

폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전의 입자크기 분포에 대한 연구

한상훈, 이진우¹, 장윤식¹, 박동원*
 동아대학교 화학공학과, ¹동의과학대학
 (dwpark@dau.ac.kr*)

Study on Particle Size Distribution of Polyurethane Acrylate Hybrid Emulsion

Sang-Hoon Han, Jin-Woo Lee¹, Yoon-Sik Jang¹, Dong-Won Park*
 Department of Chemical Engineering, Dong-A University, ¹Dong-Eui Institute of Technology
 (dwpark@dau.ac.kr*)

서론

수분산성 폴리우레탄과 아크릴 에멀전은 페인트, 합성피혁 코팅, 접착제, 잉크분야에서 매우 중요한 물질이다. 그러나 수용성 고분자가 유성 고분자에 비하여 상대적으로 부족한 물성을 갖고 있기 때문에 이를 향상시키기 위하여 다양한 연구가 이루어지고 있다. 이러한 연구들 중에서 우레탄의 특성과 아크릴의 특성을 결합한 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전은 모폴로지 관점에서 에멀전 입자의 다상구조 및 입자의 형태에 따른 물성적인 시너지 효과가 기대되고 있어 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 브렌드하는 기술이 다양하게 접목되고 있지만 혼합법칙에 따라 기대치 이하의 물성을 얻는 경우가 많다.[3-6] 이러한 결과의 원인은 아크릴레이트 고분자와 우레탄 고분자의 상분리에 의한 불균일성 때문일 것으로 추정되며, 분자량이 큰 중합체 수준의 혼합은 투과도의 감소와 응집력의 감소로 인해서 과도한 내부 응력과 불완전한 응집체가 존재함에 따라 물성 저하가 나타나게 되는 것으로 알려져 있다. 이와 같이 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 중합방법의 형태로 논의 되는 것으로는 core-shell 형태의 중합방법, 시드중합(seeded polymerization) 또는 IPN(interpenetrating network)구조를 이용한 다상구조의 형태를 가진 에멀전 입자의 중합기술 연구가 있으며, 나아가 다양한 관능기를 함유한 에멀전 중합 연구까지 행해지고 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 대하여 지속적인 연구가 진행되고 있다. 특히 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전에 관한 다양한 특허와 하이브리드 입자의 구조 및 특성에 관한 제조기술 연구가 이루어지는 중이다.[13-16]

본 연구에서는 시드중합(seeded polymerization)법을 이용하여 수분산 폴리우레탄을 시드로 한 아크릴레이트 하이브리드 에멀전을 합성하였고, 단순 물리적 브렌드에 의한 에멀전과 단독 수분산 폴리우레탄 에멀전 및 아크릴레이트 에멀전 그리고 하이브리드한 에멀전의 입자크기를 비교하였다.

본론

2000mL 4구 플라스크에 질소가스를 주입하면서 교반을 병행하여 poly(1,4-butanediol adipate)glycol을 60℃에 용해 한 후 디이소시아네이트인 isophorone diisocyanate와 고형성분의 0.05%의 함량인 dibutyltin dilaurate를 투입하여 온도를 서서히 상승시키며 85℃에서 1시간 동안 부가반응에 의한 합성을 진행하였다. 아이오노머(ionomer)를 만들기 위해 카르복실기를 함유한 친수성그룹인 dimethylol propionic acid를 첨가하여 90℃를 유지하며 2시간 동안 반응시켰다. 이때 반응물의 NCO함량은 dibutylamine 역적정법으로 측정하며 잔류 NCO함량이 이론 목표치에 도달하였는지 확인하였다. 이후 반응온도를 50℃이하로 냉각 후 물수로 계산된 중화제인 triethylamine을 첨가하여 30분 동안 교반하며 중화시킨 후 distilled deionized water (DDW)를 일정한 속도로 투입하여 이온화된 프리폴리머를 얻었다. 반응 온도를 50℃로 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 준비했다. 이를 정량펌프에 이송하고 DDW와 유화제가 함유된 70℃의 4구 플라스크 반응기에 일정량의 프리에멀전과 개시제를 4시간 동안 정량 투입하며 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전을 합성하였다.

수분산성 폴리우레탄을 시드로 하여 아크릴레이트 단량체와 시드중합방법으로 합성한 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전의 입자크기의 분포를 Figure 1에 나타내었고, Figure 2는 수분산 폴리우레탄 에멀전으로 평균 입자크기는 201.6nm이고 PDI는 0.083이었다. Figure 3에서 아크릴레이트 에멀전의 평균 입자크기는 98.6nm였으며 PDI는 0.034로 측정 되었다. 일반적으로 수분산 폴리우레탄의 입자 분포는 자유라디칼 반응에 의해 만든 에멀전보다 폭이 넓은 분포를 갖는다. 이는 수분산 폴리우레탄이 축합 반응과 이어지는 사슬연장공정으로 통계적인 특성에 기인하여 입자분포의 폭이 넓은 것으로 비추어진다. 수분산성 폴리우레탄을 시드로 하여 중합한 수분산 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전은 친유성기인 카르복실기를 함유한 고분자 유화제의 역할로 Figure 1과 같이 평균 입자크기가 217.1nm로 시드로 사용한 수분산 폴리우레탄의 평균 입자경 201.6nm보다 성장된 것을 알 수 있다. 이때의 PDI는 0.123였다. 그리고 단순 물리적 브랜딩에 의해 만든 에멀전의 결과는 Figure 4에서처럼 수분산 폴리우레탄의 입자크기 201.6nm와 아크릴레이트 에멀전의 입자크기 98.6nm가 단순 혼합된 것으로 산술 평균에 의한 입자 크기인 150nm보다 약간 큰 167.4nm의 평균 입자 크기로 측정되었고, 이는 하이브리드 에멀전의 평균 입자크기 217.1nm와 현저한 차이를 보였다.

결론

수분산 폴리우레탄을 시드로 하여 합성한 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전의 입자경의 크기성장으로 안정된 에멀전을 합성할 수 있었다. 또한 수분산 폴리우레탄과 아크릴레이트 에멀전의 기계적 브랜딩에 의한 입자의 크기를 비교하였고, 입자의 성장에 의한 하이브리드 에멀전의 입자 분포를 파악할 수 있었다.

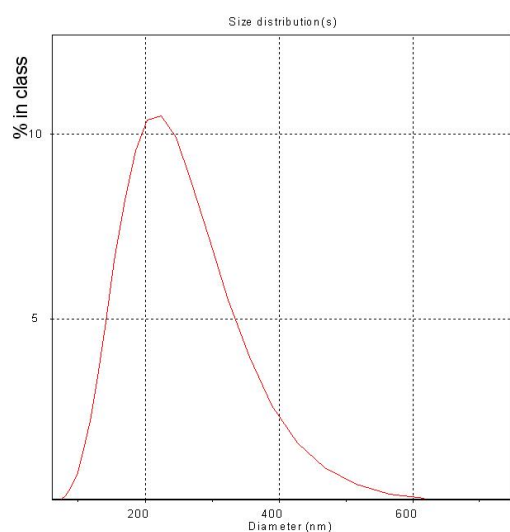


Fig 1. Particle size distribution of polyurethane acrylate hybrid emulsion.

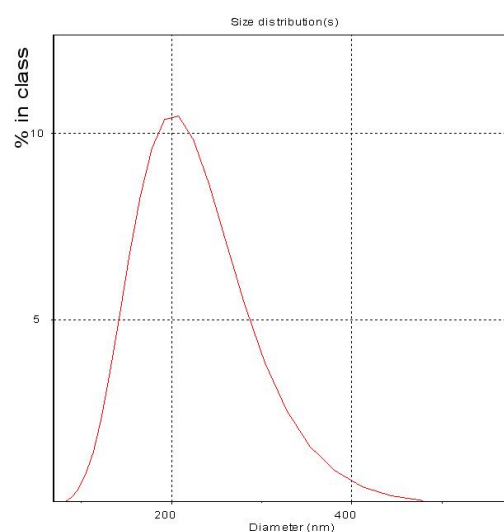


Fig 2. Particle size distribution of polyurethane dispersion.

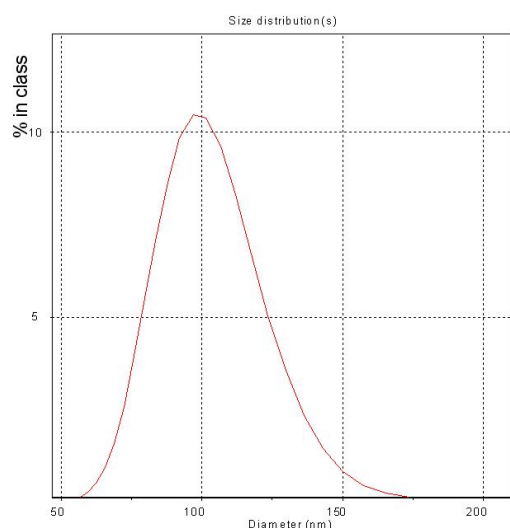


Fig 3. Particle size distribution of acrylate emulsion.

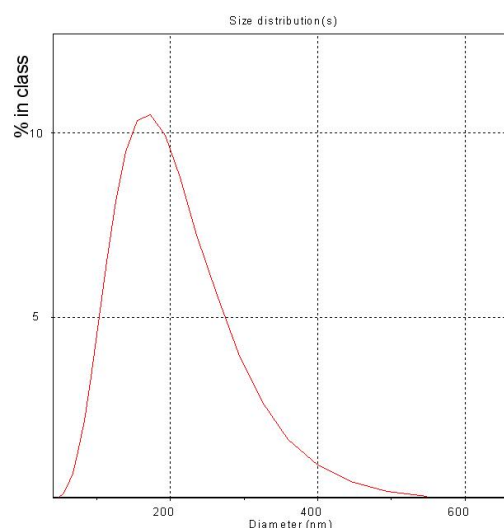


Fig 4. Particle size distribution of mechanic blend emulsion(the weight ratio of PUD to PAC was blent in 1:1).

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. Techol.*, **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 protetive 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., Shiyou, 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).