

## 폴리우레탄-폴리아크릴레이트 하이브리드 에멀전의 제조

강상용 · 김형중<sup>†</sup>

공주대학교 공과대학교 신소재공학부  
(2008년 1월 11일 접수, 2008년 2월 26일 채택)

## Synthesis of Polyurethane-polyacrylate Hybrid Emulsions

Sang Yong Kang and Hyung Joong Kim<sup>†</sup>

Department of Advanced Materials Engineering, College of Engineering Kongju National University, Kongju 314-701, Chungnam, Korea

(Received January 11, 2008; Accepted February 26, 2008)

**요약:** 이온성작용기를 갖는 수분산 폴리우레탄은 내수성이 약하기 때문에 수분에 노출된 환경에서의 사용이 제한된다. 폴리우레탄과 아크릴 고분자로 구성된 하이브리드 에멀전을 수분산 폴리우레탄(PUD)을 emulsifier로 사용하고 아크릴 단량체들을 에멀전 중합하여 제조하였다. 먼저 양이온성 PUD의 합성은 IPDI, PTMG1000, MDEA, AA가 사용되었고, 아크릴 단량체는 MMA와 n-BA를 사용하여 공중합하였다. PUD와 아크릴 단량체들의 중합비율에서 아크릴 단량체의 양이 증가할수록 내수성 및 인장강도가 좋아졌다. 결론적으로 단순 혼합된 에멀전보다 하이브리드된 에멀전이 더 우수한 물성을 나타내었다.

**Abstract:** Hybrid emulsions consisting of polyurethane and acrylic polymer were prepared by emulsion polymerization of acrylic monomers and polyurethane water dispersions (PUD) as an emulsifier. At first, cationic type of PUD was synthesized with IPDI, PTMG1000, MDEA, and acetic acid. Then, acrylic monomers, such as MMA and n-BA, were copolymerized with the PUD without adding further surfactant. The tensile properties and water resistance increased with increasing acrylic monomer ratio. The hybrid emulsions showed better properties than the emulsions simply blended with the PUD and the acrylic emulsions.

**Keywords:** polyurethane, polyacrylate, hybrid emulsion, water dispersion

### 1. 서 론

폴리우레탄 수지는 디이소시아네이트와 폴리올, 디올 혹은 디아민 등을 반응시켜 반복단위 내 우레탄결합을 가지도록 합성함으로써 제조된다. 폴리우레탄은 우리 생활과 매우 밀접한 관계를 가지고 있는 재료로서 발포체, 탄성체, 섬유, 합성피혁, 방수제, 도료, 접착제 등 다양한 분야에 응용되고 있다. 이와 같은 다양한 응용분야로 인해 폴리우레탄의 생산량이 증가되고 있으며 앞으로 생산량이 지속적으로 증가될 것으로 생각된다. 그러나 국제사회의 환경보호에 대한 관심이 증가됨에 따라 폴리우레탄 생산에 사용되고 있는 휘발성 유기용매(Volatile organic compounds)의 사

용을 제한하고 있다. 휘발성 유기용매는 인체에 유해하며 환경오염을 유발하기 때문에 사용을 감소시켜야 하는 과제를 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 휘발성 유기용매를 대체하거나 사용량을 줄이기 위한 연구가 진행되고 있는데 특히 유기 용제를 사용하지 않고 폴리우레탄을 제조하는 방법으로 수성 폴리우레탄이 제시되고 있다. 여기서 수성 폴리우레탄이란 수용성 또는 수분산성 폴리우레탄을 총칭하는 말이다[1,2]. 폴리에틸렌 글리콜(PEG)과 같이 수용성인 폴리올류를 제외하고는 대부분의 폴리우레탄 제조에 사용되는 원료들이 소수성을 갖기 때문에 우레탄 중합체는 열역학적으로 물과 혼화성이 낮으며, 중합체의 분자량이 증가할수록 물과 쉽게 반응하는 성질 때문에 수성 폴리우레탄을 제조할 때에는 유성 우레탄 제조와 다른 제조 기술을 필요로 한다. 이러한 열역학적

<sup>†</sup>Corresponding author: e-mail: hyungjk@kongju.ac.kr

특성과 반응성은 폴리우레탄의 수성화 공정기술에서 기본적으로 고려해야 할 인자들이다. 수분산 폴리우레탄은 이온성 작용기의 종류에 따라 크게는 PEG와 같은 친수성 폴리올을 이용한 비이온성, 2,2-dimethylol propionic acid, 2,2-dimethylol butanoic acid 등 carboxylate 타입을 이용한 음이온성, N-methyl diethanol amine, N-ethyl diethanol amine 등 amine 타입을 이용한 양이온성 수분산 폴리우레탄으로 분류된다. 특히 양이온성 폴리우레탄 제조과정은 양이온성 작용기를 도입하고 도입된 이온성 작용기를 중화하여 물과의 친화성을 증가시켜 수분산상태가 된다[3-7]. 이와 같이 제조된 수분산 폴리우레탄은 분자쇄 내의 이온성 작용기의 영향으로 인해 내수성, 강도, 내약품성 등이 저하되는 단점을 가지고 있다. 이것을 보완하기 방법으로 아크릴레이트계 고분자를 응용할 경우 아크릴레이트계 고분자의 경도, 내후성, 내약품성, 광택성, pH 안정성, 안료 혼화성 등의 장점을 적절히 얻을 수 있다. 이와 같은 장점의 응용을 위해서 폴리우레탄-폴리아크릴레이트 에멀전의 제조가 연구되고 있다. 에멀전 중합 과정에 있어서 제조된 수분산 폴리우레탄과 폴리아크릴레이트 에멀전을 단순히 기계적으로 혼합하는 방법과 수분산 폴리우레탄을 계면활성제로 사용하고 아크릴레이트 단량체로 하여 에멀전 중합하는 하이브리드 방법이 있다 [8,9]. 본 연구에서는 수분산 폴리우레탄과 비이온성 계면활성제를 이용하여 아크릴레이트 에멀전을 제조한 후 단순히 혼합하는 방법과 수분산 폴리우레탄을 고분자형 emulsifier로 하고 아크릴레이트 단량체를 에멀전 중합하여 하이브리드 하는 방법으로 각각 폴리우레탄-폴리아크릴레이트 에멀전을 제조하였다. 제조된 각각의 에멀전으로부터 기계적, 열적, 분자량 등의 물성 등을 비교하여 보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 재 료

수분산 폴리우레탄은 isopron diisocyanate (IPDI, Aldrich), polytetramethylene glycol (PTMG1000, Aldrich, M = 1000 g/mol), N-methyl diethanol amine (MDEA, Acros Organics), acetic acid (AA, 중화제)를 사용하였다. PTMG1000, MDEA는 vacuum상태에서 수분을 제거하고 사용하였다. 아크릴레이트 단량체는 강직성을 가지는 methyl methacrylate (MMA)와 유연성을 가지는 n-butyl acrylate (BA)를 진공상태에서 distillation하여 사용하였다. 아크릴레이트 단량체의 중합에 필요한 개시제로 수용성 개시제인 2,2-azobis(2-methyl propionamide) dihydrochloride (V-50<sup>®</sup>)가 사용되었다. 에멀전 중합에서 분산매로 증류수를 필요에 따라 적량을 사

**Table 1.** Materials used and their structures

Name	Structure
Isopron diisocyanate (IPDI)	
Polytetramethylene glycol (PTMG1000) M=1000 g/mol	$HO-[C_4H_8]_n-OH$
Methyl diethanol amine (MDEA)	$H_3C-N(C_2H_4OH)_2$
1,4-butandiol (1,4-BD)	$HO-C_4H_8-OH$
Dibutyl tin dilaurate (DBTDL)	
Acetic acid (AA)	$H_3C-C(=O)-OH$
Methyl methacrylate (MMA)	$H_2C=C(CH_3)-O-CH_3$
n-butyl acrylate (BA)	$H_2C=C(H)-O-C_3H_7$
2,2-azobis (2-methylpropionamide dihydrochloride) (V-50)	$Cl^- [H_2N-CH(CH_3)-N=N-CH(CH_3)-NH_2]^+ Cl^-$

용하였다. Table 1은 실험에 사용된 물질의 이름과 구조를 정리한 것이다.

### 2.2. 합 성

양이온성 수분산 폴리우레탄(PUD)은 prepolymer합성 후 수분산하는 합성법에 따랐다. 구체적으로 IPDI, PTMG1000와 촉매로 DBTDL를 반응조에 넣은 후 80°C에서 반응시켰다. 반응이 진행됨에 따라 NCO정량을 통해 NCO와 OH가 반응하는 정도를 확인했다. NCO정량치가 이론값 이하로 떨어지면 온도를 20°C로 내리고 양이온성 작용기를 가지는 MDEA를 투입하여 반응시켰다. MDEA를 투입하고 반응하는 과정에서 우레탄의 점도가 급격하게 증가하게 되는데 이때 점도를 낮추기 위해서 소량의 아세톤을 첨가하였다. NCO 정량치가 이론값 이하로 떨어지면 중화제인 AA를 투입하고 20°C에서 3시간동안 반응시킨다. 중화반응이 끝나면 천천히 물을 넣으며 높은 rpm으로 반응물을 교반하며 수분산하였다. 수분산과정이 끝나면 쇠연장제인 1,4-BD를 투입하였다. 미반응 NCO와 쇠연장제의 반응을 통해서 분자량을 증가시켰고 NCO기의

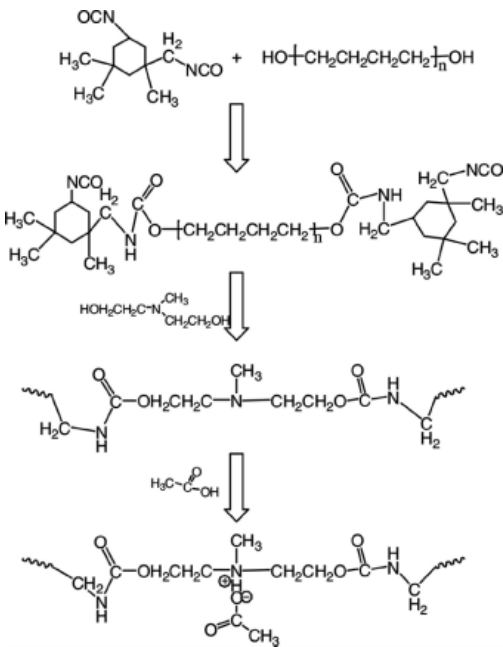


Figure 1. Reactions of cationic PUD synthesis.

존재여부는 FT-IR을 이용하여 확인하였다. Figure 1은 PUD의 합성 구조식이다. 하이브리드 에멀전은 PUD와 아크릴 단량체의 중합으로 제조하였다. 먼저 PUD를 반응기에 넣고 충분한 시간동안 교반하여 분산이 완전히 이루어지면 정량의 아크릴 단량체를 넣고 강하게 교반시켜 수분산 상태를 만들었다. 반응기의 온도가 70°C로 고정되면 개시제인 V-50을 투입하고 260 rpm으로 교반하면서 3시간동안 중합 반응시켰다.

Table 2는 합성물의 이름과 구성물질의 비율을 설명한 표이다. 하이브리드 에멀전과 단순 혼합 샘플의 비교를 위해서 비이온성 계면활성제인 DX-405을 이용하여 하이브리드 에멀전에 사용된 것과 같은 종류와 비율의 아크릴 에멀전을 제조하였다. 시료 이름 BL은 따로 합성된 PUD와 C-1을 5 : 5의 비율로 단순히 혼합하여 제조한 에멀전이다.

Table 2. Sample names and compositions of hybrid emulsions

Monomer Ratio (wt%)		Monomer Ratio (wt%)	
A-1	MMA : BA : PUD = 25 : 25 : 50	B-1	MMA : BA : PUD = 63 : 27 : 10
A-2	MMA : BA : PUD = 30 : 20 : 50	B-2	MMA : BA : PUD = 56 : 24 : 20
A-3	MMA : BA : PUD = 35 : 15 : 50	B-3	MMA : BA : PUD = 49 : 21 : 30
A-4	MMA : BA : PUD = 40 : 10 : 50	B-4	MMA : BA : PUD = 42 : 18 : 40
A-5	MMA : BA : PUD = 45 : 5 : 50	B-6	MMA : BA : PUD = 28 : 12 : 60
A-6	MMA : BA : PUD = 50 : 00 : 50	B-7	MMA : BA : PUD = 21 : 09 : 70
C-1	MMA : BA = 70 : 30 (DX-405 5%)	B-8	MMA : BA : PUD = 14 : 06 : 80
BL	C-1 : PUD = 50 : 50	B-9	MMA : BA : PUD = 7 : 3 : 90

## 2.3. 분석

### 2.3.1. 중합체의 구조 분석

아크릴레이트 공중합체와 하이브리드 에멀전의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR을 이용하였다. 사용된 FT-IR은 Perkin Elmer사의 Spectrum 1000을 이용하였고 KRS5 디스크에 반응물을 코팅하여 측정하였다.

### 2.3.2. 기계적물성 측정

하이브리드 에멀전의 기계적 물성을 측정하기 위해서 universal testing machine (Hounsfield Co, model H25K)을 사용하였다. 측정방법으로 유리판에 반응물을 코팅하여 건조시킨 후 시편의 크기를 length : 50 mm, width : 10 mm로 제작하였고 UTM의 Head speed를 50 mm/min로 측정하였다. 각각 7개의 시편을 측정하여 5개의 평균값을 구했다.

### 2.3.3. 분자량 및 다분산도(PDI) 측정

분자량의 측정을 위해서 gel permeation chromatograph (GPC)를 이용하였다. 분자량 측정에 사용된 columns은 PLGEL (10  $\mu$ m, MIXED-B, 300  $\times$  7.5)과 이동상 용매로는 tetrahydrofuran (THF)을 시간당 1 mL/min로 하여 30°C에서 측정하였다. 또한 GPC calibration은 polystyrene standards를 이용하여 실시하였다.

### 2.3.4. 열적 성질

열적성질을 알아보기 위해서 differential scanning calorimeter (DSC, TA Instruments Inc. DSC2010)를 사용하였다. 온도범위를 -50~200°C, heating rate 5°C/min, Nitrogen purging상태에서 측정하였다.

### 2.3.5. 평균입자분포

하이브리드 에멀전과 폴리우레탄의 평균입자분포를 알아보기 위해서 Otsuka electronics사의 dynamic light scattering (Photal PAR-III)을 이용하여 측정하였다. 측정방법은 clock rate at 8  $\mu$ sec, corr. channel 1024, accumulation times 200으로 측정하였다.

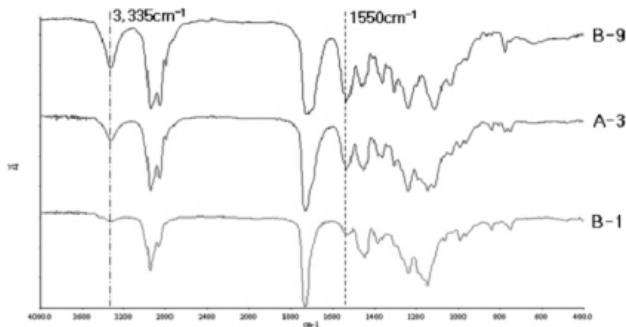


Figure 2. FT-IR spectra of hybrid emulsions with different PUD content.

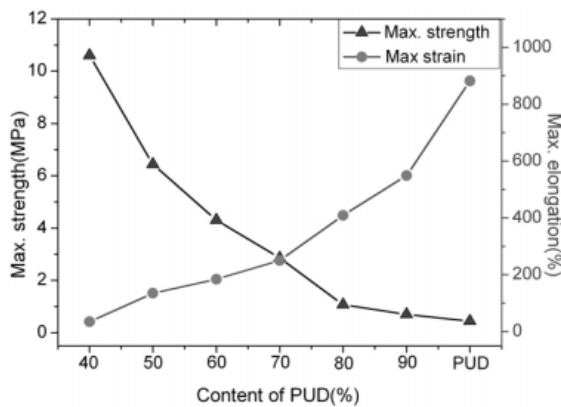


Figure 3. Maximum strength and maximum elongation tensile test of hybrid with different PUD.

### 2.3.6. Water swellability

유리판에 반응물을 캐스팅하여 film을 제조하고 감압오븐을 이용하여 건조시킨 다음 20°C의 증류수에서 24시간동안 넣어 무게를 측정하였다. 그리고 24시간동안 침수된 film의 무게와 건조한 film의 무게의 차이를 건조한 film의 무게로 나누어 water swelling ratio를 측정하였다.

## 3. 결과 및 토론

### 3.1. 중합체의 구조 분석

Figure 2는 제조된 에멀전의 FT-IR spectra이다. 에멀전 제조과정에서 PUD의 함량이 증가됨에 따라서 aliphatic secondary amine의 N-H stretching peak (3300~3310  $\text{cm}^{-1}$ )과 secondary amine의 N-H bending peak (1550  $\text{cm}^{-1}$ )에서 증가되는 것을 확인 할 수 있었다. 이것은 아크릴레이트 단량체가 계면활성제 역할을 하는 PUD에 의해 보호된 상태로 충분히 중합이 이루어졌음을 알 수 있다.

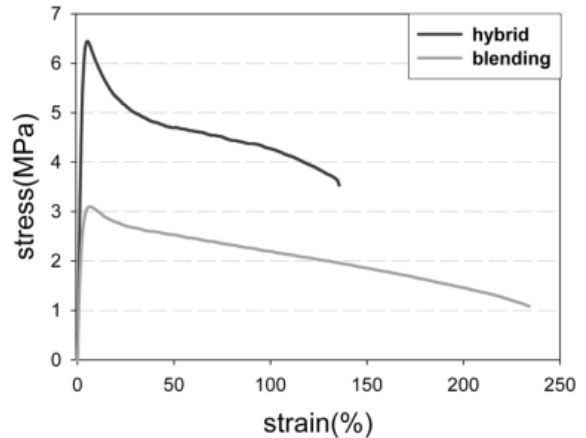


Figure 4. Stress-strain curves of hybrid (A-3) and blend (BL)

### 3.2. 기계적 물성

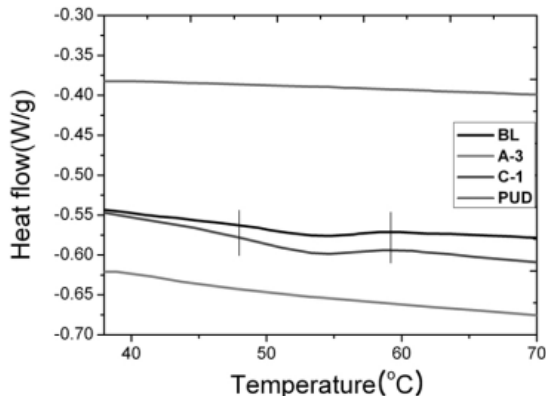
Figure 3은 PUD의 함량에 따른 반응물의 max. strength와 max. elongation을 나타낸 표이다. PUD의 함량이 증가됨에 따라 max. strength는 감소하고 max. elongation은 증가하였다. 이를 통해서 PUD와 아크릴레이트 고분자가 상호관계를 가지며 각각의 기계적 물성을 나타내는 것으로 생각된다. Figure 4는 하이브리드 에멀전(A-3)과 PUD-공중합 아크릴 에멀전의 혼합물인 BL의 stress-strain curves이다. A-3의 max. strength는 BL에 비해 더 높은 값을 나타냈고 max. elongation은 더 작게 나타났다. 또한 단순 혼합한 BL은 max. strength는 크게 증가되지 않았고 max. elongation은 PUD의 신율과 유사한 값을 나타냈다. 이를 통해 볼 때 A-3은 계면활성제의 역할을 하는 PUD와 강성을 보강해주는 아크릴레이트 고분자가 서로 친밀하게 엉켜 있어 강성의 증가와 max. elongation의 감소를 나타냈다고 볼 수 있다. 반면 단순 혼합인 BL은 PUD와 아크릴레이트 고분자가 에멀전의 크기 수준 이하로 혼합되지 못하였고 그와 같은 상태에서 형성된 필름에 존재하는 두 고분자들이 서로 충분히 상호작용하지 못함에 따라 낮은 strength와 높은 max. elongation을 나타내었다고 여겨진다. 즉 두 종류의 중합물을 단순히 혼합한 경우 각각의 특징을 동시에 나타내지 않고 오히려 기계적물성의 저하시키는 영향을 준다는 것을 알 수 있다.

### 3.3. 분자량 및 다분산도(PDI) 측정

Table 3은 PUD, 하이브리드 에멀전과 아크릴레이트 에멀전의 분자량 및 다분산도(PDI)를 나타낸 표이다. PUD의 수평균분자량은 27,800  $\text{g/mol}$ 이었고 PDI는 1.327이었다. 반면 모든 하이브리드 에멀전은 GPC 측정결과 두 개의 peak를 가지고 있었다. 작은 분자량

**Table 3.** Molecular weight and PDI of prepared emulsions

	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
PUD	27,800	36,900	1.327
A-6	18,400	19,300	1.049
	962,100	1,018,00	1.058
A-5	18,200	21,600	1.187
	905,400	944,000	1.043
A-4	18,300	25,800	1.410
	1,130,000	1,145,000	1.013
A-3	17,900	19,100	1.067
	706,400	778,300	1.102
A-2	16,300	19,300	1.184
	559,000	598,200	1.070
A-1	18,800	22,000	1.170
	772,700	813,600	1.053
C-1	348,000	783,100	2.250



**Figure 5.** DSC thermograms of hybrid emulsions.

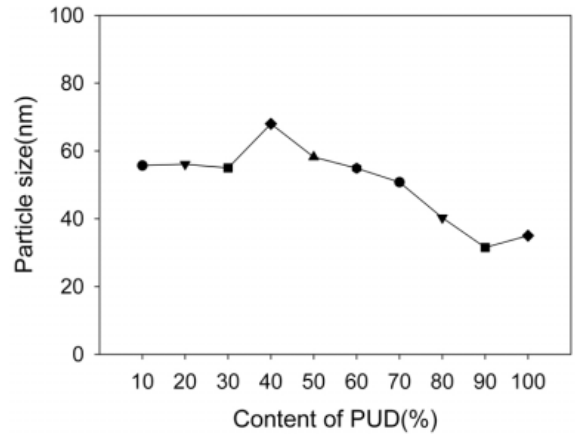
peak는 PUD의 분자량이 나온 것으로 생각되어지고 큰 분자량 peak는 아크릴레이트 고분자의 분자량 peak로 생각된다. 또한 비교 실험을 위해 비이온 계면활성제를 이용하여 중합한 아크릴레이트 에멀전의 수평균 분자량은 348,000 g/mol로 측정되었다.

**3.4. 열적 성질측정**

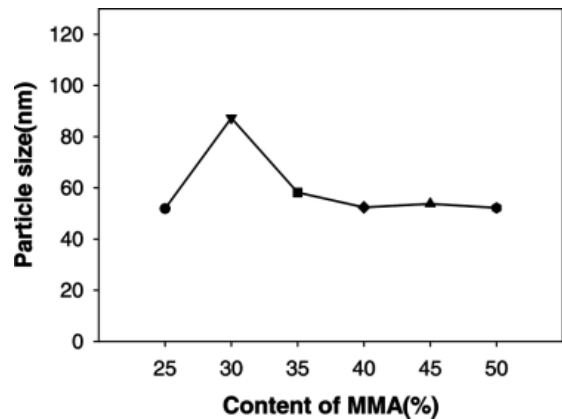
Figure 5는 DSC 그래프이다. BL와 C-1은 약 50°C에서 아크릴레이트 고분자의 유리전이 온도가 나타나지만 PUD와 A-3은 50°C에서 유리전이 온도가 나타나지 않았다. 이를 통해 하이브리드된 A-1은 PUD와 아크릴레이트 고분자가 구조상 분리된 상이 각각의 유리전이 온도를 나타낼 정도의 충분히 크지 않고 매우 작은 단위로 상이 형성되어 아크릴레이트 고분자의 유리전이 온도가 나타나지 않는 것으로 생각되어진다.

**3.5. 입자의 크기 측정**

Figures 6, 7은 PUD와 하이브리드 에멀전의 평균 입



**Figure 6.** Average particle sizes of hybrid with different PUD content (%).



**Figure 7.** Average particle sizes of hybrid with different MMA ratios.

자크기를 나타낸 그래프이다. 하이브리드 에멀전 제조에 있어서 PUD의 함량이 증가됨에 따라서 평균입자의 크기가 작아지는 현상을 보였다. 이것은 계면활성제의 역할을 하는 PUD의 함량이 증가되어 평균입자의 크기를 감소시키는 역할을 하기 때문으로 생각된다. 또한 아크릴레이트 단량체의 배합비에 따른 평균입자 크기의 변화는 약 5 nm에서 큰 변동을 갖지 않았다. 이를 통해 볼 때 하이브리드 에멀전의 평균입자 크기에 영향을 주는 인자는 PUD의 양에만 영향을 받는다고 판단된다.

**3.6. Water swellability test**

Figure 8은 A-3, BL, C-1의 water swelling ratio를 나타낸 표이다. C-1은 내수성이 좋은 아크릴레이트 고분자이기 때문에 가장 낮은 swelling ratio를 나타냈다. 반면 PUD와 아크릴레이트 고분자의 조성비가 같은 A-3와 BL의 swelling ratio는 BL보다 A-3가 낮게 나타났다. 이것은 BL이 PUD와 아크릴레이트 고분자의 단

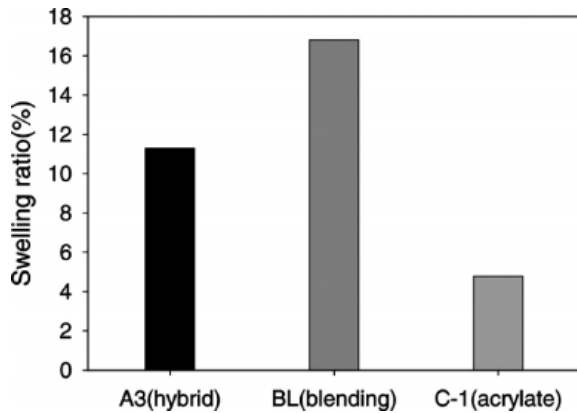


Figure 8. Water swelling ratios of hybrid, blend and acrylic polymer.

순히 혼합물이기 때문에 물에 대한 저항성을 가지는 아크릴레이트 고분자의 발수성을 PUD에 영향을 주지 못하기 때문으로 생각된다.

Figure 9은 PUD 함량에 따른 water swelling ratio를 나타낸 그림이다. 친수성 작용기를 갖는 PUD의 함량이 증가됨에 따라 swelling ratio이 증가되었다. PUD의 함량이 90% 이상인 반응물의 film은 water swelling을 측정하는 동안 형체를 잃고 일부가 녹는 현상이 발생되었다. 하지만 아크릴레이트 고분자의 함유량이 증가하자 swelling ratio이 감소하였다. 특히 PUD의 함량이 60% 이하가 되자 swelling ratio가 급격하게 감소되었다.

#### 4. 결 론

양이온성 친수성 작용기인 MDEA를 우레탄 주쇄에 도입하여 양이온성 수분산 우레탄의 제조가 가능하였다. 제조된 PUD는 계면활성제의 성질을 가지고 있어 아크릴레이트 단량체를 수분산 시켰고 에멀전 중합이 가능하였다. 이를 통해 합성된 하이브리드 에멀전은 혼합 에멀전에 비해 tensile strength가 증가되고 elongation은 감소하였다. 또한 하이브리드 에멀전의 film은 내수성이 개선되어 혼합 에멀전의 film보다 water swelling ratio가 낮게 측정되었다. 이를 통해 하이브리드 에멀전이 아크릴레이트 고분자의 높은 strength, 낮은 elongation과 좋은 내수성을 나타냈다. 반면 단순 혼합 에멀전은 아크릴레이트 고분자의 성

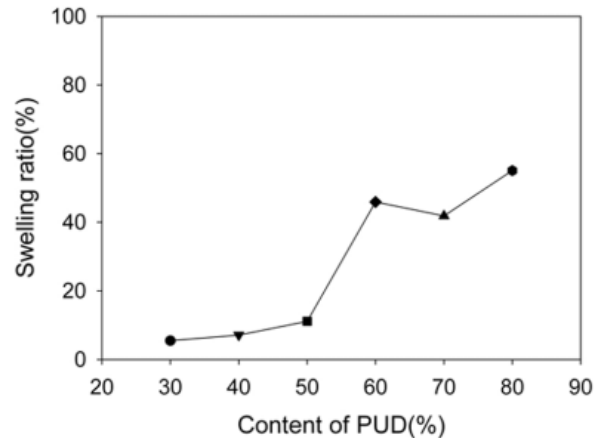


Figure 9. Swelling ratio of hybrid with different PUD content.

질이 PUD와 조화되지 않고 각각의 성질을 나타냈다. 즉 혼합 에멀전은 각각의 입자가 상호작용을 하지 못하고 단순히 혼합되어 있어 아크릴 고분자의 장점이 보완되지 못하였다. 이와 같은 현상은 하이브리드 에멀전은 에멀전 형성 단계의 입자수준에서 아크릴레이트 고분자 입자와 PUD의 분자와 충분히 혼합되어 있어 형성된 film에서도 아크릴 고분자의 특징인 내수성 등이 개선됨을 나타내었다고 보여진다.

#### 참 고 문 헌

1. 대한민국 특허, 출원번호 10-2000-7013823 (2003).
2. Y. M. Lee, B. K. Kim, Y. J. Shin, and H. H. Cho, *Polymer (Korea)*, **16**, 547 (1992).
3. D. W. Park, Y. K. Lee, and S. C. Kim, *Polymer (Korea)*, **6**(2), (1982).
4. J. S. Lee and B. K. Kim, *J. of Korean Fiber Soc*, **30**(10) (1993).
5. 대한민국 특허, 출원번호 10-2003-0046789 (2005)
6. D. M. Kim, M. S. Bang, and H. J. Kim, *Journal of Adhesion and Interface*, **7**(1), 3-9 (2006).
7. H. T. Kim and M. C. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem*, **16**(1), 39-44 (2005).
8. I. W. Cheong, J. K. Lee, and J. H. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem*, **16**(1), 86-92 (2005).