #62를 사용하여 20°C 의 정온 하에서 용액의 점도를 측정하였다. 그 결과 아크릴 단량체의 첨가량이 증가함에 따라 용액의 점도는 증가하였는데, 이는 Fig. 5의 입도 분석에서 나타난 바와 같이 아크릴 단량체의 첨가량이 증가함에 따라 용액 내의 액적의 입자 크기가 커지므로 용액의 점도가 높아진다고 판단된다. 한편 아크릴 단량체가 첨가되지 않았거나

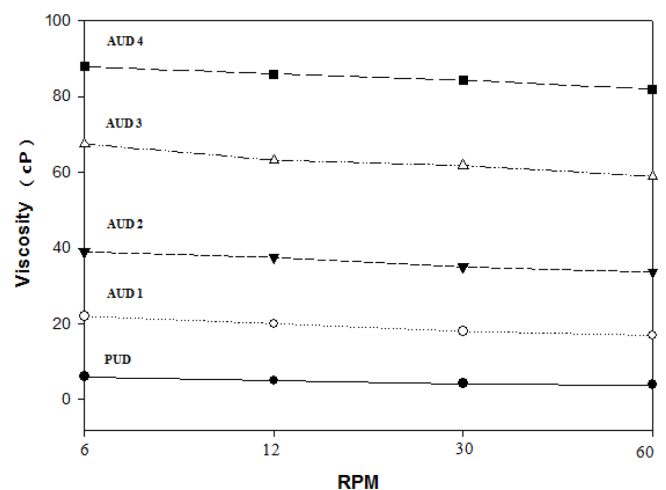


Fig. 6. Viscosity variation as a function of spindle rpm in the waterborne polyurethane-acrylic hybrid solutions with different amounts of acrylate monomers.

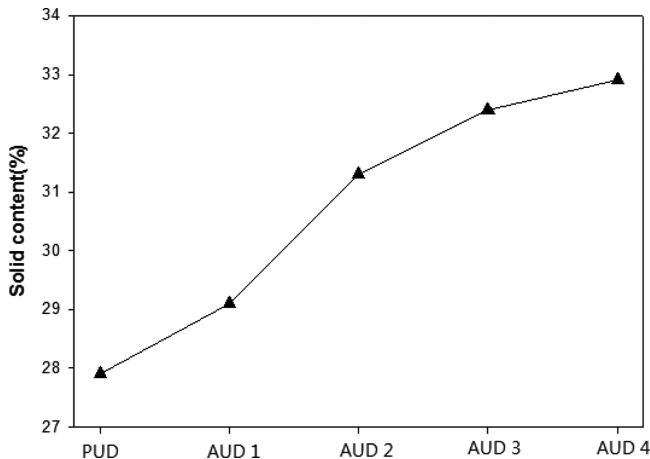


Fig. 7. Solid content of waterborne polyurethane-acrylic hybrid solutions with different amounts of acrylate monomers.

(PUD) 적게 첨가된(AUD1, AUD2) 용액들의 점도는 spindle의 rpm이 증가함에 따라 점도가 일정한 뉴토니안(newtonian) 거동을 보였으나, 아크릴 단량체 첨가량이 비교적 많은 AUD3, AUD4 용액은 spindle의 rpm이 증가함에 따라 점도가 약간 감소하는 약한 슈도 플라스틱(pseudoplastic) 거동을 보였다.

Fig. 7은 아크릴 단량체의 첨가량을 변화시켜 얻어진 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액의 고형분 함유량 변화를 나타낸 그림이다. 이때 고형분 함유량은 아래의 식을 통하여 산출하였다.

$$\text{고형분 함유량(\%)} = \frac{C_a}{C_b} \times 100$$

여기서 C_a = 건조 후 시료의 질량

C_b = 채취한 시료의 질량

아크릴 단량체의 첨가량이 증가되면서 순수 PUD의 27.9%에서 아크릴이 20 wt% 첨가된 AUD4에서는 32.9%로 고형분의 함량이 증가되는 것을 알 수 있었다.

3-4. 반응시간에 따른 용액의 반응온도 및 고형분 함량 변화

Fig. 8은 PUD를 시드로 하고 아크릴 단량체의 첨가량을 변화시켜 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액의 합성 시 반응시간 변화에 따른 용액의 반응온도를 측정한 그림이다. 순수 PUD의 경우에는 반응시간에 따른 용액의 반응온도가 변화되지 않았으나, 아크릴 단량체가 첨가된 경우에는 아크릴 단량체의 중합 반응이 발열반응이므로 반응시간 경과에 따라 용액의 반응온도는 높아졌다. 즉, 중합 후 60 min에서 가장 높은 반응온도를 나타내었다가 반응이 끝남에 따라 다시 온도가 감소하여 반응 후 180 min에는 원래의 온도 (60 °C)로 회복되어 아크릴 중합이 완결됨을 알 수 있었다. 또한 아크릴 단량체의 첨가량이 많아질수록 발열반응이 더 잘 일어나므로 용액의 반응온도가 더 높아짐을 알 수 있었다.

Fig. 9는 PUD를 시드로 하고 아크릴 단량체의 첨가량을 변화시켜 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액의 합성 시 반응시간 변화에 따른 용액의 고형분 함량을 측정한 그림이다. 순수한 PUD의 경우에는 아크릴 중합이 일어나지 않으므로 반응시간에 따라 고형분 함량의 변화가 없었으나, 아크릴 단량체가 첨가된 경우에는 아크릴

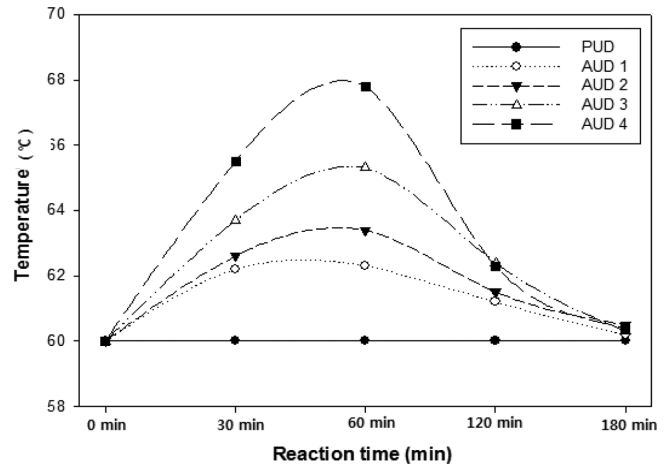


Fig. 8. Reaction temperatures of waterborne polyurethane-acrylic hybrid solutions with different amounts of acrylate monomers as a function of reaction times.

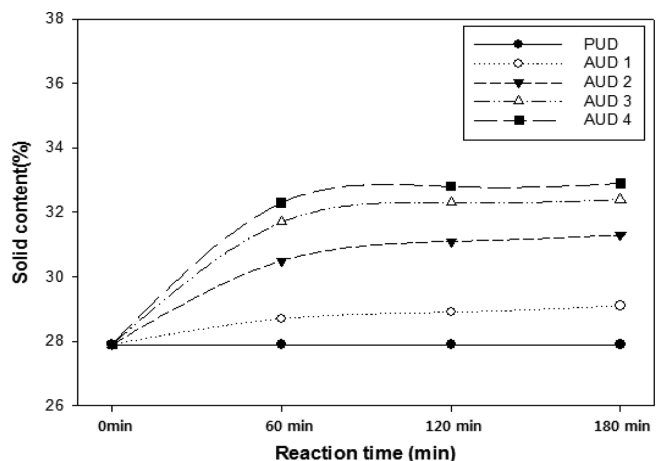


Fig. 9. Solid content of waterborne polyurethane-acrylic hybrid solutions with different amounts of acrylate monomers as a function of reaction times.

중합이 진행되면서 반응 후 60 min까지 고형분의 함량이 크게 증가되었으나, 그 이후에는 반응시간 경과에 따른 고형분 함량의 증가가 완만해 짐을 알 수 있었다. 이로부터 아크릴 중합은 거의 대부분의 반응이 60 min 이내에 이뤄짐을 알 수 있었다. 또한 아크릴 단량체의 첨가량이 많아질수록 발열반응이 더 잘 일어나므로 용액의 고형분 함량이 더 커짐을 알 수 있었다.

3-5. 코팅 도막의 내마모성

Fig. 10은 아크릴 단량체의 첨가량을 변화시켜 제조된 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액을 기재인 PC 위에 도포하여 코팅 도막을 형성한 후 코팅 도막의 내마모도를 측정한 결과이다. 이때 코팅 도막의 내마모도를 측정하기 위하여 70 rpm, 100회전의 조건에서 500 g의 내마모휠로 코팅 도막을 마모시킨 후 UV-Visible spectrometer를 사용해 600 nm 파장에서 투과율을 측정하여 결정하였다. 코팅 도막의 내마모도 정도는 다음과 같이 투과율 손실% (Transmittance Loss%)를 정의하여 결정하였으며, 투과율 손실%가 작을수록 코팅 도막의 내마모도가 우수함을 의미한다[10].

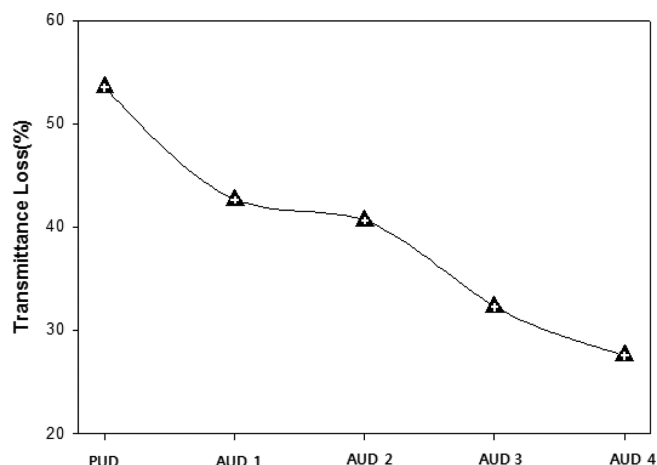


Fig. 10. Abrasion resistance of coating films of waterborne polyurethane-acrylic hybrid solutions with different amounts of acrylate monomers.

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

여기서

A = 측정하고자 하는 시료의 내마모도 측정 후의 투과율(%)

B = 측정하고자 하는 시료의 내마모도 측정 전의 투과율(%)

이 결과로부터 순수한 PUD는 53%의 투과율 손실%를 보이나, AUD4는 29%의 투과율 손실%를 보여 아크릴 단량체의 함유량이 증가하면서 내마모성이 크게 향상되는 것을 알 수 있는데 이는 경질 아크릴 단량체인 HEMA와 MMA가 PUD와 공중합되면서 코팅 도막의 내마모성이 증가되었기 때문으로 판단된다.

3-6. 코팅 도막의 연필 경도와 부착력

Table 2는 아크릴 단량체의 첨가량 변화가 코팅 도막의 연필경도 및 부착력에 미치는 영향을 측정한 결과이다. 이때 코팅 도막은 30 μm 의 거의 일정한 두께를 보였다. 순수한 PUD의 경우에는 B의 연필경도를 나타내어 좋지 못한 표면강도를 보였다. 그러나 아크릴 단량체의 첨가량이 증가되면서 연필경도의 향상을 보여 AUD2와 AUD3은 HB, AUD4는 F의 연필경도를 나타내었다. 이와 같이 아크릴 단량체의 첨가량이 증가함에 따라 연필 경도가 향상되는 것은 HEMA와 MMA가 경질 아크릴이므로 PUD와 공중합되면서 코팅 도막의 연필경도를 증가시킨 것으로 사료된다. 한편 코팅 도막의 부착력은 모두 5B로 높은 부착력을 나타내었는데 이는 DMPA와 polyol과의 배합 비율이 적당하며, 기재와 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 수지간의 가교결합이 잘 이루어졌으므로 높은 부착력을 나

Table 2. Pencil hardness and adhesion of coating films from waterborne polyurethane-acrylic hybrid solutions with different amounts of acrylate monomers

Sample code	Pencil Hardness	Adhesion	Thickness (μm)
PUD	B	5B	29.1
AUD1	B	5B	28.9
AUD2	HB	5B	30.0
AUD3	HB	5B	28.3
AUD4	F	5B	29.9

Table 3. Chemical resistance of coating films prepared from waterborne polyurethane-acrylic hybrid solutions with different amounts of acrylate monomers

Sample code	The number of revolution(cycle)	
	Methanol	Ethanol
PUD	43	80
AUD1	50	110
AUD2	130	137
AUD3	645	670
AUD4	657	700

타낸 것이라고 판단된다.

3-7. 코팅 도막의 내약품성

Table 3은 아크릴 단량체의 첨가량을 달리하여 제조된 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액을 유리 기판 위에 도포하여 코팅 도막을 형성한 후 코팅 도막의 내약품성을 측정한 결과이다. 코팅 도막의 내약품성은 rubbing tester를 사용하여 극성 용매인 메탄올과 에탄올을 코팅 도막에 도포한 후 코팅 도막이 벗겨질 때까지의 고무 지우개의 왕복 횟수를 측정함에 의해 평가하였다. 아크릴 단량체가 첨가되지 않은 PUD 시료는 메탄올 43회, 에탄올 80회로 좋지 못한 내약품성을 나타내었다. 그러나 아크릴 단량체 첨가량이 증가함에 따라 내약품성이 증가하여 아크릴 단량체가 20 wt% 첨가된 AUD4 시료는 메탄올 657회, 에탄올 700회의 우수한 내약품성을 나타내었다. 또한 내약품성 측정 시 모든 경우에 있어 메탄올 보다 에탄올의 내약품성이 더 높게 나왔는데 이는 메탄올의 코팅 도막에 대한 화학적 저항성이 에탄올 보다 더 가혹하기 때문으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 IPDI, PCD, DMPA를 출발물질로 하여 물에 분산시킨 PUD를 제조한 후 이것을 시드로 하고 아크릴 단량체인 HEMA와 MMA를 첨가하여 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액을 합성하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 출발 물질인 IPDI, PCD, DMPA를 첨가하여 폴리우레탄 prepolymer의 합성 시 반응시간 변화에 따라 생성된 NCO terminated prepolymer의 FT-IR spectra를 측정한 결과 반응시간이 증가함에 따라 2,270 cm^{-1} 부근의 NCO stretch 피크가 크게 줄어드는 것을 알 수 있었다. 이는 반응시간이 증가함에 따라 PCD와 DMPA 내의 OH기와 IPDI 내의 NCO기 사이에 우레탄 반응이 진행되어 prepolymer 내의 NCO 양을 감소시키기 때문이다.

(2) PUD를 시드로 하고 아크릴 단량체의 첨가량을 변화시켜 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액의 합성 시 반응시간 변화에 따른 용액의 온도를 측정한 결과 순수 PUD의 경우에는 반응시간에 따른 용액의 반응온도가 변화되지 않았다. 그러나 아크릴 단량체가 첨가된 경우에는 아크릴 단량체의 중합 반응이 발열반응이므로 반응시간 경과에 따라 용액의 반응온도는 높아져 중합 후 60 min에서 가장 높은 온도를 나타냈다가 반응이 끝남에 따라 다시 온도가 감소하여 반응 후 180 min에 원래의 온도(60 $^{\circ}\text{C}$)로 회복해 아크릴 중합이 완결됨을 알 수 있었다.

(3) 순수한 PUD의 경우에는 B의 연필경도를 나타내어 좋지 못한 표면강도를 보였다. 그러나 아크릴 단량체의 첨가량이 증가되면서 연필경도의 향상을 보여 AUD2와 AUD3은 HB, AUD4는 F의 연필경도를 나타내었다. 이와 같이 아크릴 단량체의 첨가량이 증가함에 따라 연필 경도가 향상되는 것은 HEMA와 MMA가 경질 아크릴이므로 PUD와 공중합 되면서 코팅 도막의 연필경도를 증가시킨 것으로 사료된다.

(4) 아크릴 단량체가 첨가되지 않은 PUD 시료는 메탄올 43회, 에탄올 80회로 좋지 못한 내약품성을 나타내었다. 그러나 아크릴 단량체 첨가량이 증가함에 따라 내약품성이 증가하여 아크릴 단량체가 20 wt% 첨가된 AUD4 시료는 메탄올 657회, 에탄올 700회의 우수한 내약품성을 나타내었다. 또한 내약품성 측정 시 모든 경우에 있어 메탄올 보다 에탄올의 내약품성이 더 높게 나왔는데 이는 메탄올의 코팅 도막에 대한 화학적 저항성이 에탄올 보다 더 가혹하기 때문으로 사료된다.

감 사

본 연구는 지식경제부의 산업원천기술개발 사업의 일환으로 연구되었습니다.

참고문헌

1. 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).
2. 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).

3. 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 of Waterborne Polyurethane/Silica Nanocomposites Using Tetraethylorthosilicate," *Ibid.*, **48**(4), 428-433(2010).
4. Shin, Y. T., Hwang, J. H., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Lee, G. B., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Effect of Types of Silane Coupling Agents on the Properties of Waterborne Polyurethane," *Ibid.*, **49**(3), 285-291(2011).
5. Kim, B. S., Hong, M. G., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Effect of Types of Acrylate Monomers on the Properties of Waterborne Polyurethane-Acrylic Hybrid Solutions," *Ibid.*, **50**(3), in press(2012).
6. 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).
7. Shin, Y. T., Hong, M. G., 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," *Ibid.*, **49**(5), 548-553(2011).
8. 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).
9. ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," ASTM International, 927-929(1997).
10. Hwang, J. H. and Song, K. C., "Preparation of UV-Curable Organic-Inorganic Hybrid Coatings Using Alumina Sols and Acrylate Monomers," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **49**(3), 277-284(2011).