

## PU/PMMA Hybrids의 물성에 대한 이온성기와 MMA함량의 영향

정 창 남 · 조 항 규\* · 노 시 태\*

순천대학교 공과대학 고분자공학과, \*한양대학교 공학대학 화학공학과  
(1996년 10월 23일 접수, 1997년 7월 7일 채택)

### The Effect of Ionic Group and MMA Contents on the Physical Properties of PU/PMMA Hybrids

Chang Nam Jeong, Hang Kyu Cho\*, and Si Tae Noh\*

Dept. of Polym. Eng., Suncheon Univ., Suncheon 540-742, Korea

\*Dept. of Chem. Eng., College of Eng. & Sci., Hanyang Univ., Ansan 425-792, Korea

(Received October 23, 1996, Accepted July 7, 1997)

**요 약 :** 두 종류의 폴리올(PTMG, PBEAG), 이온성쇄연장제(DMPA),  $H_{12}$ -MDI 및 EDA를 이용하여 폴리우레탄 수분산체(PUD)를 합성하였다. PU/PMMA hybrid는 PUD를 MMA 단량체로 팽윤 시킨 후 라디칼중합으로 제조하였다. 이온기에 따른 PUD의 입자 크기 및 필름 물성을 검토하였으며, MMA 함량에 따른 hybrid의 기계적, 열적 성질을 검토하였다. PUD내 dimethylol propionic acid(DMPA)의 함량을 2, 4, 6, 8, 10wt%까지 증가시켰을 때 유화 입경이 감소하였으며, 또한 에테르형 폴리올보다 에스터형 폴리올을 사용한 PUD의 유화 입경이 작았다. 필름 물성에 있어 이온기의 함량이 증가함에 따라 상분리도가 증가하는 것을 열적, 기계적 분석을 통해서 확인할 수 있었다. PU/PMMA hybrids에서 MMA의 함량이 증가함에도 PUD의 팽윤에 의한 유화 입경의 증가는 크지 않았다. PU의 에스터형은 DMPA의 함량이 6wt%까지, 에테르형 폴리올을 썼을 경우 DMPA 함량이 4wt%까지 기계적 강도가 MMA 단량체의 함량이 증가함에 따라 높아졌고, DSC분석에서  $T_g$ 는 상승하고 완만해지는 것을 확인하여 hybrid가 분자 수준의 혼합이 이루어지고 있음을 알 수 있었다.

**Abstract :** UDs were synthesized from two different polyols(PTMG, PBEAG), ionic chain extender(DMPA), EDA with  $H_{12}$ -MDI. PU/PMMA hybrids were prepared with free radical polymerization of MMA monomer in MMA-swelled PUD. PUD particle size and film properties were investigated with ionic content and polyol type. Mechanical and thermal properties of PU/PMMA hybrid film were studied in terms of PU's ionic content and the variation of PU/PMMA compositions. As DMPA content increased from 2wt% to 10wt% in PUD, particle size of PUD decreased. PUD's particle size with ester type polyol was found to be smaller than ether type polyol used. Phase separation between hard segment(HS) and soft segment(SS) with ionic contents in PU was shown by the thermal, mechanical property measurement. Although the composition of MMA was changed from 0 to 40 wt% in PU/PMMA hybrid, the particle size of the hybrid did not increase. Using the ester type polyol, tensile strength of hybrid was found to increase by 2wt% - 6wt% DMPA content, but at higher content the strength of hybrid decreased. Moreover with the ether type polyol, tensile strength of hybrid was observed to increase by 2wt% - 4wt% DMPA content, while decreasing at higher content. PU and PMMA polymer molecule being mixed in molecular level was confirmed from the pattern of  $T_g$  in DSC thermogram.

## 1. 서 론

각 폴리머들의 단점을 보완하고 장점을 이용하기 위해서 폴리머간의 블렌드가 광범위하게 시도되고 있다. 따라서 수계 수지들도 각각의 우수한 물성을 도입하기 위해서 화학적인 결합을 유도하는 방법과 함께, 물리적인 혼화성으로 증가시키려는 방법들을 통하여 각각의 수지들의 혼합이 널리 이루어지고 있

다[1].

수계 수지 중 폴리우레탄 수분산체(PUD)는 일반적으로 주쇄내에 이온기를 도입함으로써 안정한 분산체를 얻을 수 있으며, PUD로 형성시킨 필름 도막은 유용성 PU에서와 같이 하드 세그먼트(HS)/소프트 세그먼트(SS)의 상분리 현상으로 인한 다양한 모폴로지가 물성을 제어한다는 연구들이 많이 발표되어 왔다[2-5]. 폴리우레탄은 주쇄의 화학적 구조에 따라 다양

한 물성을 유도할 수 있다. 즉, 유연성과 강인성 뿐만 아니라 내화학성, 내용매성, 내마모성과 같은 물성도 비교적 용이하게 제어할 수 있다. 그러나 우수한 물성을 발현할 수 있는 우레탄 수지의 원료는 대부분 가격이 고가이어서 제조 비용이 높다는 데 단점이 있다.

반면 아크릴계 수지는 1950년대 이후, 내외장 건축용 코팅에 있어서 바인더로 광범위하게 사용되어 왔다. 특히, 수용성 라텍스로 합성할 경우 고분자량의 아크릴 수지가 점도의 영향에 구애 받지 않을 수 있어서 코팅분야에서 그 응용력이 매우 풍부한 것으로 알려져 있다[6-8]. 더욱이 분자구조와 물성간의 관계를 정확히 예측이 비교적 용이하며, 상대적으로 가격이 저렴하다는 장점이 있으나[9], 산업적인 수요가 늘어나면서 그 응용의 확대에 있어서 고기능성 유용성 코팅제에 비해서 상대적으로 내약품성이나 기계적 성질이 떨어져 제약을 받고 있다.

아크릴 에멀전과 PUD간의 물리적 수계 혼합체의 시도가 아크릴 에멀전의 저점함과 폴리우레탄의 우수한 물성의 장점을 적절히 이용하고자 하는 목적으로 최근 활발히 진행되고 있다. 그러나 단순 물리적인 블렌드의 경우, rule of mixture(혼합 법칙)에 따라 예상되는 물성들이 잘 발현되지 않는 경우가 많다. 이러한 결과는 아크릴 폴리머와 PU간의 상분리에 의한 불균일성 때문일 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[10].

아크릴 에멀전과 폴리우레탄 수분산체간의 물리적인 혼합의 또 다른 시도는 아크릴 주쇄와 PU 주쇄의 조밀한 엉킴(entanglement)이 이루어진 입자의 분산을 유도하는 것이다[11]. 이것은 미리 섞여 있는 단량체를 in situ polymerization에 의해서 얻어질 수 있으며, 이때 형성되는 두 중합체의 혼합물은 hybrid 입자를 형성하며, 이러한 hybrid 입자는 두 폴리머간의 중합 메카니즘이 다르므로 용이하게 제조할 수 있다. 즉, 폴리우레탄은 중부가중합에 의하여 형성되며, 아크릴 폴리머는 부가중합에 의해서 중합이 이루어진다. 따라서 아크릴 주쇄와 폴리우레탄 주쇄간의 일차 결합에 의한 직접적인 결합이 있는 공중합이 이루어지는 것이 아니라, 아크릴 주쇄와 PU 주쇄간의 혼합이 분자수준에서 수많은 분자간 엉킴과 이차 분자간 결합력(수소 결합, 반데르-발스결합 등)이 이루어지게 되어 단순 블렌드보다 물성 향상을 유도할 수 있을 것으로 예상할 수 있다.

본 연구는 아크릴 폴리머와 PU간의 분자 수준에서 혼합이 이루어진 에멀전 입자를 형성하기 위하여 PUD를 제조한 후 아크릴 단량체를 투입하여 hybrid 중합을 하였다. 그리고 필름 캐스팅 후, PUD의 이온기 함량과 MMA 단량체 함량에 따른 PU/PMMA hybrid의 유화 거동, 캐스팅 필름의 기계적, 열적 분석을 통하여 두 폴리머간의 상용성에 대해서 고찰하여 보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 시 약

PU 중합 시 폴리올로 에스터형인 poly(butylene/ethylene adipate) glycol [PBEAG, 중량평균분자량( $\overline{M}_w$ ) = 2,000 g/mol]

을, 에테르형은 poly(oxytetramethylene) glycol [PTMG,  $\overline{M}_w$  = 2,000 g/mol]을 각각 1 mmHg, 70 °C에서 약 6시간 동안 탈포하여 잔류 수분을 제거하고 질소 분위기 하에서 보관 후 사용하였으며, 디이소시아네이트는 4, 4-dicyclohexylmethane diisocyanate [ $H_{12}$ -MDI, Aldrich Co., 1급 시약]을 추가 정제없이 사용하였다. 이온기 도입을 위한 dimethylol propionic acid [DMPA, Aldrich Co., 1급 시약]도 추가 정제 없이 사용하였으며, 중화제로는 triethylamine[TEA, Junsei Chemical Co., Ltd., 1급시약]과쇄연장제로 ethylene diamine[EDA, Junsei Chemical Co., Ltd., 1급시약], 공용매로 사용된 N-methylpyrrolidone [NMP, Junsei Chemical Co., Ltd., 1급시약]은 4 Å-분자체로 1주일 이상 탈수한 후 사용하였다. 폴리우레탄 중합 시 사용된 dibutyltin dilaurate[DBTDL, 공업용] 촉매는 추가 정제 없이 사용하였다. PU/PMMA hybrid의 제조에 사용된 아크릴 단량체로 methyl methacrylate[MMA, Junsei Chemical Co., Ltd., 1급시약]을, 개시제는 수용성 개시제인 potassium persulfate[KPS, 공업용]를 일반 정제법에 따라 정제한 후 사용하였다. 폴리우레탄 분산과 hybrid 중합 시 사용된 물은 distilled deionized water[DDI water]로 용존되어 있는 산소를 제거하기 위해서 3시간 동안 50 ml/min으로 질소를 유입한 후 사용하였다.

### 2.2. 폴리우레탄 수분산체(PUD)의 제조

PUD는 prepolymer mixing process로 제조하였다[3-5]. 1,000 ml 4구 반응기에 환류냉각기와 분액깔대기 및 교반기를 장착하고 질소 분위기를 만든 후, 계산된 양의 폴리올과 DMPA 및 총 투입할 NMP양의 10 wt%의 NMP를 넣고 균일하게 혼합하였다. 반응물이 맑게 잘 섞이면  $H_{12}$ -MDI와 촉매인 DBTDL을 넣고 60 °C에서 30 rpm으로 3시간 반응시켜서 NCO-프리폴리머(NCO-PP)를 합성한 후, 온도를 50 °C로 낮추고, 계산된 양의 TEA를 NMP에 녹여 반응기에 투입하여 1시간 동안 반응시켜 이온화 된 NCO-PP를 얻었다. 이렇게 이온화 된 NCO-PP를 약 300 rpm으로 교반하면서 분액깔대기로 물을 일정한 속도로 반응기에 투입하여 NCO-프리폴리머 분산체(NCO-PPD)를 얻으며, 계산된 양의 EDA를 잔여 DDI water에 녹여 반응기에 투입하고 3시간 동안 반응시켜 최종쇄연장된 폴리우레탄 분산체(PUD)를 제조하였다. 이때 고형분의 함량은 30 wt%로 하였다.

Table 1과 같이 모든 PUD는 프리폴리머의 합성 시 디이소시아네이트기(NCO)와 수산기(OH)의 몰비율을 1.5:1로 고정하였으며, 이온기의 함량을 달리하기 위하여 프리폴리머의 중량에 대해서 DMPA의 양을 2, 4, 6, 8, 10%까지 변화시켰고, 과량의 디이소시아네이트기의 몰수만큼의 EDA를 넣었다.

### 2.3. PU/PMMA Hybrids의 제조

500 ml, 4구 반응기에 계산된 양의 PUD를 넣은 후, 30분 동안 질소 분위기 하에서 산소를 제거하였다. 계산된 양의 MMA를 투입하여 MMA로 팽윤된 PUD를 형성하며, 반응온도와 투입되는 질소의 양이 일정해지면, 교반속도를 300 rpm으로 고정하고 KPS를 물에 용해하여 반응기에 투입한 후, 6시간 반응시켜 최종적으로 고형분 함량이 30 wt%인 PU/PMMA

Table 1. Recipe for the Preparation of Polyurethane Dispersions

Sample Name	[Diol]			H <sub>12</sub> -MDI (mol)	TEA (mol)	EDA (mol)	WATER (g)	NMP (g)
	PTMG (mol)	PBEAG (mol)	DMPA (mol)					
PMD-2	0.077	—	0.03	0.160	0.036	0.048	410	56
PMD-4	0.072	—	0.06	0.198	0.072	0.065	"	"
PMD-6	0.067	—	0.09	0.235	0.108	0.078	"	"
PMD-8	0.062	—	0.12	0.273	0.144	0.09	"	"
PMD-10	0.057	—	0.15	0.310	0.18	0.10	"	"
PBD-2	—	0.077	0.03	0.160	0.036	0.048	"	"
PBD-4	—	0.072	0.06	0.198	0.072	0.065	"	"
PBD-6	—	0.067	0.09	0.235	0.108	0.078	"	"
PBD-8	—	0.062	0.12	0.273	0.144	0.09	"	"
PBD-10	—	0.057	0.15	0.310	0.18	0.10	"	"

hybrid를 제조하였다.

PU/PMMA의 조성변화는 PU/PMMA hybrid를 필름 캐스팅으로 얻어진 필름 도막이 형성되는 범위에서 MMA투입량의 최대치인 PU:PMMA가 60:40까지 하였다.

2.4. 측정 및 분석

PUD와 PU/PMMA hybrid의 유화입경은 dynamic light scattering(DLS, Ostuka Electronics Co., LPA-300/310)으로 에멀전 상태의 입자의 크기와 분포를 측정하였다. 분자량과 분자량 분포는 gel permeation chromatography(GPC, Shimadzu LC-6A)를 이용하여 측정하였다. Polystyrene을 표준물질로 하고 이동상은 tetrahydrofuran(THF, Mallinckrodt Co., Chrom., HPLC grade)으로 하였으며, 이때 칼럼의 온도는 40℃로 하였다. 유리전이온도(T<sub>g</sub>)와 용점(T<sub>m</sub>)은 differential scanning calorimeter(DSC, Shimadzu DSC-50)를 이용하였으며, 분석 전 열이력을 제거하기 위하여 시료를 120℃에서 annealing하고 quenching한 후, -100℃~300℃의 온도범위에서 승온속도 10℃/min으로 질소분위기 하에서 측정하였고, 열중량 분석에서는 thermogravimetric analyzer(TGA, Shimadzu TGA-50)로 30℃~600℃의 온도범위에서 승온속도 20℃/min으로 질소분위기하에서 5% 중량 감소가 되었을 때의 온도를 측정하였다. 기계적 물성은 universal testing machine(UTM, Instron Co., Model M-130)을 이용하였으며, gauge length는 20 mm, cross-head speed는 50 mm/min으로 하고, 시료의 두께는 0.2 mm 0.02 mm이고, 폭은 3 mm로 하였다.

PU/PMMA hybrid의 중합 전환율은 반응시간에 따른 반응물의 고형분 함량을 측정하여 계산하였다. 반응물의 고형분 함량은 채취한 반응물을 메탄올에 침전시킨 후 100℃ 오븐에서 충분히 건조시켜 구하였으며, 다음 식에 의해 중합 전환율로 환산하였다.

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

여기에서,

W<sub>i</sub> = 채취된 시료무게(g)

W<sub>d</sub> = 건조후 시료무게(g)

TSC(Total Solid Content) = 100% conversion시의 이론적인 고형분 함량(분율)(%)

3. 결과 및 고찰

3.1. 유화입경

Fig. 1은 PUD제조시 폴리올을 각각 에스테르형과 에테르형으로 사용하였을 때, 이온기 함량에 따른 유화 입경의 변화를 나타낸 것이다. 폴리올의 반복단위구조에 상관없이 이온기의 함량이 증가됨에 따라 유화입경이 감소하는 경향을 볼 수 있다[12]. 특히 DMPA의 함량이 2wt%에서 6wt%까지는 급격히 유화입경의 감소가 나타났으나, 6wt%에서 10wt%까지는 감소의 폭이 크지 않음을 알 수 있었다. PUD 내의 폴리올 구조차이에 대해서는 에테르형 폴리올을 사용하였을 경우, 에스테르형 폴리올을 사용했을 경우보다 이온기 함량이 2wt%에서 6wt%범위에서는 유화입경이 뚜렷이 큰 것을 알 수 있다. 이는 프리폴리머내에 도입되는 이온기의 양이 적을 때는 폴리올 구조가 유화입경에 대한 영향력이 상대적으로 커질 것으로 생각할 수 있다. PTMG의 oxytetramethylene구조는 PBEAG의 buthylene/ethylene adipate구조보다 소수성이다. 따라서 물의 투입에 따른 프리폴리머의 분산체로 상전이시 같은 이온기 함량을 갖을 때 에테르형 폴리올을 사용하였을 경우가 상대적으로 소수성을 나타내기 때문에 큰 유화입경을 보이는 것으로 생각할 수 있다[5].

Fig. 2와 Fig. 3는 이온기 함량을 달리하여 유화입경이 다른 PUD와 MMA의 조성을 달리하였을 경우 제조된 PU/PMMA hybrid의 유화입경을 나타낸 것이다. PU/PMMA의 조성을 0/100에서 60/40까지 변화시켰을 때 전체적으로 PU/PMMA

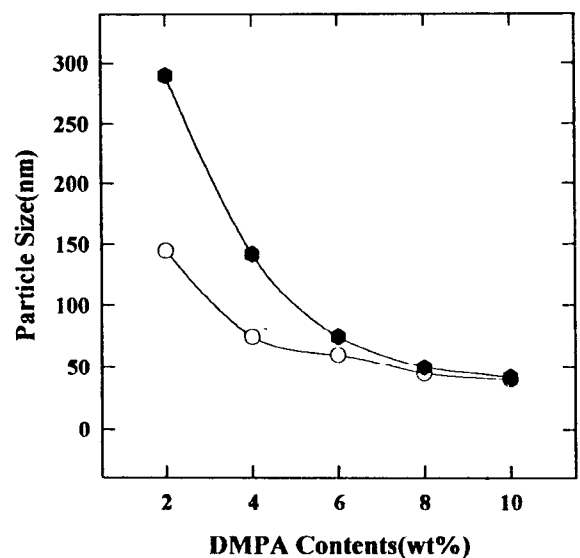


Fig. 1. The particle size change with different polyols.

● : Polyether type PUD ○ : Polyester type PUD

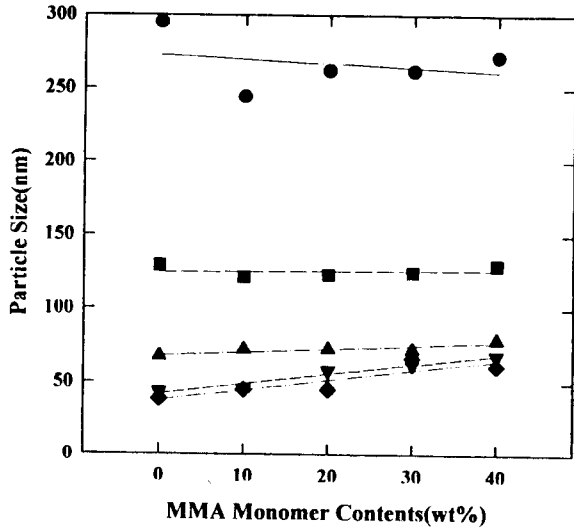


Fig. 2. The particle size of polyether type PU/PMMA hybrid with different DMPA contents.

● : DMPA 2 wt%   ■ : 4 wt%   ▲ : 6 wt%  
▼ : 8 wt%   ◆ : 10 wt%

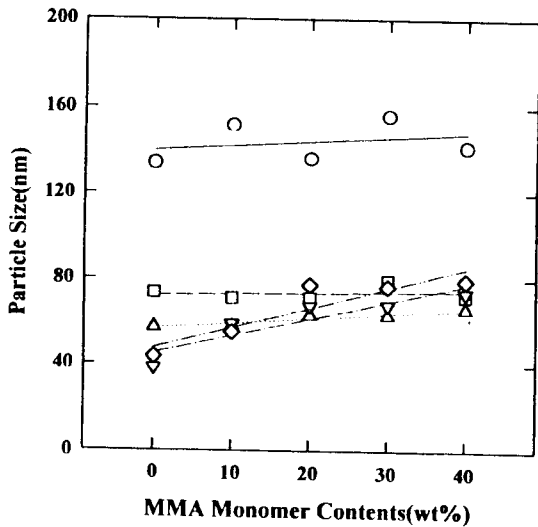


Fig. 3. The particle size of polyester type PU/PMMA hybrid with different DMPA contents.

○ : DMPA 2 wt%   □ : 4 wt%   △ : 6 wt%  
▽ : 8 wt%   ◇ : 10 wt%

hybrid의 유화입경은 크게 증가하지 않았다. 또한 입자의 분포에 있어서도 uni-modal하게 형성되고 있는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 PUD에서 MMA의 중합은 단독으로 이루어지는 것이 아니며, PUD입자의 제한을 받고 있는 것으로 여겨진다. PU/PMMA hybrid의 유화입경이 PUD의 유화입경에 크게 의존하게 되는 것은 다음과 같이 설명할 수 있다. 수계에서 PUD와 같은 유기상이 존재하는 경우, 투입되는 MMA는 일정 함량 이상 그 PUD입자 내부로 확산해 들어가게 된다. 그러나 이미 형성되어 있는 PUD입자는 MMA의 투입으로 팽윤된다 할지라도 유화입경은 크게 증가하지 않는다. 따라서 이렇게 PUD

입자를 팽윤시킨 상태로 PUD 입자내부에서 자유라디칼 반응에 의해서 MMA중합체가 형성되게 된다. 폴리올의 구조에 따라서 Fig. 2와 Fig. 3에서 볼 수 있듯이, PUD 입경이 80 nm 이상인 경우에는 MMA 조성에 따른 팽윤효과가 그리 크게 작용하지 못하는 반면에 PUD의 유화입경이 70 nm이하일 경우에는 MMA의 조성에 따른 팽윤 효과가 PU/PMMA hybrid의 유화입경에 미치는 영향이 상대적으로 커지기 때문에 그 증가폭이 크게 나타나는 것으로 생각된다. 특히 Fig. 3과 같이 에스테르 폴리올을 사용한 경우 DMPA의 함량이 8, 10 wt%에서 유화입경이 MMA의 함량이 증가함에 따라서 급격히 커지는 것을 볼 수 있었다.

3.2. 전환율

Fig. 4는 PUD와 MMA와의 hybrid의 형성시 이온기의 함량이 MMA의 전환율에 미치는 영향을 정량적으로 검토한 것이다. 여기에서는 이온 함량이 다른 PUD들과 MMA 단량체와의 함량을 60 대 40으로 고정한 후 hybrid 중합시 MMA의 중합 전환율을 구한 것이다. DMPA 2 wt%일 때 중합 시작 10분 후에 80%까지 올라가며, 10분에서 60분 사이에 완만히 중합반응 진행되어 60분 이후에 약 88%의 전환율을 보였다. 반면 DMPA의 함량이 4 wt%이상일 경우 중합초기 93%이상까지 오르고 60분 이후로 95%의 전환율을 나타냈다. 또한 DMPA의 함량이 4, 6, 및 10 wt%에서 중합 전환율은 거의 같게 나타났다.

3.3. 기계적 성질

Fig. 5와 Fig. 6은 이온 함량을 달리하여 중합한 PUD들과 MMA 단량체와의 조성을 달린 hybrid를 제조하여 필름을 캐스팅하여 그것의 기계적 물성을 측정하여 나타낸 것이다.

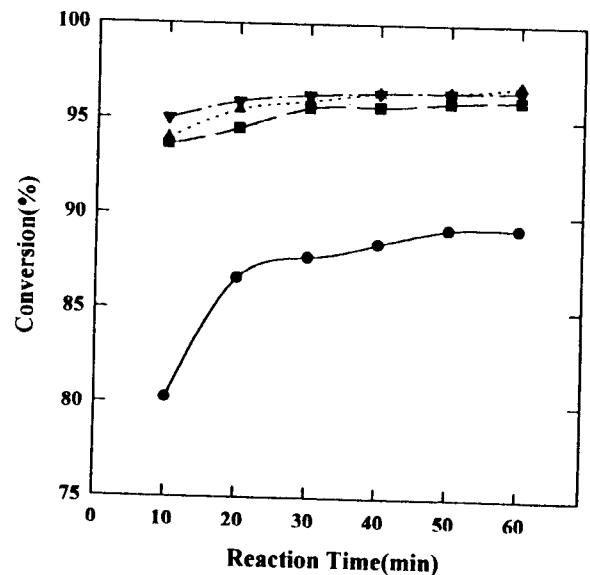


Fig. 4. The conversion of PU/PMMA hybrids with the PUD ionic contents.

● : DMPA 2 wt%   ■ : 4 wt%   ▲ : 6 wt%  
▼ : 10 wt%

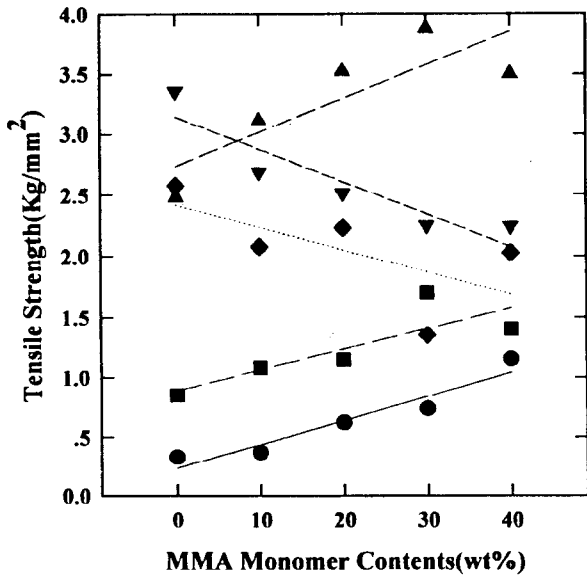


Fig. 5. Tensile strength of polyester type PU/PMMA hybrids with the MMA contents.  
 ● : DMPA 2 wt% ■ : 4 wt% ▲ : 6 wt%  
 ▼ : 8 wt% ◆ : 10 wt%

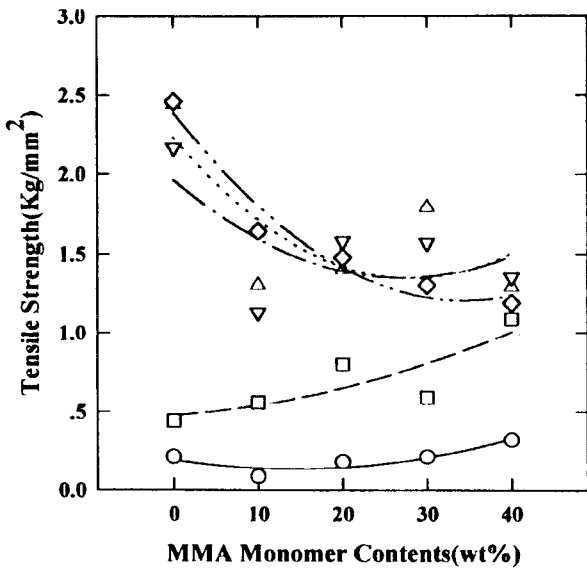


Fig. 6. Tensile strength of polyether type PU/PMMA hybrids with the MMA contents.  
 ○ : DMPA 2 wt% □ : 4 wt% △ : 6 wt%  
 ▽ : 8 wt% ◇ : 10 wt%

Fig. 5는 폴리올을 에스터형 폴리올을 사용한 경우의 인장강도를 나타낸 것이다. 에스터형 hybrid에서 PU의 DMPA의 함량이 2, 4, 6 wt%일 때는 MMA 단량체 양이 증가함에 따라서 인장강도가 단조 증가하는 결과를 얻었다. 이것은 상대적으로 고무 물성을 갖는 PU에 취성을 나타내는 PMMA의 함량의 증가로 인한 hybrid의 물성이 전체적으로 강인해지므로 인장강도가 증가하는 것으로 해석할 수 있다. Hegedus 등[13]에 따르

면 PUD와 PMMA 분산체의 단순 블렌드의 필름의 기계적 물성은 PMMA 분산체의 함량이 증가함에 도 오히려 강도의 보강 효과보다 저하가 일어나는 경우가 많이 발생하는 것으로 보고 하였다. 따라서 hybrid내의 MMA의 함량증가에 따른 기계적 강도의 증가는 hybrid내의 PU와 PMMA간의 혼합이 기존의 단순 블렌드보다는 훨씬 잘 이루어진 것으로 여겨진다. 또한 PU의 DMPA의 함량이 6 wt%이고 MMA 단량체의 양이 30 wt%일 때에 가장 강도가 가장 높게 증가함을 확인할 수 있었다. 반면에 DMPA의 함량이 8, 10 wt%일 때는 MMA 단량체의 함량이 증가함에 따라서 인장 강도가 감소하는 경향을 보였는데, 이것은 DMPA함량이 8, 10 wt%인 PU는 HS의 함량이 증가함에 따라서 coulombic force가 증가하여 자체 물성이 강인해진다. 그러나 PMMA와 hybrid되면서 PU의 HS의 수소결합 또는 coulombic force를 감소시켜 오히려 강도의 감소가 있게 된다. Fig. 6은 폴리올을 에테르형 폴리올을 사용한 경우로 DMPA 함량이 2, 4 wt%에서 MMA 단량체의 함량이 증가함에 따라서 인장 강도는 증가하며, DMPA 함량이 6, 8, 10 wt%에서는 감소하는 경향을 보인다. 이것은 폴리올이 에스터형일 때와 같은 원인에 기인한다고 생각할 수 있으며, 폴리올의 구조에 따라서 에스터형 폴리올을 사용한 경우가 에테르형 폴리올을 사용한 경우보다 강도의 증가율이 현저히 컸다. DMPA의 함량이 에스터형 폴리올을 사용한 경우가 6 wt%까지는 강도가 증가하는 반면에 에테르형 폴리올을 사용한 경우는 4 wt%까지 증가하는 것으로 보았을 때 에스터기가 에테르기보다 PMMA와의 상용성이 있어 유리하기 때문이라고 생각이 된다.

Fig. 7과 Fig. 8은 PU내 DMPA 함량이 6 wt%, 8 wt%일 때 응력-변형곡선을 나타낸 것이다. Fig. 7에서와 같이 에스터계 hybrid에서 DMPA 6 wt%이고 PU/PMMA의 조성에서 PMMA의 조성이 증가함에 따라 초기탄성을 및 인장강도가 현저히 증가하여 PMMA의 도입에 따른 보강효과가 현저히 나타나는 반면, Fig. 8에서 DMPA 8 wt%인 경우는 초기탄성은 증가하는 경향이 나타나나, 인장강도는 증가를 나타내지 않았다.

3.4. 열적 성질

Fig. 9와 Fig. 10은 PU의 DMPA 함량이 각각 2 wt%와 6 wt%인 PUD와 MMA 단량체와의 조성비를 변화시켰을 때 DSC thermogram들을 나타낸 것이다. Fig. 9에서 보듯이, DMPA의 함량이 2 wt%인 PU 단독의 DSC thermogram에서는 소프트 세그먼트의 T<sub>g</sub>가 -83°C로 나타났으며, MMA 단량체의 함량이 20 wt%일 때가 -77.2°C, 40 wt%일 때가 -72°C로 PU의 T<sub>g</sub>가 현저히 상승하고 있는데, 이는 소프트 세그먼트인 폴리올의 유연성이 PMMA의 분자쇄에 의해서 제한을 받음에 따라 나타나는 결과로 생각할 수 있다[14]. 특히 일정한 분자량 이상이 되는 PMMA의 T<sub>g</sub>는 약 105°C이지만 PU/PMMA hybrid에서는 PMMA의 T<sub>g</sub>는 잘 관찰되지 않았다. 더욱이, Cuve 등[15]에서 PU와 PMMA간의 단순 블렌드의 DSC 분석 시 PU의 T<sub>g</sub> 및 PMMA의 T<sub>g</sub>가 단독으로 DSC 분석했을 때의 각각의 T<sub>g</sub>와 일치하는 것으로 보고된 예가 많이 있다. 따라서 본 연구에서 PMMA의 T<sub>g</sub>가 나타나지 않은 것으로 보아 PU/PMMA간의 각 분자의 혼합 시 단순 블렌드에 비해서 혼합이 잘 이루어지고 있는 것을 확인할 수 있었다. Fig. 9과 같

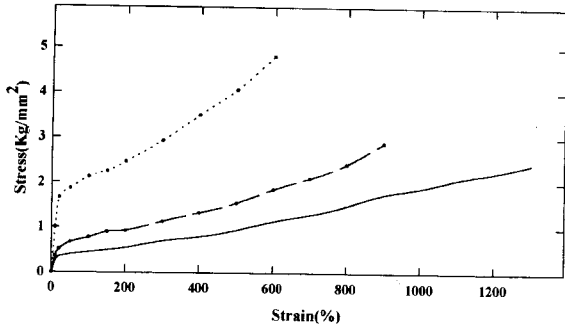


Fig. 7. Stress-strain curve of polyester type PU/PMMA hybrid with the MMA contents at 6 wt% of DMPA. --- : MMA 0 wt% —●— : MMA 20 wt% ...○... : MMA 40 wt%

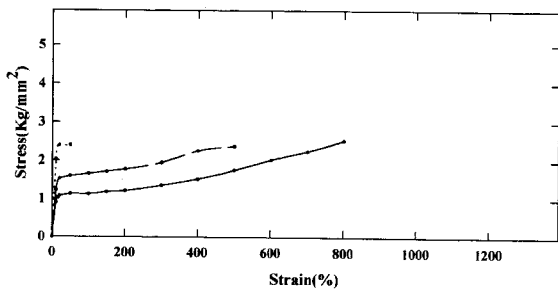


Fig. 8. Stress-strain curve of polyester type PU/PMMA hybrid with the MMA contents at 8 wt% of DMPA. --- : MMA 0 wt% —●— : MMA 20 wt% ...○... : MMA 40 wt%

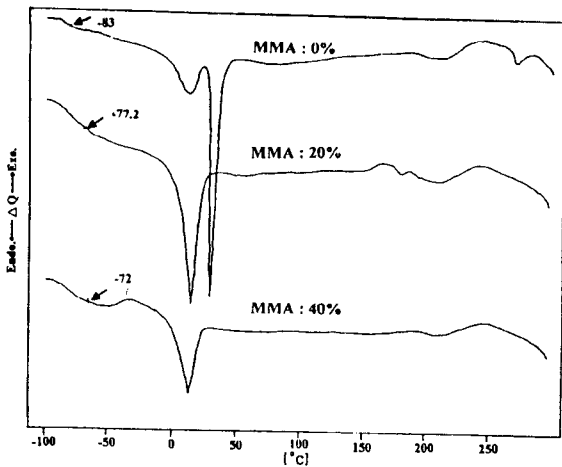


Fig. 9. DSC thermograms of polyether type PU/PMMA hybrid with the MMA contents at 2 wt% of DMPA.

이 PU의 DMPA의 함량이 6 wt%인 경우에도 마찬가지로 MMA 단량체의 함량이 증가함에 따라서  $T_g$ 의 상승을 보였다. Fig. 10은 같은 DMPA의 양이면서 폴리올이 에스터형인 경우의 DSC thermogram으로 역시 MMA 단량체 양이 증가함에 따라서  $T_g$ 가 상승하고 있으며, 특히 MMA 단량체 양이 40 wt%일 때  $T_g$ 가 완만해지는 것을 볼 수 있다. 이것은 Fig. 11

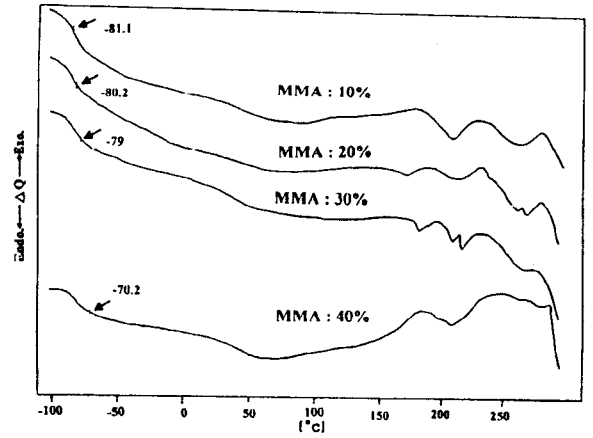


Fig. 10. DSC thermograms of polyether type PU/PMMA hybrid with the MMA contents at 6 wt% of DMPA.

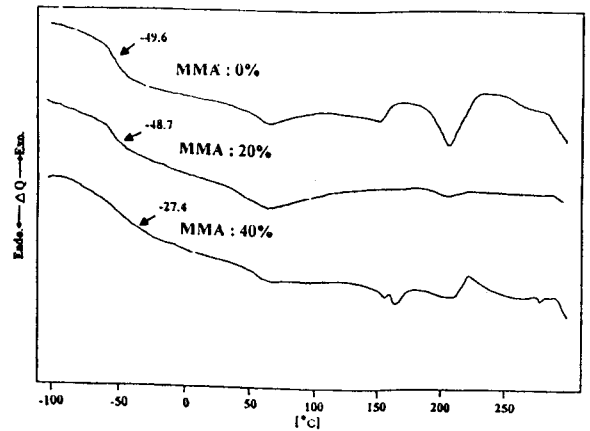


Fig. 11. DSC thermograms of polyester type PU/PMMA hybrid with the MMA contents at 6 wt% of DMPA.

에서 MMA 단량체의 조성이 40 wt%인 것과 비교하여 보았을 때, 에테르형보다 에스테르형의 PU가 PMMA와의 상용성이 좋은 것으로 여겨진다.

Fig. 12는 PU의 DMPA 함량별, MMA 단량체의 함량에 따른 5 wt% 증량감소온도를 나타낸 것으로 DMPA의 함량이 적을수록 MMA 단량체 양이 많을수록 온도가 상승하는 결과를 얻었다.

이러한 결과는 PU주쇄내에 짧은 연쇄의 디올이 증가함에 따라서 5 wt% 증량감소온도가 낮아지는 경향과 PU보다 현저히 높은 5 wt% 증량감소온도를 나타내는 PMMA와 PU의 조성간에 혼합 법칙에 잘 일치하게 나타났다.

#### 4. 결 론

PUD내의 DMPA의 함량을 2, 4, 6, 8, 10 wt%까지 증가시켰을 때 유화입경이 감소하였으며 이는 분산체의 표면에 이온기의 분포가 증가하는 것에 기인하는 것으로 생각된다. 기계적 물성은 이온함량이 증가함에 따라 인장강도가 증가하고 신율은 감소하였는데, 이는 분자 내의 우레탄기 내의 수소 결합이

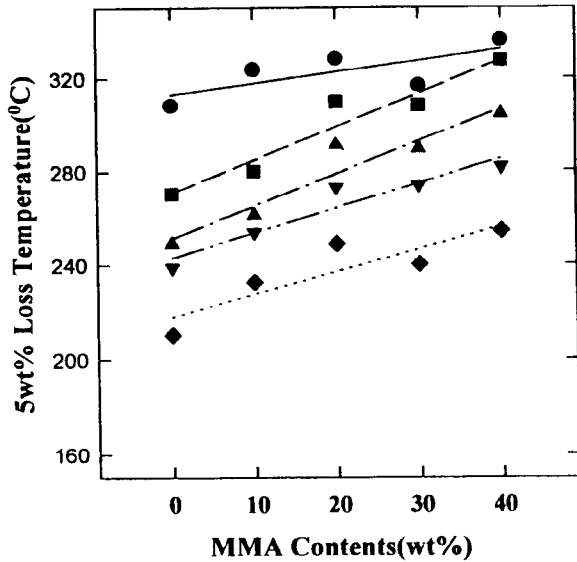


Fig. 12. 5 wt% loss temperature of polyester type PU/PMMA hybrid with the ionic group and MMA contents.  
 -●- : DMPA 2 wt% -■- : 4 wt% -▲- : 6 wt%  
 -▼- : 8 wt% -◆- : 10 wt%

많아짐에 따라 물리적 가교 밀도가 증가하기 때문으로 생각되며, DSC분석을 통해서 이를 확인하였다.

PU/PMMA hybrids에서 MMA의 조성이 증가함에 따라 유화 입경의 증가는 크지 않았으며, 전환율은 DMPA함량이 4 wt%이상일 경우 hybrid시 초기에 전환율이 95%까지 증가하였는데 MMA 단량체의 PU 분산체 입자 내의 확산은 PU 입자의 전체표면적이 클수록 잘 이루어지며, 따라서 PMMA의 중합도 초기에 빨리 진행되는 것을 알 수 있었다. 기계적 물성에 있어, PU의 DMPA의 함량에 따라서 에스터형은 6 wt%까지, 에테르형은 4 wt%까지 MMA 단량체의 함량이 증가함에 따라서 인장 강도는 증가하였으며, 그 이상의 DMPA 함량에서는 오히려 인장강도가 감소하였다. 이는 PU의 강인성이 미치는 영향에 기인하며, 에스터형 폴리올이 에테르형 폴리올보다 PMMA와의 상용성이 높아 기계적 강도가 현저히 높았다.

DSC분석으로 통해서 PMMA의 T<sub>g</sub>는 관찰되지 않았으며,

MMA의 조성 증가에 따른 PU의 소프트 세그먼트 부분의 T<sub>g</sub>의 상승과 broad해지는 것으로 PU/PMMA간의 분자 수준의 혼합이 이루어지고 있음을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 1996년도 순천대학교 공과대학 학술재단연구비에 의하여 연구되었음. 본 연구에 참여한 조항규는 한양대학교 신소재공정공학원의 장학지원에 대하여 감사의 뜻을 전합니다.

참 고 문 헌

1. R. Arnoldus, *J. of Polymer Paint Colour*, **178**, 861(1993).
2. S. A. Chen, W. C. Chan, *J. of Polym. Sci. : Part B Polym. Phys.*, **28**, 1515(1990).
3. S. L. Cooper, T. R. Hesketh, and J. W. C. Van Bogart, *Polym. Eng. & Sci.*, **20**, 190(1980).
4. T. O. Ahn, I. P. Hong, J. H. Kim, and H. M. Jeong, *Polymer(Korea)*, **14**, 608(1990).
5. B. K. Kim, T. K. Kim, and H. M. Jeong, *J. of Appl. Polym. Sci.*, **53**, 371(1994).
6. R. Lambourne, *Paint and Surface Coatings : Theory and Praticce*, John Wiley and Sons, New York, 1987.
7. C. R. Martens, *Waterborne Coatings : Emlusion and Water-Soluble Paints*, Van nostrand Company, New York. 1981.
8. J. David, *Modern Paint and Coatings*, **7**, 44(1991).
9. C. Hare, *J. of Protetive Coat.*, **10**, 69(1993).
10. P. Loewrugkit, U. S. Patent 4,644,030, i(Feb 17) 1987.
11. B. R. Vjaendran(To Air Products and Chemicals), U. S. Patent 5,173,526(December 12) 1992.
12. C. S. Paik Sung, T. W. Smith, and N. H. Sung, *Macromolecules*, **13**, 117(1980).
13. C. R. Hegedus and K. A. Kloiber, *Waterborne, Higher-Solids, and Powder Coatings Symposium*, Feb. 9-11, 1994.
14. M. Akay and S. N. Rollins, *Polymer*, **34**, 1865(1993).
15. L. Cuve, J. P. Pascault, and G. Boiteux, *Polymer*, **33**, 3957(1992).