접착 및 계면 제8권 제1호, 2007년
〈연구논문(Original Articles)〉

Journal of Adhesion and Interface
Vol.8, No.1, 2007

플라스틱 코팅용 Poly(Urethane-MMA) 혼성 에멀젼 합성 및 특성 연구

염지윤 · 백경현 · 이준영 · 이경배[1] · 유병원[1] · 김중현[†]

연세대학교 화학공학과 기능성초미립자공정연구실, [1]한진화학주식회사 기술연구소

(2006년 9월 18일 접수, 2006년 11월 1일 채택)

Synthesis and Characterization of Poly(Urethane-Methyl methacrylate) Hybrid Emulsion as a Plastic Coating Resin

Ji-Yoon Yeom, Kyung-Hyun Baek, Jun-Young Lee, Gyoung-Bae Yi[1], Byung-Won Yoo[1], and Jung-Hyun Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, 134 Shinchon-dong, Seodaemoon-Ku, Seoul 120-749, South Korea
[1]Technical Research Institute, Hanjin Chemical Company, Limited, 333, Kochon-Dong, Uiwang 437-801, South Korea

(Received September 18, 2006; Accepted November 1, 2006)

요 약 : 폴리우레탄에 아크릴기가 도입된 poly(urethane-methyl methacrylate) 혼성 에멀젼 코팅 수지는 플라스틱 코팅 수지로써 열적, 기계적 물성 및 내화학성을 제어할 수 있다. 이에 본 연구에서는 프리폴리머 혼합 공정과 무유화 중합 방법을 이용하여 수분산된 poly(urethane-methyl methacrylate) 혼성 에멀젼을 합성하였다. 즉, 폴리우레탄 프리폴리머 합성 단계에서 2,2-bis (hydroxymethyl) propionic acid (DMPA)을 투입하고 methyl methacrylate (MMA) 단량체를 투입한 후, triethylamine (TEA)을 이용하여 DMPA의 카르복실기를 중화시켜 친수성기를 도입하였다. 이를 수분산시켜 안정한 액적을 형성시킨 후, 사슬연장 및 무유화 중합 방법에 의해 합성반응을 진행하였다. 이때 제조공정 조건 및 아크릴계 단량체의 함량을 달리하여 poly(urethane-methyl methacrylate) 혼성 에멀젼의 다양한 샘플을 얻었으며, 수분산 샘플의 물성(인장강도, 점도, 부착성 등) 및 코팅필름의 특성을 평가 비교하였다.

Abstract: Poly(urethane-methyl methacrylate) hybrid emulsions can be controlled with their thermal, mechanical and anti-chemical properties as plastic coating materials. In this study, water dispersed poly(urethane-methyl methacrylate) hybrid emulsions were prepared by prepolymer synthesis and soap free emulsion polymerization. For imparting hydrophilicity on polyurethane prepolymer, 2,2-bis (hydroxymethyl) propionic acid was added to the polyurethane prepolymer with methyl methacrylate monomer and was neutralizated by triethylamine (TEA). After neutralization, the prepolymer mixture was dispersed in the water phase with stable droplets. The synthesis was carried out with chain extension from the ethylene diamine and initiation of methyl methacrylate by soap free emulsion polymerization. Stable poly(urethane-methyl methacrylate) hybrid emulsion was successfully obtained with different synthetic conditions and acrylic monomer contents. Poly(urethane-methyl methacrylate) hybrid emulsion were characterized and compared with tensile strength, viscosity, and adhesion properties.

Keywords: *poly(urethane-methyl methacrylate), hybrid emulsion, neutralization, water dispersion, coating materials*

1. 서 론

폴리우레탄 수지는 그 고유 물성의 장점으로 인해 각종 플라스틱의 코팅소재, 도료 등에 사용되고 있다. 특히 플라스틱 제품에 폴리우레탄 수지를 이용하여 도장(코팅)하면 다양한 색감 및 질감과 고급스러운 이미지를 표현할 수 있기 때문에 상품의 가치를 극대화할 수 있다. 2003년도 기준으로 국내의 플라스틱용 코팅 수지의 생산량은 13,000톤으로 그 규모가 점차 증가하고 있으며 특히 휴대폰용 도료는 세계 전체 생산량의 80%가 아시아에서 생산되고 있으며 그 중 우리나라에서 30% 정도를 생산하고 있다. 이처럼 플라스

[†]Corresponding author: e-mail: jayhkim@yonsei.ac.kr

틱용 코팅 도료는 국내외에서 중요한 시장으로 성장하고 있으며, 앞으로도 성장세가 이어질 것으로 예상되고 있다. 그러나 이러한 중요한 시장 및 성장성에도 불구하고 플라스틱 코팅 수지의 제조 및 사용 전후에 발생하는, 인체에 해를 끼칠 수 있는, 탄화수소 화합물인 휘발성 유기 화합물(volatile organic compounds)을 고려하지 않을 수 없다. 일반적으로 유기용제형 도료는 휘발성 유기 화합물을 다량 배출하기 때문에 각종 환경규제의 대상이 되고 있다. 전세계적으로 대기오염을 방지하기 위한 휘발성 유기화합물 배출억제, 지구온난화 방지대책, 오존층 파괴 방지 등에 대한 규제가 잇따르고 있으며 이는 코팅수지 및 그 배합물 등 코팅산업에서 매우 중요한 문제이다.

따라서 휘발성 유기 화합물의 발생을 감소시키기 위해 환경 및 인체에 덜 유해한 유기용매로 대체하여 사용함으로써 환경오염 물질의 발생을 줄이려는데 연구력을 집중하고 있다. 특히 유기 용매를 물로 대체하는 것은 휘발성 유기 화합물의 발생을 크게 줄일 수 있는 방안으로 여겨지고 있다. 휘발성 유기용제를 포함한 코팅 소재를 친환경적인 수계 고분자로 대체하기 위한 연구의 일환으로 진행된 수용성 및 수분산 아크릴 코팅 소재는 코팅제, 접착제, 섬유, 피혁, 고무, 목재 등 중요한 재료로 사용되고 있으며 특히 특수 코팅, 도료, 잉크 등의 바인더로서 매우 광범위하게 사용되고 있다. 특히 수성계 코팅 수지는 배합물의 유동성을 조절하는 물질이 물이므로 물의 특성에 영향을 많이 받는다. 물은 석유계 유기 용제에 비해 극성이 매우 크며, 표면장력이 높고, 수지에 대한 용해력이 낮으며 비점이 낮은데 비하여 증발잠열이 커서 코팅막 형성 과정에서 깨끗한 외관의 형성이 어렵고 기후 조건의 영향을 크게 받는다. 상대적으로 표면장력이 낮은 폴리카보네이트(polycarbonate)와 같은 플라스틱 코팅에 어려운 문제점이 있다. 또한 수계 아크릴 고분자는 도료와 잉크 및 특수 코팅 분야에 매우 많이 사용되고 있으나 용제형(solvent-borne)에 비해 수용성 고분자는 친수성 그룹과 계면활성제의 사용으로 내수성 및 필름 특성면에 있어서 취약한 구조적 문제를 안고 있다. 이러한 문제점 및 물성의 개선을 위하여 최근의 수성계 고분자는 에멀젼 입자의 구조 조절을 통하여 용제형 고분자와 유사한 물성을 가지도록 core-shell형태의 중합 기술이나, 시드 중합(seeded polymerization) 또는 IPN (inter-penetrating network) 구조 및 다상 구조의 모폴로지(multi-phase morphology)를 갖는 나노 코팅 입자의 제조 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-4,23,24]. 아크릴 고분자는 강인성, 내후성, 반응성, 타 수지와의 상용성, 안료 혼화성, 광택 등이 우수하고 비교적 가격이 저렴하여 코팅 산업 전반에 매우 다양하게 응용 및 사용되고 있으나, 폴리우레탄에 비해 유연성 신율, 접착력, 경도 등의 물성이 부족하다.

따라서 수용성 폴리우레탄-아크릴 혼성(hybrid) 고분자는 아크릴 고분자의 내후성, 내화학성, 광택에 폴리우레탄의 우수한 접착력과 유연성을 부여할 수 있는 장점이 있다. 이에 최근 연구자들은 미니에멀젼(mini-emulsion) 공정을 이용하여 우레탄-아크릴 혼성 나노입자 합성에 대한 연구[5,8,10-21]와 UV 경화를 이용한 우레탄-아크릴레이트 코팅 소재의 연구를 진행하고 있다[1,6,11]. 대부분의 우레탄-아크릴계 혼성 공정에 대한 연구는 우레탄을 시드 입자로 하여, 아크릴 단량체를 팽윤(swelling)시켜 중합하는 형태로서, 우레탄의 분자량이 비교적 작고, 입자의 크기가 수백 나노미터 크기로 비교적 크다[3,4,7,9].

본 연구에서는 상기에서 언급한 여러 가지 문제점들을 해결하고 입자의 크기를 조절할 수 있도록 poly (urethane-methyl methacrylate) 혼성 나노 입자에 대한 연구를 진행하였다. 폴리우레탄의 분자량을 높게 유지하면서 입자 크기가 작은 나노 입자를 형성시키기 위하여, 제조된 폴리우레탄 프리폴리머에 메틸메타크릴레이트(Methyl methacrylate, MMA) 단량체를 미리 용해시킨 후 연속 상인 수상에 분산시켰다. 그 결과, 안정한 형태의 폴리우레탄-아크릴 혼성 에멀젼을 얻을 수 있었다. 이 에멀젼에 사슬 연장제를 투입하여 폴리우레탄의 분자량을 증대시키고 무유화 중합법(soap-free emulsion polymerization)을 이용한 라디칼 중합을 진행하여 poly(urethane-methyl methacrylate) 혼성 에멀젼을 제조하였다. 제조된 에멀젼 필름의 우레탄과 MMA의 함량비 및 NCO/OH의 비율에 따른 인장강도, 점도, 내용제성 및 부착성 평가를 통해 poly(urethane-methyl methacrylate) 혼성 에멀젼의 특성을 비교 분석하였다.

2. 실 험

2.1. 재 료

본 연구에서 사용되는 폴리올은 polyhexamethylene adipate (M_n=2000 g/mol)로 120°C의 진공 오븐에서 6시간 이상 수분을 제거하여 사용하였다. 디이소시아네이트로는 isophorone diisocyanate (IPDI, Bayer Co., U.S.A.)를 사용하였다. 친수성 기를 도입하기 위해 2,2-bis (hydroxymethyl) propionic acid (DMPA, Sigma-Aldrich Co., U.S.A.)를 사용하였으며, DMPA의 용매로 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)는 Aldrich사의 제품을 사용하였다. DMPA는 수분을 제거하여 NMP에 넣고 40°C에서 교반하여 녹인 후 사용하였다. 아크릴 단량체는 methyl methacrylate (MMA, Aldrich Co., U.S.A.)를 정제하여

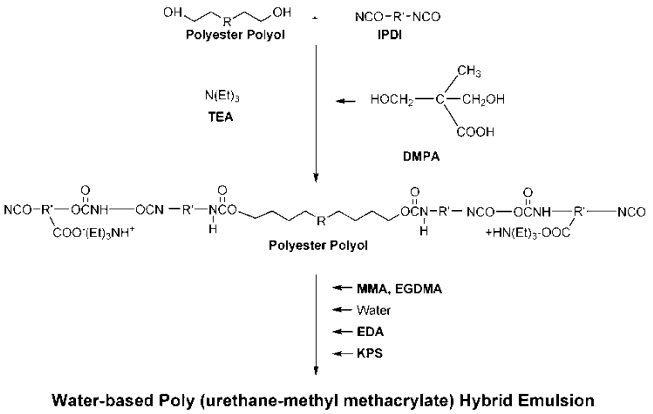

Figure 1. Schematic presentation for synthetic process of water-based poly(urethane-methyl methacrylate hybrid emulsion.

사용하였다. MMA의 가교제로 ethylene glycol dimethacrylte (EGDMA, Aldrich Co., U.S.A.)를 사용하였다. 라디칼 개시제로써 potassium persulfate (KPS, Aldrich Co., U.S.A.)를 사용하였다. 폴리우레탄 프리폴리머 반응 촉매로 주석(Sn)계 촉매인 dibutyltin dilaurate (DBTL, Aldrich Co., U.S.A.)를 사용하였다. 중화제로는 triethylamine (TEA, Junsei Chem., Japan), 사슬연장제로는 ethylene diamine (EDA, Junsei Chem., Japan)을 사용하였다. 사용되어진 물은 모든 실험 단계에서 초순수(double-distilled deionized water, by Millipore Co., U.S.A.)를 사용하였다.

2.2. 아크릴 혼성 폴리우레탄 에멀젼의 합성

콘덴서, 교반기가 연결된 1000 mL 4구의 이중자켓 반응기에 폴리올을 투입한 후 80°C에서 용해시켰다. 폴리올을 녹인 후 과량의 IPDI를 DBTL과 함께 투입하여 140분간 교반하면서 중합시켰다. 2차 반응에서 친수성기를 가진 DMPA를 NMP에 녹여 첨가한 후, 80°C에서 80분간 교반하면서 프리폴리머를 합성하였으며, 반응 후 온도를 60°C로 낮추고 TEA를 투입하여 20분간 DMPA의 카르복실기를 중화시켰다. 이후 MMA 단량체를 가교제와 함께 투입하여 10분간 교반하였다. 또 다른 1000 mL의 반응기에 초순수를 투입하고 500 rpm으로 교반하면서 합성이 끝난 프리폴리머를 서서히 투입하여 60°C에서 수분산 공정을 수행하였다. 사슬연장 반응은 60°C에서 EDA를 소량의 물에 희석한 후 실린지 펌프를 이용하여 40분 간 투입하고, 완전히 사슬연장 반응이 끝날 때까지 약 2시간 동안 더 교반시키고 나면 MMA로 팽윤된 아크릴계 단량체를 포함하는 폴리우레탄 에멀젼을 얻게 된다. 이렇게 제조된 에멀젼에 KPS를 70°C에서 투입하여 4시간 동안 라디칼 중합을 하여 안정화된 poly(urethane-methyl methacrylate)혼성 에멀젼을 제조하였다. Figure 1에 혼성 에멀젼을 제조하는 공정 모식도를 나타내었다.

2.3. 측정 및 분석

2.3.1. 입도 크기 및 점도 분석

아크릴 혼성 폴리우레탄 에멀젼의 입도 크기는 capillary hydrodynamic fractionation (CHDF2000, Matee Applied Sience, U.S.A.)을 사용하여 25°C에서 초순수로 희석하여 측정하였다. 제조된 혼성 에멀젼의 입도 크기에 따른 점도 분석을 위해 점도계(Brookfield Digital Viscometer, Brookfield Co., DV-II)를 이용하였다. 제조된 샘플의 점도를 25°C에서 측정하였다.

2.3.2. 기계적 물성 측정

제조된 혼성 에멀젼의 필름은 OPP 필름 위에 0.2 mm의 두께로 도포한 후, 80°C에서 24시간 건조하여, 필름의 두께 0.2 mm이고, 폭은 10 mm, 길이 20 mm로 시편을 만들고, 상온에서 48시간 이내에 universal testing machine (UTM, Instron Co., U.S.A.)을 사용하여 측정하였다. UTM 측정 조건은 crosshead 속도를 10 mm/min, 5회 측정하여 평균값을 얻었다.

2.3.3. 코팅필름의 물성 분석

아크릴 혼성 폴리우레탄 에멀젼을 경화제나 기타 첨가제의 사용없이 spary gun을 이용하여 폴리카보네이트 기판 위에 코팅하였다. 필름 두께는 약 10 μm로 80°C에서 3시간 건조하였다. 내용제성(메탄올)을 시험하기 위하여 지우개인쇄수명 시험기(대성정밀)를 이용하였다. 시편 위에 500 g의 하중을 받은 지우개를 올려놓고 메탄올로 시험 부위를 마르지 않게 적셔 주면서 분당 40회의 왕복 속도로 시험하여, 필름 하부의 폴리카보네이트 소재 면이 드러날 때까지 테스트하였다. 왕복회수를 1회로 정하였으며, 같은 샘플에 대해서 5회 이상 반복 실험 후, 평균값을 취하였다.

아크릴 혼성 폴리우레탄 에멀젼의 부착성을 평가하기 위해 상기와 같이 코팅한 필름 위에 가로 세로 1 mm 눈금 100칸을 만들고 그 위에 50 mm 너비의 투명 OPP 테이프를 붙인 후 펜 끝이나 손톱으로 긁어서 눈금 사이에 빈틈이 없게 압착하여 폴리카보네이트 기판을 90° 각으로 강하게 박리하였다. 이러한 탈착 테스트를 10회 실시한 후 남아있는 눈금의 개수를 세어 평가하였다.

또한 제조된 아크릴 혼성 폴리우레탄 에멀젼을 폴리이소시아네이트 경화제를 사용하여 폴리카보네이트 기판 위에 하도 코팅하였다. 이 때 상도용 수지로써 상용화되어 있는 수분산 아크릴 폴리올과 친수성기로 변성된 이소시아네이트 경화제를 사용한 이액형 수계

Table 1. Characteristics and sample composition of poly(urethane-methyl methacrylate) hybrid emulsion

	A1	A2	A3	B2	B3	C1	C2	C3
MMA content[1] (wt%)	10	20	30	20	30	30	30	30
NCO/OH ratio	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.77	1.71	1.64
Solid content (wt%)	38.6	38.7	40.5	39.5	37.8	42.8	43.5	41.4
Crosslinker/EGDMA (%)[2]	0	0	0	3	3	0	0	0
Viscosity (cps)[3]	-	-	-	-	-	12.9	21.0	26.3
Particle size (nm)[4]	88.9	90.0	153.2	129.1	-	96.1	92.7	81.3

[1] based on total weights of PU and MMA.
[2] based on MMA content.
[3] measured by viscometer (Brookfield Digital Viscometer, Brookfield Co., DV-II).
[4] measured by capillary hydrodynamic fractionation (CHDF2000, Matee Applied Science, U.S.A.).

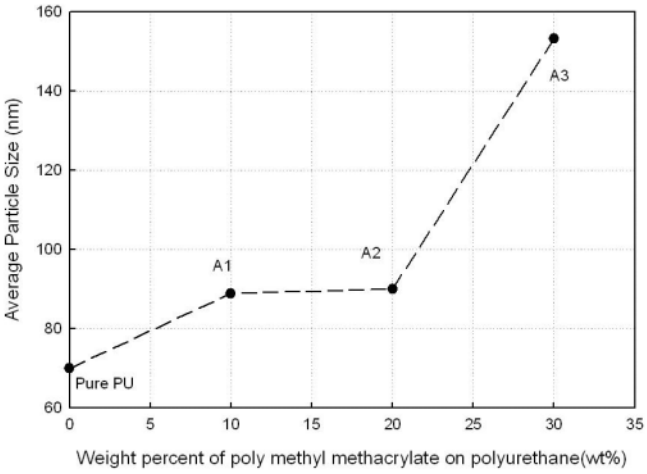

Figure 2. The average particle size for poly(urethane-methyl methacrylate) hybrid emulsions (sample A1, A2, A3) with varying weight ratio of polyurethane to methyl methacrylate.

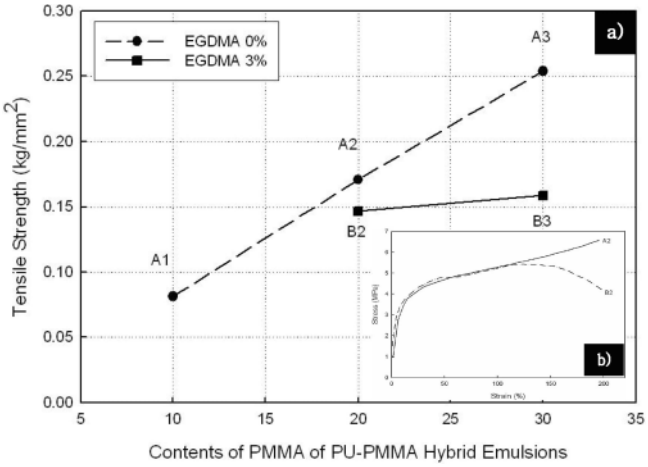

Figure 3. a) Tensile strength for poly(urethane-methyl methacrylate) hybrid emulsions with varying weight ratio of polyurethane to methyl methacrylate. The ratio of NCO/OH was fixed at 1.8. The effect of EGDMA of PU-PMMA hybrid emulsion on tensile strength. b) Stess-Strain curves of A2 and B2 samples.

코팅수지를 상도로 사용하였다. 이 샘플을 액체질소에 동결시킨 후 블레이드로 잘라내어 그 단면을 scanning electron microscopy (SEM, JSM 6500F, JEOL)로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 중합조성에 따른 혼성 에멀젼의 물성 변화

본 연구에서는 폴리우레탄 프리폴리머에 친수성기를 도입하여 얻어진 폴리우레탄 입자에 아크릴 단량체를 팽윤시키고 이를 수분산시킨 후 무유화 중합으로 안정한 액적 상태의 폴리우레탄 메틸메타크릴레이트 혼성 에멀젼을 얻었다. 이때 팽윤되는 아크릴 단량체의 양과 가교제의 첨가 및 DMPA의 함량을 달리하여 물성변화를 분석하였다. Table 1의 샘플 A1, A2, A3는 NCO/OH 비율을 1.8로 일정하게 유지하고 폴리우레탄 대비 MMA의 함량을 10, 20, 30 wt% 비율로 조절하여 얻어졌다. 제조된 A1, A2, A3 샘플의 입자 크기를 평가하기 위해 CHDF를 사용하여 분석한 결과 MMA의 함량이 증가할수록 입자 크기가 증가(A1 = 88 nm, A2 = 90 nm, A3 = 153 nm)하였는데, 이는 MMA의 함량이 증가할수록 폴리우레탄 입자에 팽윤되는 MMA의 함량이 많아지기 때문인 것으로 사료된다(Figure 2). 또한 샘플 A를 이용하여 필름을 제조(80°C 가열, 3시간)하였으며 UTM으로 인장강도를 측정하였다. 또한 본 연구의 초기 목적대로 순수 폴리우레탄 필름의 약한 기계적 강도 보완을 위해 아크릴계 단량체를 혼용하였으며, 본 연구에서 제조한 실험 범위 내에서 MMA의 함량이 증가할수록 필름의 인장강도가 증가함을 확인할 수 있었다(Figure 3a). 그러나 MMA와 같은 아크릴계 단량체의 도입이 증가할수록

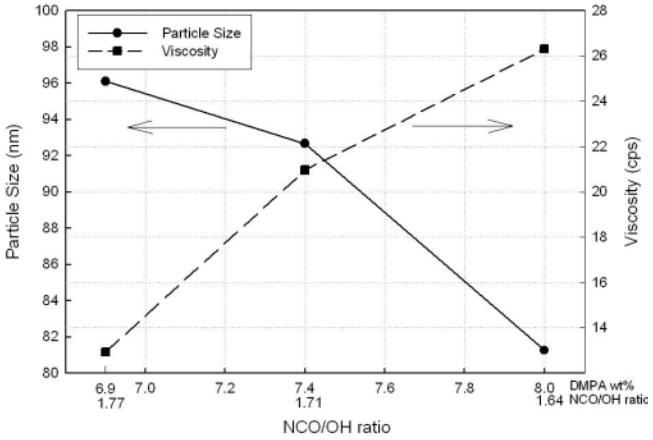

Figure 4. The average particle size and viscosity of the poly(urethane-methyl methacrylate) hybrid emulsion according to the concentration of the ionic group (NCO/OH ratio).

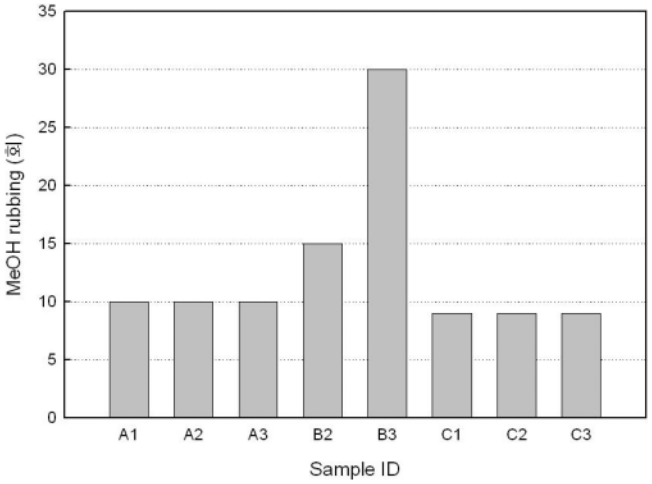

Figure 5. Methanol rub test after spray coating of the poly(urethane-methyl methacrylate) hybrid emulsion (all samples) on the polycarbonate substrate.

인장강도가 계속 증가되거나 또는 그것을 평가할 수는 없다. 왜냐하면 폴리우레탄과 혼성화될 경우 아크릴계의 함량이 입자 안정성에 커다란 영향을 미치기 때문에 샘플자체의 합성 여부에 중요한 결과를 초래하며 또한 필름 형성에도 어려움을 가질 수 있기 때문이다[22,25].

Table 1의 샘플 B2, B3는 샘플 A2, A3와 모든 화학적 조성은 똑같이 유지하면서, 아크릴 단량체의 가교제인 EGDMA 3 wt% (MMA 양 기준)를 첨가한 샘플이다. 그러나 샘플 A1의 경우, 필름 형성 시 외관이 불량하며, 폴리우레탄에 비해 아크릴의 함량이 부족하여 폴리우레탄에 혼성된 아크릴의 특성의 발현이 미미하여 샘플 B1은 제조하지 않았음을 밝혀둔다. 일반적으로 EGDMA는 MMA의 가교제로 사용될 수 있다. 이의 결과로서 가교된 샘플이 가교제를 사용하지 않은 경우보다 필름의 기계적인 물성이 더욱 향상될 것으로 예상하였다. 그러나 실제 측정 결과 가교하지 않은 경우보다 인장강도는 감소하면서 모듈러스는 증가하였고 신장률 역시 다소 증가하였다(Figure 3b). poly (urethane-methyl methacrylate) 혼성 에멀젼은 물리적으로 혼성되어 있는 상태인데, 가교제를 첨가함으로써 아크릴 수지간의 결합력은 더욱 강력해진 반면, 아크릴 수지와 우레탄 수지의 혼성도가 감소되었기 때문인 것으로 추측된다.

3.2. NCO/OH 비율에 따른 입도 크기와 점도 변화

Table 1의 샘플 C1, C2, C3는 폴리우레탄 대비 MMA의 함량을 30 wt%로 유지하고 NCO/OH의 비율을 DMPA로 조절하여 제조된 샘플이다. 즉, NCO/OH 비율은 1.77, 1.71, 1.64이며, 폴리올 대비 DMPA의 질량분율은 6.9, 7.4, 8.0이다. Poly(urethane-methyl methacrylate) 혼성 입자(샘플 C)의 CHDF 분석 결과, DMPA의 함량이 증가할수록 입자 크기가 작아지게 된다. 그 이유는 수상에 대한 반응물 액적의 안정성을 유지시켜주는 프리 이온성기(DMPA의 COO-)가 DMPA 함량에 따라 증가하게 되고, 따라서 입자 표면을 안정화시킬 수 있는 이온성기의 비표면적이 넓어지므로 입자가 작아지게 된다. 또한 입자가 작아질수록 입자간 충돌 횟수가 증가되므로 점도가 증가됨을 점도 측정에 의해 알 수 있었다(Figure 4)[13,16].

3.3. 코팅필름의 내용제성 및 부착성

플라스틱 코팅 후 코팅필름의 내용제성을 평가하기 위하여 메탄올 러빙 테스트를 실시하였다. 그 결과 MMA의 함량을 30 wt%로 고정하여 얻어진 샘플의 경우, 가교제를 사용했을 때의 러빙 횟수(샘플 B3)가 그렇지 않은 경우(샘플 A3)보다 3배 증가하였다. 순수한 폴리우레탄 수지의 필름은 용제에 잘 녹는 경향이 있는데, 아크릴 단량체와 혼성한 수지는 아크릴의 장점인 내약품성이 유지되어 아크릴 혼성 폴리우레탄 수지의 내약품성 또는 내용제성을 향상시킴을 알 수 있다. EGDMA와 같은 가교제를 사용한 경우에 러빙 횟수가 증가하는 것도 같은 맥락으로 이해될 수 있다. 한편 DMPA의 양 또는 NCO/OH 비율을 변화시킨 경우(샘플 C3) 샘플 A3보다 2~3회 감소하였다. 이는 B3와 비교한 경우 메탄올 러빙 횟수는 20회 이상 감소하였다. 이온성기가 증가하면 친수성이 증가되어 내약품성 및 인장강도 등의 물성이 하락하는 것을 확인할 수 있었다. 이에 대한 결과를 Figure 5에 보여주었다.

또한 본 연구에서 얻어진 샘플의 부착성 테스트 결과 모든 샘플에서 한 개의 눈금도 박리되지 않았다.

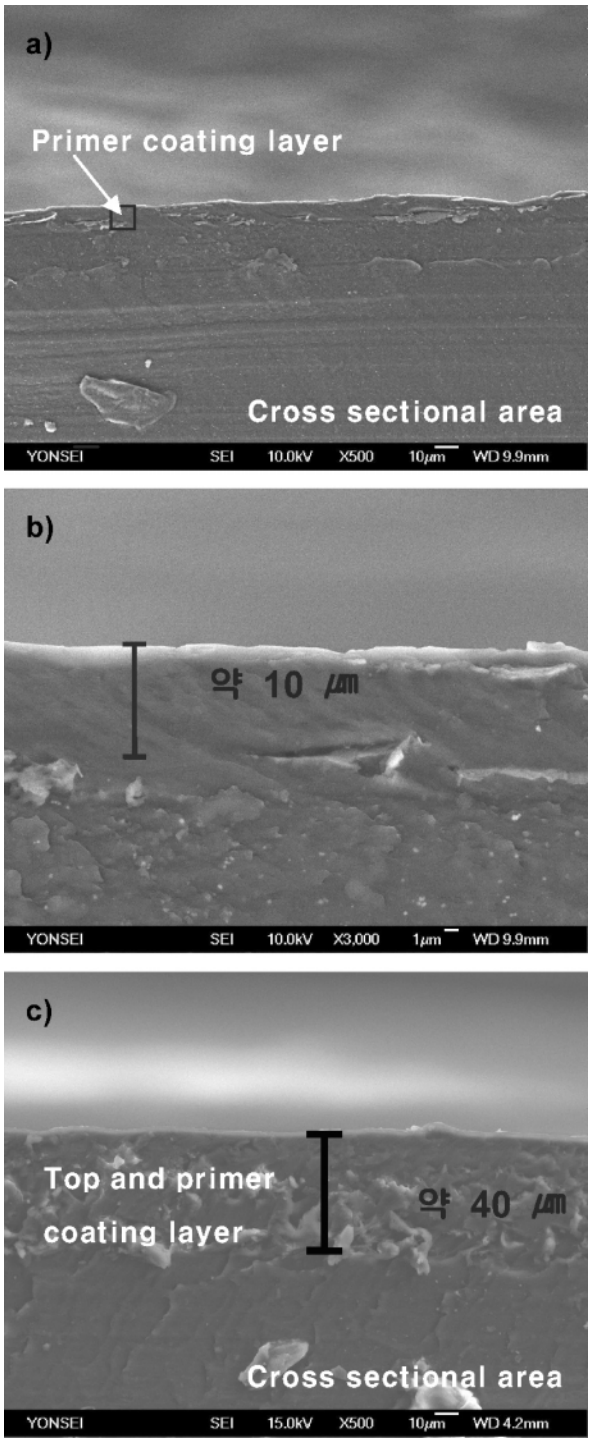

Figure 6. (a) SEM image of cross sectional area of primer coating layer of poly(urethane-methyl methacrylate) hybrid emulsion (with sample B2) on the polycarbonate substrate by two pack. (b) SEM image with high magnification of (a). (c) SEM image of cross sectional area of top and primer coating layer on polycarbonate substrate by two pack (top coating resin: commercial acrylic polyol coating resin, crosslinker: polyisocyanate).

이의 결과로부터 본 실험에서 제조된 샘플 중 최적의 샘플인 B2를 선택하여 하도용 코팅 수지로 사용하였으며, 폴리이소시아네이트 경화제를 이용하여 폴리카보네이트 기판 위에 코팅하였다. 하도 코팅 후에 상용화된 수분산 아크릴계 폴리올 코팅수지를 하도코팅시와 같은 방법으로 폴리이소시아네이트 경화제를 사용하여 코팅 샘플을 얻었으며, 하도 코팅과 폴리카보네이트 기판과의 부착, 그리고 하도 코팅과 상도 코팅과의 부착성을 평가하기 위해 SEM 분석을 하였다. 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. SEM 이미지 상의 분석 결과 상도와 하도 간의 가교가 잘 이루어져 서로 화학적으로 결합되어 상,하도 사이의 경계면을 명확하게 확인할 수 없었다. 하도의 메탄올 러빙 횟수는 50회 이상, 상도의 메탄올 러빙 횟수가 300회 이상으로 나타난 점으로 미루어 상도와 하도의 내화학적 특성이 향상되었으며 상,하도와 폴리카보네이트 기판과의 눈금박리가 일어나지 않는다는 결과로부터 부착성이 우수함을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 폴리우레탄 프리폴리머에 친수성기를 도입하여 얻어진 폴리우레탄 입자에 아크릴 단량체를 팽윤시키고 이를 수분산 시킨 후 무유화 중합으로 안정한 액적 상태의 폴리우레탄 메틸메타크릴레이트 혼성 에멀젼을 얻을 수 있었다. 이때 팽윤되는 아크릴 단량체의 양과 DMPA의 함량을 변화시켰으며, 가교제의 영향을 분석하였다. 기계적 강도나 내약품성이 우수한 폴리우레탄 아크릴 혼성 에멀젼을 얻기 위하여 실험을 진행하였으며, 특히 본 연구에서 진행된 실험 조건에서 폴리우레탄에 대한 아크릴 단량체의 적정 비율은 약 30 wt%까지 가능하였다. 아크릴 수지의 양이 30 wt%를 초과하게 되면 폴리우레탄 입자에 팽윤되지 못하고 수상에 아크릴 고분자 입자가 포함되어 있는 불안정한 액적이 형성된다. 한편, 본 실험 조건에서 아크릴 단량체의 양이 증가하게 되면 기계적 강도가 좋아지게 되며, 가교제를 사용할 경우에는 내용제성이 향상되며, DMPA의 양이 증가하게 되면 내약품성, 기계적 강도, 코팅 후 외관 물성 등은 현저하게 하락한다. 즉, 본 연구에서는 폴리우레탄과 아크릴 수지가 한 상에 혼재되면서 그 고유의 특성인 접착성과 기계적 강도 등이 손실되지 않고 안정적인 에멀젼과 필름을 제조하였으며, 그 특성 또한 평가되어졌다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 공통핵심기술개발 사업에 의해 한진화학(주)과 공동으로 연구를 수행하였으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. B. Kim, H. K. Kim, J. K. Yoo, and J. W. Hong, *Surf. Coat. Tech.*, **157**, 40 (2002).
2. C. Hepburn, Polyurethane Elastomers, Elsevier Science Publishers Ltd, New York (1992).
3. Y. K. Jhon, I. W. Cheong, and J. H. Kim, *Colloids and Surfaces A*, **179**, 71 (2001).
4. Y. Shi, Y. Wu, and Z. Zhu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 470 (2003).
5. M. Barrere and K. Landfester, *Macromolecules*, **36**, 5119 (2003).
6. R. G. Gilbert, Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach, Academic, London (1995).
7. T. Z. Wang and K. N. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2499 (1999).
8. J. W. Gooch, H. Dong, and F. J. Schork, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 105 (2000).
9. U. Sebenik and M. Krajnc, *Colloids and Surfaces A*, **233**, 51 (2004).
10. M. Li, E. S. Daniels, V. L. Dimonie, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *Polym. Mat. Sci. Eng.*, **85**, 258 (2001).
11. D. Bontick, *Eur. Coat. J.*, **6**, 18 (2002).
12. J. Ouyang, S. Jacobson, L. Shen, and S. Reedell, Proceedings of the Annual Meeting of the Adhesion Society 25th, 236 (2002).
13. Z. W. Wicks, F. N. Jones, and S. P. Pappas, Organic Coatings Science and Technology, Wiley, New York (1998).
14. J. Z. Lai, H. J. Ling, G. N. Chen, J. T. Yeh, and K. N. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 3578 (2003).
15. G. Pan, L. Wu, Z. Zhang, and D. Li, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83**, 1736 (2002).
16. I. W. Cheong, H. C. Kong, J. S. Shin, and J. H. Kim, *J Dispersion Sci. Tech.*, **23**, 511 (2002).
17. Y. Zhang, R. J. Heath, and D. J. Hourston, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 406 (2000).
18. F. Tiarks, K. Landfester, and M. Antonietti, *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.*, **39**, 2520 (2001).
19. J. Brandrup, E. H. Immergut, and E. A. Grulke, Polymer Handbook, John Wiley & Sons, New York (1999).
20. I. A. Maxwell, B. R. Morrison, D. H. Napper, and R. G. Gilbert, *Macromolecules*, **24**, 1629 (1991).
21. Y. Shi, Y. Wu, and Z. Zhu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 470 (2003).
22. U. Sebenik, J. Golob, and M. Krajnc, *Polym. Int.*, **52**, 740 (2003).
23. L. M. Sergeeva, S. I. Skiba, and L. V. Karabanova, *Polym. Int.*, **39**, 317 (1996).
24. Y. Tezuka, S. Nobe, and T. Shiomi, *Macromolecules*, **28**, 8251 (1995).
25. S. Dadbin and R. P. Chaplin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 3361 (2001).