



Synthesis and Properties of Polyurethane-Acrylate Top-Coating Agent

Young-Joon Son[†], Dong Jin Lee^{*}, Jong Woo Bae^{*} and Jung Hee Lee^{*}

Department of Technology Business Policy Graduate School, Busan National University, Jangjeon 2-dong, Geumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

^{*}Korea Institute of Footwear & Leather Technology, 152 DangGamSeo-Ro, Busanjin-Gu, Busan 614-100, Korea

(Received March 17, 2015, Revised April 3, 2015, Accepted April 13, 2015)

Abstract: A series of polyurethane-acrylate hybrids were synthesized by 2-step emulsion polymerization of a variety of acrylate monomers such as 2-hydroxy ethyl methacrylate (HEMA), methyl methacrylate (MMA). Experiment was performed to improve stability and emulsibility of surface treatment agent, and it was found that the polyurethane-acrylate hybrids having an optimum composition (MMA : 20%, LA(EO)3-S : 3% and TDA-7 : 5%) was shown to be quite surface active in the solid contents. These results suggests that the optimal polyurethane-acrylate hybrids in this study have high potential as top coating agent, which may have high gloss and excellent properties.

Keywords: high gloss, polyurethane-acrylate, refractive index, surface treatment agent

Introduction

섬유, 피혁, 플라스틱 및 전자제품 등과 같은 산업용 제품들은 외부로부터 먼지, 기름 및 다양한 화학물질(용제/산/알칼리 등)에 의하여 쉽게 오염되며, 이러한 오염은 제품의 질을 치명적으로 손상시킬 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 외부 이물질로 인한 오염을 방지할 수 있는 내오염성(anticontaminating) 기능을 가지도록 제품 표면을 코팅하는 방법이 가장 용이하며 오염방지 기능이 있는 제품은 비록 오염물질이 부착된 경우이라도 복잡한 세척을 하지 않고도 이를 쉽게 제거할 수 있기 때문이다.

이러한 소재로서 섬유에 이용되는 수용성 폴리우레탄-아크릴레이트 하이브리드 처리제는 폴리우레탄의 기본 특성이 주쇄의 화학적 구조에 따라 다양한 물성을 유도할 수 있으며, 촉감, 내염수성, 신장률, 접착특성, 유연성, 마모성 등과 같은 장점들을 갖고 있다. 뿐만 아니라 아크릴레이트의 장점인 경도, 내후성, 내약품성, 광택, pH 안정성, 안료 혼화성 등을 함께 가지는 제품으로 고기능성이 요구되는 천연 및 합성피혁, 기타 섬유제품, 도료 등 다양한 코팅 재료 및 바인딩 제재 산업에 적용가능하다.¹⁻⁴

이와 같이 폴리우레탄-아크릴레이트 하이브리드 에멀전은 수분산 폴리우레탄과 폴리아크릴레이트 에멀전의 두 가지 고분자 물질을 혼성시킨 것으로서 서로 다른 관능기를 갖고 있는 각 고분자의 특성을 얻고 중량평균 분자량이 커질수록 비

교적 점도가 높아지는 유성형 고분자에 비하여 고분자량일지라도 점도 조절이 가능하여 작업성에 구애를 덜 받는 장점이 있다.⁵⁻⁹

따라서 두 가지 이상의 고분자의 물성적인 장점을 얻고자 두 물질을 단순 물리적인 혼합에 의해 블렌딩하는 기술은 다양한 방법으로 적용되고 있으나 기대치 이하의 물성을 얻는 경우가 많다. 이러한 결과는 아크릴레이트 고분자와 우레탄 고분자의 상분리에 의한 불균일성 때문일 것으로 추정되며, 분자량이 큰 중합체 수준의 혼합은 투과도의 감소와 응집력의 감소로 인해서 과도한 내부 응력과 불안정한 응집체가 존재함에 따라 물성 저하가 나타나게 되는 것으로 알려져 있다. 이러한 각각의 고분자의 상분리를 극복하고자 다양한 관능기를 함유하는 폴리우레탄-아크릴레이트 하이브리드 합성에 관한 연구가 이루어지고 있으며 본 연구에서는 여러 가지 조성의 아크릴 단량체[2-히드록시에틸메타크릴레이트(HEMA), 메틸메타크릴레이트(MMA)]로부터 2단계 유화중합법으로 합성하여 유화제의 조성 및 함량 등이 굴절률 및 광택도에 미치는 영향을 조사하였으며 최적의 폴리우레탄-아크릴레이트 공중합체를 얻어 가죽/직물/목재의 코팅 소재로 응용하기 위한 기반이 되는 기초연구를 수행하였다.

Experimental

1. 재 료

Polyol로서 poly(tetramethylene ether)glycol (PTMG2000,

[†]Corresponding author E-mail: yjson@kiflt.re.kr

Aldrich, Milwaukee, WI), polycaprolactone diol(PCD2000, Aldrich, Milwaukee, WI), isocyanate로 isophorone diisocyanate (IPDI, Aldrich, Milwaukee, WI), chain extender로써 1,4-butandiol(1,4-BD, Aldrich, Milwaukee, WI)를 사용하였다. 주 base monomer로 2-hydroxy ethyl methacrylate(HEMA, Aldrich, Milwaukee, WI), methyl methacrylate(MMA, Aldrich, Milwaukee, WI), 유화제로서 sodium dodecyl sulphate(SDS, Aldrich, Milwaukee, WI), lauryl(ethoxylate)3-S, tridecyl alcohol ethoxylate 5 mole(TDA-5, 동성화학), tridecyl alcohol ethoxylate 7 mole (TDA-7, 동성화학), 그리고 개시제로 ammonium persulfate (APS, SAMCHUN Co., Korea)를 사용하였다.

2. 합성

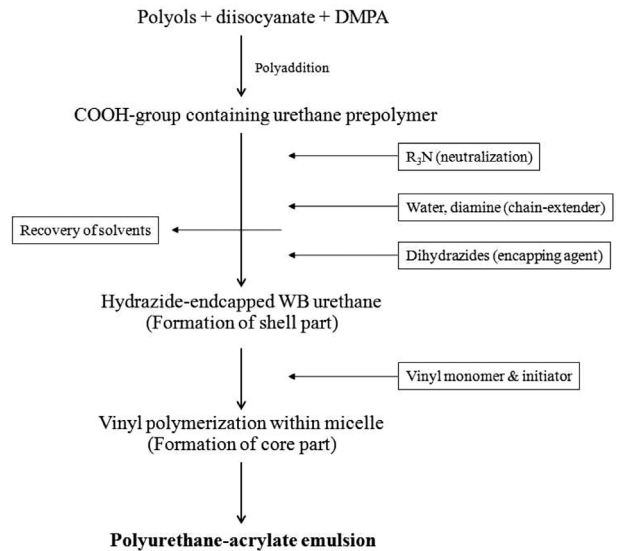
아크릴레이트 적용 top coating용 폴리우레탄은 질소가 충전된 반응기에 polyol, DMPA 및 NMP를 넣은 후, isocyanate를 30분~1시간 동안 적가한 후 NCO-prepolymer를 제조한다. 제조된 NCO-terminated prepolymer의 중화를 위해서 반응기의 온도를 50°C 이하로 냉각시킨 후 TEA로 중화하며 acrylate와 initiator를 적가하며 75~80°C에서 2~4시간 반응시킨다. 이후 chain extender를 60~65°C에서 1시간 동안 반응시켜 폴리우레탄-아크릴레이트 표면처리제를 최종적으로 합성하였다. Table 1, Scheme 1에서는 본 연구의 유화중합에서 사용한 단량체의 조성, 반응조건 및 반응 메커니즘을 나타냈었다.

3. 측정

폴리우레탄-아크릴레이트 하이브리드의 구조분석을 위하여 BOMEM사의 MB-104 spectrometer, AgCl cell을 사용하여 분석하였으며 점도측정은 Brookfield사의 점도계(Viscometer, LVT)를 이용하여 25°C에서 측정하였다. Refractive index는 Prism Coupler 2010/M (Metricon사, 미국)을 사용하여 굴절률

Table 1. Composition and Reaction Condition for Emulsion Polymerization of Polyurethane-acrylate Hybrid

Sample No.	PA-1	PA-2	PA-3	PA-4	PA-5	PA-6	
1 step (mol)	PTMG 2000		0.8				
	PCD 2000		0.2				
	DMPA		1.6				
	IPDI		3.5				
	TEA		1.6				
2 step (mol)	1,4-BD			1			
	HEMA	10%	15%	20%			
	MMA				10%	15%	20%
	Initiator				0.05%		
	H ₂ O						Solid content 20%



Scheme 1. Scheme of polyurethane-acrylate hybrid.

을 측정하였으며 광택도는 Micro-TRI-gloss(BYK)을 사용하여 광택도(60°)를 측정하였다.

Results and Discussion

1. IR spectrum

Figure 1에서는 refractive index 및 gloss가 가장 우수한 PA-6(refractive index : 1.375, gloss : 80)의 IR spectrum을 나타내었다.

2960, 2936, 2874 cm⁻¹에서 -CH₃, -CH₂- 피크를(CH antisym and sym stretching), 1737 cm⁻¹에서 acrylate의 C=O stretching 피크를 확인함으로써 polyurethane-acrylate copolymer임을 확인하였다. 또한 그림에서 보는 바와 같이 2200 cm⁻¹에서 NCO- 피크가 사라짐으로 보아 미반응 단량체가 없이 우레탄 결합이 완전히 이루어 졌음을 확인하였다.

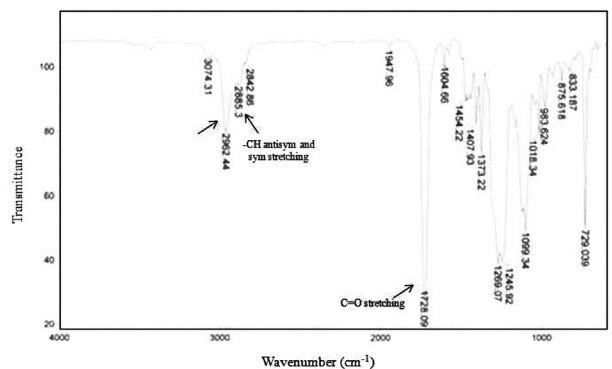


Figure 1. FT-IR spectrum of polyurethane-acrylate hybrid (PA-6).

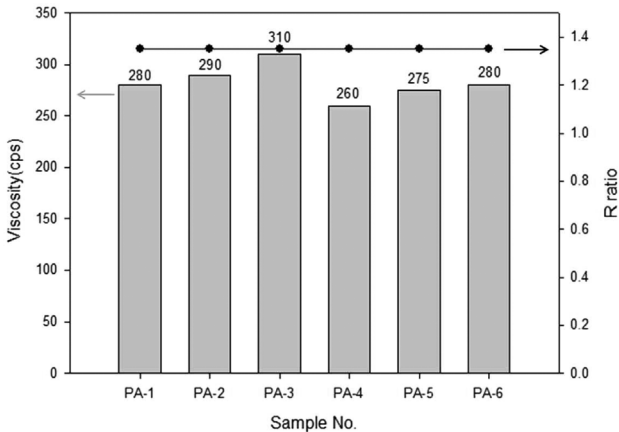


Figure 2. Ratios and viscosities (cps) of polyurethane-acrylate hybrid with different acrylate monomer.

2. 아크릴 단량체 종류 및 함량의 영향

예비 실험 결과, 반응을 2단계로 실시할 경우 반응 속도 조절이 용이하였으며 emulsion 안정성이 향상됨을 확인하였으므로 본 연구에서는 2단계 반응으로 실시하였다.

폴리우레탄-아크릴레이트 하이브리드 수지의 특징은 urethane 과 acrylate 각각의 장점이 시너지 효과를 나타내는 것으로 urethane과 acrylate의 반응 시 중합됨으로 인하여 분자량이 증가하여 기계적 물성의 증가 등 다양한 특징을 지니고 있다.

Figure 2는 아크릴모노머의 종류 및 함량에 따른 점도와 비율을 나타내었는데 각각의 수분산체를 점도계용 용기에 담고 spindle를 액상에 침지하여 진동을 가하며 10분 간격으로 30분 동안 점도변화를 측정하였으며 아크릴레이트의 함량이 높을수록 점도가 높아진 것을 확인할 수 있었다. 이는 친수성 관능기가 증가함에 따라 폴리우레탄-아크릴레이트 하이브리드의 비율이 증가하기 때문에 상대적으로 낮은 비율의 수분산체보다 점도가 상승한 것으로 여겨진다. 또한 일반적으로 고분자는 진동에 따른 점도의 증가 현상을 보이지만 수분산체는 다량의 물에 폴리우레탄-아크릴레이트 하이브리드가 분산되어 있기에 시간의 변화에 따른 점도의 변화는 보이지 않는 것으로 사료된다.¹⁰

Table 2는 각각의 시료들의 film 형상, 굴절률 및 광택을 나

타내었다. Acrylate monomer의 각각의 굴절률 특성으로 인해 HEMA(refractive index : 1.453)를 넣었을 경우에 가장 높은 굴절률을 보이는 것으로 확인되었으며 그 외 MMA를 투입했을 경우에는 거의 비슷함을 확인하였다. 또한 표면처리제를 사용함으로 인해 필름의 hardness도 고려해야 하므로 medium-hard 수준인 PA-6가 가장 적합한 표면처리제 임을 확인할 수 있었다. 필름의 hardness는 reference 필름(neat polyurethane-acrylate) 대비 딱딱한 정도로 평가하여 표기하였다.

3. Surfactant의 종류 및 함량의 영향

안정한 emulsion(latex)을 제조하기 위해서는 적당한 계면활성제의 종류와 함량은 필수적이다. 일반적으로 계면활성제는 비이온성, 음이온성, 양이온성 및 양쪽 이온성으로 나뉘며, 이중 음이온 계면활성제(anionic surfactants)는 sodium, potassium stearate, laurate, palmitate, sodium lauryl sulfate, dodecylbenzene sulfonate 등이 있으며 비이온 계면활성제(nonionic surfactants)는 poly (ethylene oxide), poly (vinyl alcohol), hydroxyethyl cellulose, nonylphenol ethoxylate (NP-10) 등으로 음이온 및 비이온성이 유화중합에 주로 사용되고 있다. 그러나 동결-용해(freeze-thaw) 및 전단(shear) 안전성을 향상시

Table 3. Composition and Reaction Condition for Emulsion Polymerization of Polyurethane-acrylate Hybrid

Sample No.	PA-7	PA-8	PA-9	PA-10
1 step (mol)	PTMG 2000		0.8	
	PCD 2000		0.2	
	DMPA		1.6	
	IPDI		3.5	
	TEA		1.6	
2 step (mol)	1,4-BD		1	
	MMA		20%	
	Initiator		0.05%	
	H ₂ O		Solid content 20%	
3 step	SDS	3%	3%	
	LA(EO)3-S			3% 3%
	TDA-5	5%		5%
	TDA-7		5%	5%

Table 2. The Refractive Indexes and Gloss Properties of Polyurethane-acrylate Hybrid with Different Acrylate Monomer

Sample No.	Appearance	Film characteristics	Hardness	Refractive index	Gloss
PA-1	White liquid	Nontacky, Translucent white	Medium	1.378	79
PA-2	White liquid	Nontacky, Translucent white	Medium	1.378	80
PA-3	White liquid	Nontacky, Translucent white	Medium	1.379	80
PA-4	White liquid	Nontacky, Translucent white	Medium	1.376	78
PA-5	White liquid	Nontacky, Translucent white	Medium-hard	1.376	80
PA-6	White liquid	Nontacky, Translucent white	Medium-hard	1.377	80

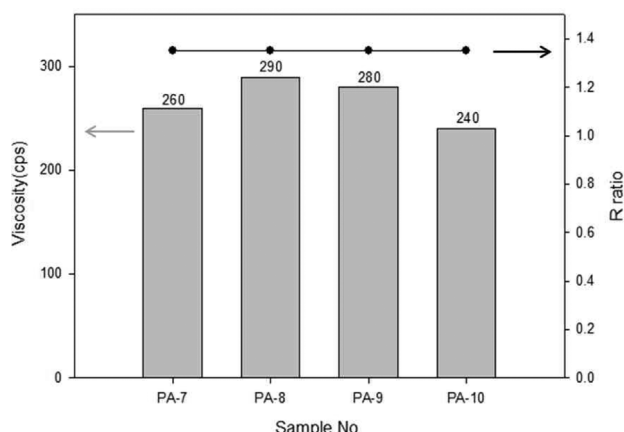


Figure 3. Ratios and viscosities (cps) of polyurethane-acrylate hybrid with different surfactants.

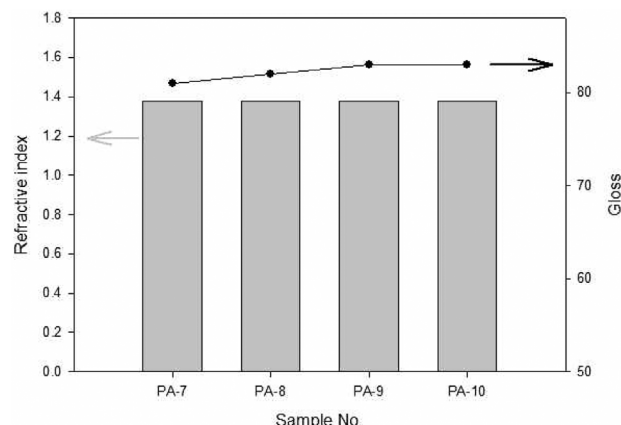


Figure 4. Refractive indexes and glosses of polyurethane-acrylate hybrid with different surfactants.

Table 4. The Refractive Indexes and Gloss Properties of Polyurethane-acrylate Hybrid with Different Surfactants

Sample No.	Appearance	Film characteristics	Hardness	Refractive index	Gloss
PA-7	White liquid	Nontacky, Translucent white	Medium-hard	1.379	81
PA-8	White liquid	Nontacky, Translucent white	Medium-hard	1.379	82
PA-9	White liquid	Nontacky, Translucent white	Medium-hard	1.379	83
PA-10	White liquid	Nontacky, Translucent white	Medium-hard	1.380	83

키기 위하여 혹은 입자 크기 및 크기 분포를 조절하기 위하여 음이온 계면활성제와 비이온 계면활성제를 혼합하여 사용하는 경우가 많은 데 이는 비이온성 계면활성제가 음이온 계면활성제보다 유화효과가 떨어지며 입자의 크기 조절이 용이하지 않기 때문이다.

따라서 본 연구에서도 Table 3에 나타나 있는 것처럼 음이온 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate (SDS), lauryl(Ethoxylate)3-S(LA(EO)3-S)와 비이온 계면활성제인 tridecyl alcohol ethoxylate 5 mole(TDA-5), tridecyl alcohol ethoxylate 7 mole(TDA-7)을 일정한 비율로 혼합하여 안정한 emulsion을 얻어 고굴절, 고풍택을 지니는 비율을 조사하였다.

Figures 3, Figure 4 및 Table 4에서는 유화제의 종류 및 함량에 따른 점도변화와 굴절률 및 광택을 나타내었다. 음이온 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate (SDS)와 비이온계면활성제인 ridecyl alcohol ethoxylate 7 mole(TDA-7)을 각각 3%, 5% 적용 시 굴절률 1.380, 광택 83으로 가장 높게 확인되었다.

이는 비극성 고분자 표면을 가장 용이하게 형성시킨다는 것을 나타내며 본 연구에서 얻은 단량체의 고분자로의 전환율 즉 중합수율은 97~98 wt%로서 상당히 높게 나타났으며 이러한 결과는 높은 중합수율을 얻기 위하여 여러 예비실험에서 얻은 결과 중에서 선택한 좋은 중합조건(중합 단계, 중합시간, 중합온도)을 본 실험에 적용한 결과이다.

Conclusion

본 연구에서는 신발용 폴리우레탄-아크릴레이트 하이브리드 표면처리제 합성을 위해 아크릴 단량체의 종류, 유화제의 종류 및 함량을 변화시켰고 이들의 점도, 굴절률, 광택, hardness를 확인하였다. 단량체의 중합수율은 97~98 wt%로 상당히 높게 나타났으며 아크릴 단량체 중 MMA 20% 적용 시 가장 우수하였으며 계면활성제인 sodium dodecyl sulfate (SDS)와 tridecyl alcohol ethoxylate 7 mole(TDA-7)을 각각 3%, 5% 적용 시 가장 우수한 유화중합이 이루어짐을 확인하였다. Hardness는 reference 필름 대비 medium-hard 수준이며, 굴절률은 1.380, 광택은 83으로 우수한 물성을 지닌 표면처리제로서 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

References

1. T. O. Ahn, "Macromolecular Chemistry", Munundang (1994).
2. J. M. Kim, "Macromolecular Chemistry", Dongmyungsa (1996).
3. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", chap. 2, Hanser Publisher, New York (1993).
4. I. W. Cheong, J. K. Lee, and J. H. Kim, "Synthesis and Char-

- acterization of Poly(urethane-ethyl acrylate) Hybrid Emulsion”, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 86 (2005).
5. C. R. Hegedus and K. A. Kloiber, “Aqueous acrylic-polyurethane hybrid dispersions and their use in industrial coatings”, *Surf. Coat. Technol.*, **68**, 39 (1996).
 6. Y. H. Jan, Y. T. Hwang, C. Y. Shih, and H. C. Li, “Microphase Structure and Mechanical Properties of the Acrylic-PU Aqueous dispersions, Effects of Acrylate Polymerization Processes”, 22nd Waterborne, High-Solids and Powder Coatings Symp., New Orleans (1995).
 7. D. Kukanja, J. Golob, A. Zupancic-Valant, and M. Krajnc, “The Structure and Properties of Acrylic-Polyurethane Hybrid Emulsions and Comparison with Physical Blends”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 67 (2000).
 8. M. Hirose, J. Zhou, and N. Katsutoshi, “The structure and properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions”, *Prog. Org. Coat.*, **38**, 27 (2000).
 9. Loewigkeit. Peter, Van Dyk. Kenneth A, “Aqueous polyurethane-polyolefin compositions”, U. S. Patent 4,644,030 (1987).
 10. S. Ramesh and G. Radakrishna, “Polyurethane anionomers using phenolphthaleins 1. Synthesis and characterization”, *Polym. Sci.*, **1**, 418 (1994).