

폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전의 팽윤 특성

한상훈, 옥동석, 박동원*

동아대학교 화학공학과

(dwpark@dau.ac.kr*)

Swelling Properties of Polyurethane Acrylate Hybrid Emulsion

Sang-Hoon Han, Dong-Seok Ok, Dong-Won Park*

Department of Chemical Engineering, Dong-A University,

(dwpark@dau.ac.kr*)

서론

환경에 대한 관심의 증가로 인하여 휘발성 유기화합물을 함유하지 않은 수용성 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 페인트, 합성피혁 코팅, 접착제, 잉크분야에서 광범위하게 사용 중인 물질로 수분산성 폴리우레탄과 아크릴 에멀전이 있다. 그리고 이 두 가지 물질, 즉 우레탄의 특성과 아크릴의 특성을 결합한 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전은 모폴로지 측면에서 에멀전 입자의 다상구조 및 입자의 형상에 따른 물성적인 시너지 효과가 기대되어 학회 및 산업체에서 많은 관심을 갖는 연구 분야이다. [1-2]

아크릴 에멀전 수지는 경도, 내후성, 내약품성, 광택, pH안정성, 안료 혼화성 등의 물성이 우수하고, 우레탄 관능기를 함유한 우레탄 수지는 주쇄의 화학적 구조에 따라 다양한 물성을 유도 할 수 있으며, 촉감, 내염수성, 신장률, 접착특성, 유연성, 내마모성 등과 같은 특성을 갖고 있다. 이와 같은 고분자의 장점을 얻고자 두 가지 이상의 고분자물질을 단순 혼합하여 브랜드하는 기술이 다양하게 접목되고 있지만 혼합법칙에 따라 기대치 이하의 물성을 얻는 경우가 많다.[3-6]

이러한 결과는 아크릴레이트 고분자와 우레탄 고분자의 상분리에 의한 불균일성 때문 일 것으로 추정되고 있으며, 분자량이 큰 중합체 수준의 혼합은 투과도의 감소와 응집력의 감소로 인해서 과도한 내부 응력과 불완전한 응집체가 존재함에 따라 물성 저하가 나타나게 되는 것으로 알려져 있다. 이처럼 서로 다른 관능기를 갖는 고분자의 상 분리를 극복하기 위한 방법으로는 합성에 의하여 입도를 조절하거나 입자내의 형태나 구조를 다르게 조절하여 각각의 고분자가 갖는 고유의 물성보다 상대적으로 부족한 물성을 보완하는 방법이 있다. 이러한 형태로 논의되는 중합방법으로는 core-shell형태의 중합방법이 있고, 시드중합(seeded polymerization) 또는 IPN (interpenetrating network)구조를 이용한 다상구조의 형태를 가진 에멀전 입자의 중합기술 연구가 있으며, 뿐만 아니라 다양한 관능기를 함유한 에멀전 중합 연구로 이어지고 있다.[7-12]

에멀전 입자 내에 우레탄 영역과 아크릴레이트 영역으로 구성된 core-shell형 하이브리드 에멀전으로부터 보통 단일상을 갖고 있는 에멀전 입자에서 얻기 어려운 특이한 물성을 기대할 수 있는 물질에 대한 지속적인 연구가 진행되고 있으며, 이들 중에서 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전에 관한 다양한 특허와 하이브리드 입자의 구조 및 특성에 관한 제조기술 연구가 이루어지고 있다.[13-16]

본 연구에서는 시드중합(seeded polymerization)법을 이용하여 수분산 폴리우레탄을 시드로 한 아크릴레이트 하이브리드 에멀전을 합성하여 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전과 아크릴레이트 단독 에멀전, 그리고 폴리우레탄 단독 에멀전을 필름화하여 용제에 따른 팽윤 성질을 나타내었다.

실험

수분산 폴리우레탄의 합성을 위하여 2000mL 4구 플라스크에 질소가스를 주입하면서 교반을 병행하며 poly(1,4-butanediol adipate)glycol을 60°C에 용해 한 후 디이소시아네이트인 isophorone diisocyanate와 고형성분의 0.05%의 함량인 dibutyltin dilaurate를 투입하여 온도를 서서히 상승시키며 85°C에서 1시간 동안 부가반응에 의한 합성을 진행하였다. 아이오노머(ionomer)를 만들기 위해 카르복실기를 함유한 친수성그룹인 dimethylol propionic acid를 첨가하여 90°C를 유지하며 2시간 동안 반응시켰다. 이때 반응물의 NCO함량은 dibuthylamine 역적정법으로 측정하며 잔류 NCO함량이 이론 목표치에 도달하였는지 확인하였다. 이후 반응온도를 50°C이하로 냉각 후 몰수로 계산된 중화제인 triethylamine을 첨가하여 30분 동안 교반하며 중화시킨 후 distilled deionic water (DDW)를 일정한 속도로 투입하여 이온화된 프리폴리머를 얻었다. 그리고 반응 온도를 50°C로 하고 600rpm으로 교반하면서 DDW에 용해된 ethylene diamine을 일정한 속도로 떨어뜨리며 사슬 연장을 2시간 동안 실시하여 수분산 폴리우레탄을 합성하였다. 우레탄 혼성 아크릴레이트를 합성하기 위하여 이미 준비된 polyurethane dispersion을 시드(seed)로하여 methyl methacrylate, 2-hydroxy ethyl methacrylate, n-butyl acrylate monomer, styrene monomer, acrylic acid인 아크릴레이트 단량체와 미량의 유화제 그리고 DDW를 혼합하여 상온에서 200rpm의 교반 속도로 1시간 교반하여 프리에멀전을 준비한다. 이를 정량펌프에 이송하고 DDW와 유화제가 함유된 70°C의 4구 플라스크 반응기에 일정량의 프리에멀전과 개시제를 4시간 동안 정량 투입하며 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전을 합성하였다.

합성한 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전(PUA-2)과 아크릴레이트 단독 에멀전(PAC), 그리고 폴리우레탄 단독 에멀전(PUD)을 실리콘 이형지에 0.5mm 두께로 도포한 후, 80°C 열풍 건조기(heating chamber)에 1시간 동안 방치하여 건조된 필름을 형성하였다. 경화시킨 세 가지 에멀전을 일정한 크기로 절단하였다. 각각의 용제를 용기에 담은 후 절단한 샘플을 용제에 침적시켜 팽윤 성질을 조사하였다.

결과

용제 toluene, ethyl acetate를 각각 용기에 담은 후 대략 2mm²로 절단한 세 가지 에멀전 필름 샘플을 용제에 침적시켰다. 침적시킨 순간을 최초로 하여 30분간 현미경(CAMSCOPE S/V 32, Sometech Inc.)으로 관찰하였으며 0.5, 1, 3, 5, 7, 9분이 되는 순간의 팽윤비의 변화를 Figure로 나타내어 비교하였다.

Fig. 1에서 toluene을 용제로 하였을 때 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전은 팽윤비가 116%로 낮았지만 폴리우레탄 단독 에멀전은 180%, 아크릴레이트 단독 에멀전은 308%까지 증가하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 2는 ethyl acetate를 용제로 사용한 것으로 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전은 193%, 아크릴레이트 단독 에멀전은 232%, 폴리우레탄 단독 에멀전은 246% 증가한 것을 알 수 있었다.

Fig. 3는 용제에 따른 샘플의 팽윤과정을 각각 0, 3, 5, 7, 10분이 되는 순간에 현미경으로 촬영한 것이다.

위의 실험 결과를 정리해 보면 toluene에 대한 내용제성은 PUA-2 > PUD > PAC 순으로 나타났으며, ethyl acetate에 대한 결과는 PUA-2 > PAC > PUD 순으로 나타났다. 이것으로 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전이 폴리우레탄 단독 에멀전과 아크릴레이트 단독 에멀전보다 내용제성이 우수함을 알 수 있었다.

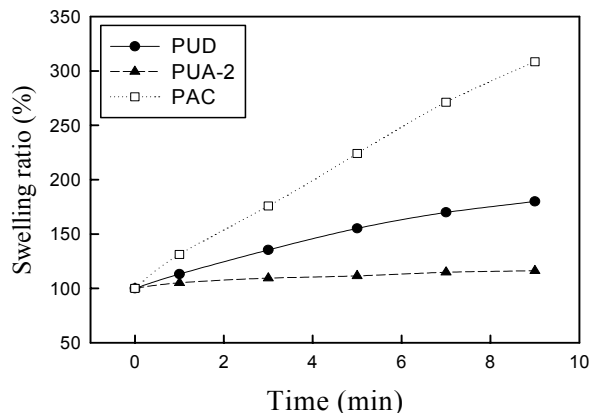


Fig. 1. Solvent swelling ratio (%) for polyurethane acrylate hybrid emulsions, PUD and PAC in toluene.

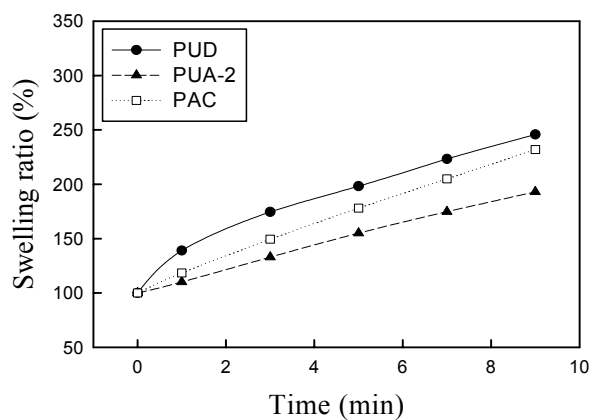
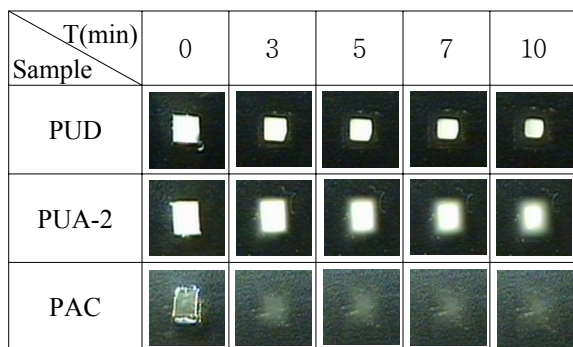
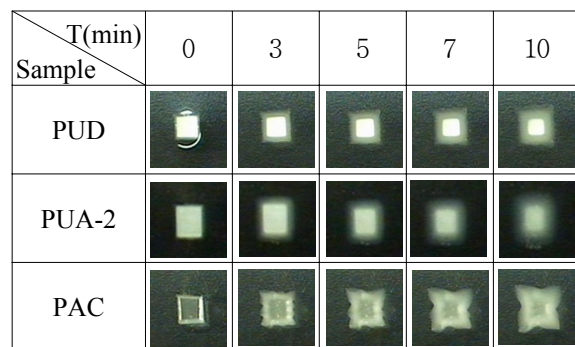


Fig. 2. Solvent swelling ratio (%) for polyurethane acrylate hybrid emulsions, PUD and PAC in ethyl acetate.



(a)



(b)

Fig. 3. Solvent swelling picture for polyurethane acrylate hybrid emulsions, PUD and PAC. In each figure, the test solvent is (a)Toluene, (b)Ethyl acetate.

참고문헌

1. Mohanty, S., Krishnamurti, N., "Synthesis and characterization of aqueous cationomeric polyurethanes and their use as adhesives", *J. Appl. Polym. Sci.*, 62(12), 1993-2003(1996).
2. Coutinho, F. M. B., Delpech, M. C. and Alves, L. S., "Anionic waterborne polyurethane dispersions based on hydroxyl-terminated polybutadiene and poly(propylene glycol): Synthesis and characterization", *J. Appl. Polym. Sci.*, 80(4), 566-572(2001).
3. Kukanja, D., Golob, J., Zupan č i č -Valant, A. and Krajnc, M., "The structure and properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions and comparison with physical blends", *J.*

Appl. Polym. Sci., 78(1), 67-80(2000).

4. Hegedus, C. R. and Kloiber, K. A., *Surf. Coat. Technol.*, **68**(860), 39 (1996).

5. Hirose, M., Zhou, J. and Katsutoshi, N., "The structure and properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions", *Prog. Org. Coat.*, 38(1), 27-34(2000).

6. Hare, C., *J. of protective coat.*, **10**, 69 (1993).

7. U. S. Patent 4,644,030 (1987).

8. Tezuka, Y., Nobe, S. and Shiomi, T., "Synthesis and Surface Formation of Three-Component Copolymers Having Polystyrene-block-poly(dimethylsiloxane) Graft Segments", *Macromolecules*, 28(24), 8251-8258(1995).

9. Sergeeva, L. M., Skiba, S. I. and Karabanova, L. V., "Filler effect on formation and properties of interpenetrating polymer networks based on polyurethane and polyesteracrylate", *Polym. Int.*, 39(4), 317-325(1996).

10. Park, J. G., Kim, J. Y. and Suh, K. D., "Preparation of toughened PMMA through PEG-modified urethane acrylate/PMMA core-shell composite particles", *J. Appl. Polym. Sci.*, 69(11), 2291-2302(1998).

11. Zhang, Y., Heath, R. J. and Hourston, D. J., "Morphology, mechanical properties, and thermal stability of polyurethane-epoxide resin interpenetrating polymer network rigid foams", *J. Appl. Polym. Sci.*, 75(3), 406-416(2000).

12. Dadbin, S. and Chaplin, R. P., "Morphology and mechanical properties of interpenetrating polymer networks of poly(allyl diglycol carbonate) and rigid polyurethane", *J. Appl. Polym. Sci.*, 81(14), 3361-3370(2001).

13. U. S. Patent 4,198,330 (1980).

14. U. S. Patent 3,705,164 (1972).

15. Dong, A., Yingli, A., Shiyong, F. and Duoxian, S., "Preparation and Morphology Studies of Core-Shell Type Waterborne Polyacrylate-Polyurethane Microspheres", *J. Coll. Interface Sci.*, 214(1), 118-122(1999).

16. Sebenik, U. and Krajnc, M., *Coll. Surf. A*, **223**, 51 (2004).