



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 박 사 학 위 논 문

수성 폴리우레탄의
Semi-Interpenetrating Polymer
Network 를 이용한 특성 및 유효효과 연구



2024 년 2 월

국 립 부 경 대 학 교 대 학 원

화 학 융 합 공 학 부 고 분 자 공 학 전 공

김 시 명

공 학 박 사 학 위 논 문

수성 폴리우레탄의
Semi-Interpenetrating Polymer
Network 를 이용한 특성 및 유효효과 연구

지도교수 이 원 기

이 논문을 공학박사 학위논문으로 제출함.

2024 년 2 월

국 립 부 경 대 학 교 대 학 원

화학융합공학부 고분자공학전공

김 시 명

김시명의 공학박사 학위논문을 인준함.

2024년 2월 16일

위 원 장 공학박사 엄 용 호 (인)

위 원 공학박사 박 찬 영 (인)

위 원 공학박사 박 덕 제 (인)

위 원 공학박사 천 제 환 (인)

위 원 공학박사 이 원 기 (인)

Contents

Contents	i
List of Tables	v
List of Figures	vi
논문요약	viii
Abstract	ix
I. 서론	1
1. 이론적 개요	2
2. 이론적 배경	9
2-1. 자동차 내장재의 시험평가	9
2-2. 수분산 Polyurethane	18
2-3. Polyurethane 의 분자량 조절	22
2-4. 합성 접착제의 종류와 분류	26
2-5. 유화제 특성	27
2-6. 플라즈마	36
II. WPU를 이용한 IPN 구조화된 라텍스입자의 특성	38
1. 서론	39
2. 실험	41

2-1. 재료	41
2-2. PU latex 및 latex-IPN 의 제조	42
3. 측정 및 분석	44
3-1. 입자크기	44
3-2. 인장시험	44
3-3. FT-IR	44
3-4. DMA	44
3-5. 연필경도	45
3-6. 고흥분	47
4. 결과 및 고찰	49
5. 결론	57
Ⅲ. 유리상 수지와 PU 반상호 침투성 고분자 네트워크의 기계적 물성	58
1. 서론	59
2. 실험	61
2-1. 재료	61
2-2. 합성	62
3. 측정 및 분석	65
3-1. 입자 사이즈 및 입자 분포도	65
3-2. FT-IR	65
3-3. 인장강도	65
3-4. DMA	67
4. 결과 및 고찰	68

4-1. FT-IR	68
4-2. 점도	72
4-3. 입자 사이즈 및 입자 분포도	74
4-4. PU latex(resin)의 접착력 및 내열성	78
4-5. Dynamic mechanical analysis(DMA)	80
5. 결론	82

IV. 수성 Polyurethane 접착제의 입자 안정성에 대한 비이온성

유화제 영향	83
1. 서론	84
2. 실험	84
2-1. 재료	84
2-2. 합성	87
3. 측정 및 분석	91
3-1. 입자 사이즈 및 입자 분포도	91
3-2. 전처리 방법 및 인장강도	91
3-3. 원심분리기	93
3-4. 플라즈마처리	96
3-5. 접착력 및 내열성	98
4. 결과 및 고찰	100
4-1. DMPA 함량에 따른 입자 사이즈 및 입자 분포도	103
4-2. 비이온성 유화제 PEG 함량에 따른 입자 사이즈 및 입자	

분포도	106
4-3. WPA 의 원심분리기 결과	108
4-4. WPA 의 접착강도 및 내열성	111
5. 결론	112
References	113



List of Tables

Table 1.1. Synthetic adhesive types	26
Table 2.1. Recipes of PU/SAN semi-IPNs	48
Table 2.2. Mechanical properties of PU/SAN samples	52
Table 3.1. Recipes for PU latex(resin)(g)	69
Table 3.2. Particle sizes of each PU latex(resin) samples	75
Table 3.3. Mechanical properties of PU latex semi-IPNs with various resins	77
Table 4.1. Materials for PU synthesis	86
Table 4.2. Formulation for WPA(g)	90
Table 4.3. Specification of bar coaters	95
Table 4.4. Particle distributions of WPA	104
Table 4.5. Mechanical properties of WPAs	110

List of Figures

Figure 1.1. Various bonding(ionic, covalent, metallic)	8
Figure 1.2. Ggeneral PU structure	17
Figure 1.3. Car interior material parts	21
Figure 1.4. Form of emulsion(W/O & O/W)	29
Figure 1.5. US Polyurethane market for 2009~2020)	35
Figure 2.1. Sythetic process of PU/SAN latex-IPNs	43
Figure 2.2. Pencil hardness tester	46
Figure 2.3. FT-IR analysis of PU/SAN semi-IPNs	50
Figure 2.4. Particle diameters distributions of PU/SAN samples	51
Figure 2.5. Elongation values of PU/SAN samples	53
Figure 2.6. Tan delta values of PU/SAN samples	55
Figure 2.7. Storage modulus of PU/SAN samples	56
Figure 3.1. Synthetic route of PU latex semi-IPNs with a resin	63
Figure 3.2. Various glassy resins	64
Figure 3.3. SEM images of various glassy resins	66
Figure 3.4. FT-IR spectra of various glassy resins	70
Figure 3.5. FT-IR spectra of prepolymer and PU latex semi-IPNs(a:before reaction, b:after reaction, c:after emulsification)	71

Figure 3.6. Viscosities of PU glassy polymers	73
Figure 3.7. Particle size analysis of PU latex(resin)	76
Figure 3.8. Stress-strain curves of PU latex semi-IPNs with various resins	79
Figure 3.9. Tan δ of PU latex semi-IPNs wih resins	81
Figure 4.1. Synthetic process of WPA	88
Figure 4.2. PU synthetic devices	89
Figure 4.3. Centrifuges	94
Figure 4.4. Plasma treatment system	97
Figure 4.5. Image of various sheets & foams	99
Figure 4.6. FT-IR Spectra of WPA.(synthesis process)	102
Figure 4.7. Particle size distributions of WA-100 and WA-300	105
Figure 4.8. Particle size distributions of WA-100, 200, 300 and 400	107
Figure 4.9. Particle stability of WPA(4000 rpm/180 min)	109

수성 폴리우레탄의 Semi-Interpenetrating Polymer Network 를 이용한 특성 및 유화효과 연구

김 시 명

국립부경대학교 대학원 화학융합공학부 고분자공학 전공

요 약

Polyurethane의 사용은 프라이머, 접착제 및 코팅제와 같은 광범위한 자동차 응용 분야에 대한 다목적성으로 인해 매우 중요하다. 그러나 종래의 Polyurethane의 종류는 용제로 인해 많은 환경 문제와 자동차 내부의 휘발성 유기 용제의 배출을 유발하였다. 따라서 수성 시스템과 같은 환경 친화적인 Polyurethane에 대한 연구가 많은 관심을 받고 있다. 자동차 내장재용 수성 Polyurethane 접착제(WPA)는 높은 초기 접착력, 내열성, 내후성 및 가공성을 가져야 한다. 그러나, 수성 PU의 이중 시스템으로 인해 코팅 공정 동안 가공성을 만족시키기가 어렵다. 이러한 실험을 진행하였다.

첫 번째로 semi-interpenetrating polymer network (semi-IPN) 유리 SAN 코어와 고무 PU 셸을 가진 일련의 새로운 구조의 라텍스 입자를 합성하였다. 중합체의 유리 전이온도 및 기계적 거동은 DMA and UTM에 의해 확인되었다. 최종 코어/셸 입자의 기계적 성질에 대한 상이한 성분의 효과가 연구되었으며, 합성 과정은 FT-IR spectrometry로 확인하였다. 형태학적인 설계 및 제어를 위한 또 다른 접근을 제공하기 위해 거꾸로 된 코어/셸 합성 (고무질 부분, 유리 부분)이 이루어졌으며, 보다 높은 가교 밀도를 갖는 코어/셸 라텍스 입자는 낮은 가교 밀도보다 혼화성이 있는 것으로 밝혀졌다.

PU의 높은 가교 결합 효율은 지배성의 상 혼화성에서 중요한 역할을 한다. Inverted로 된 코어/셸 입자의 혼화성은 동적 기계적 분광학 측정으로 부터 평가되었다.

IPN 코어/셸 폴리머는 보다 많은 상용성으로 인하여 우수한 기계적 특성을 갖는 것으로 밝혀졌다. 높은 연신율을 갖는 보다 높은 수준의 인장 강도는 이중 상 연속성을 갖는 코어/셸 입자를 반전시킴으로써 달성되었다.

두 번째로 유리상 합성된 수지의 코어가 고무상 수지인 PU의 셸로 형성된 일련의 구조화된 라텍스 입자를 합성하였다. 중합체의 유리전이 온도 및 기계적 거동은 DMA 및 UTM에 의해 확인되었다. 최종 코어/셸 입자의 기계적 특성에 대한 상이한 수지의 효과를 연구하였다. 합성과정은 IR분광법으로 확인하였으며, 유리상 수지별로 유화공정 후 입자형성의 차이는 PSA로 판별하였다. 추가적으로 신장율과 인장강도의 연관성도 유리상 수지별로 확인하였다. 동적 기계적 특성을 통해 수지 간의 혼화성도 연구하였다.

세 번째로 수성 PU 접착제의 입자 안정성을 향상시켜 가공성을 향상 시키기 위하여, WPA의 입자 안정성은 원심 분리기로 조사하였다. 여러 시험기는 접착 및 특성을 확인하기 위해 사용되었다. 결과는 WPA의 입자 안정성과 비 이성질체 내부 유화제의 사용이 각각 또는 그와 관련되어 있음을 보여주었다.

Study on Properties and Emulsification Effect of Waterborne Polyurethane using Semi-Interpenetrating Polymer Network

Si Myung Kim

Division of Applied Chemical Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Polyurethanes are one of the most versatile polymeric materials and are found just about everywhere in modern life, such as coatings and adhesives in electronics and automobile interior. However, a conventional polyurethane is usually synthesized by a solvent-based process and causes a serious environmental problem, the emission of volatile organic solvents. In recent years, an environmental-friendly polyurethane by a waterborne process has received greater attention. In the first chapter, a series of novel structured latex particles with semi-interpenetrating polymer network (semi-IPN) constituted by glassy SAN cores and rubbery PU shells were synthesized by cross-linking of ionized prepolymer in SAN solution. In particular, an inverted core/shell synthetic process, rubbery part first and then the glassy part, was applied to design and control their morphology. Each synthetic step was identified by FT-IR spectroscopy. The effect of compositions of the core/shell particles on mechanical properties was studied. The glass transition temperature and mechanical properties of the samples were characterized by DMA and UTM, respectively. Since a cross-linking density of PU plays an important role in miscibility of core/shell structure, the miscibility of inverted core/shell particles

was evaluated by DMA measurements. It was found that the core/shell latex particles with a high cross-linking density are more miscible than those of low one. Miscible semi-IPN core/shell polymers showed better mechanical properties, tensile strength and elongation than immiscible ones. Therefore, an inverting synthetic method for preparation of core/shell particles with dual-phase continuity was effective.

In the second chapter, to improve physical properties, a series of novel structured latex particles with semi-IPN of glassy resins, such as PMMA, PVC, polyester, and epoxy and rubbery PU as cores and shells, respectively, were synthesized. The effect of core resins on mechanical properties of the final Semi-IPN's core/shell particles was studied. The synthetic process was monitored by IR spectroscopy. The particle formation and shape of particle size analysis(PSA) were varied by glassy resins. Additionally, their miscibility and mechanical properties, elongation rate and tensile strength were studied in terms of core glassy resins.

In the third chapter, waterborne polyurethane adhesives (WPA) for automobile interior require high initial adhesion, heat-resistance, weatherability, and processibility. However, it is difficult to satisfy processibility during a coating process because of the heterogeneous system of waterborne polyurethanes. Therefore, this study focused on the improvement of processibility by control of particle stability of WPA using emulsifier. The results showed that the particle stability of WPA was strongly affected by a nonionomer internal emulsifier.

제 I 장
서론

Chapter I
Introduction



제 I 장

서론(Introduction)

1. 이론적 개요

Polyurethane(PU)은 polyol 과 isocyanate종류, 그리고 이들의 몰비에 따라 물리적, 화학적 특성이 다양하여, 접착제, 코팅제 및 폼제 등 여러 산업영역에 광범위하게 사용되어지고 있다. 1960년대 부터는 북미 및 유럽을 시작으로 친환경적인 PU에 관심을 갖기 시작하였으며, polyurethane adhesive(PUA) 및 실란트는 1937년에 연구자들인 Otto Bayer와 공동으로 개발된 이래 빠르게 다양한 형태의 용도 개발이 이루어져 왔다. 접착제의 경우, 핫멜트형 접착제, 일액형 반응형 접착제, 이액형 용제형 접착제 등의 용도로 개발되어 왔고 다음과 같이 특성을 갖는다.[1]

우레탄 구조는 대부분의 재질표면(보통 낮은 표면장력을 갖는 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌과 같은 재질표면)은 잘 젖게 하기 위해서는 별도의 표면 처리가 필요함에 쉽게 젖는다.

우레탄 구조는 재질표면과 쉽게 수소결합을 유도할 수 있으며, 우레탄 구조의 분자크기는 다공성 재질표면에 영구적으로 침투할 수 있다.

재질표면이 활성수소를 갖는 경우 우레탄 접착제는 재질표면과 공유결합을 형성할 수 있다.

PUA는 앞서 설명한대로 넓은 산업 영역에 적용되어 현재 연간 세계적으로 약 4억 달러 정도의 시장성을 가지고 있다. 판매량 순위로는 4위에 있는 포장산업 관련 접착제 시장은 판매규모로는 약 8천5백만 달러로 전체 접착제 판매에서 20%의 점유율을 가지므로 판매량 3순위인 원목 관련 접착제 시장보다는 이윤이 높은 매력적인 시장이다. PUA 시장은 매년 3% 정도의

지속적인 성장을 보이고 있으며, 특히 향후 자동차나 레크레이션 관련 수송 수단으로 적용되는 접착제 시장은 5% 이상의 높은 성장세를 나타낼 것으로 판단된다. 종래에 자동차 내장재 특히 door trim(재질은 PVC와 부직포) 접착에 사용되는 PUA는 benzene, toluene, xylene(BTX)의 이액형 접착제로 접착력을 비롯한 여러가지 물성 또한 만족스럽지 않다. 본 연구에서는 용제로서 인체에 유해한 BTX를 사용하지 않고 1,6-hexane diol/1,4-buthane diol type의 polyester polyol을 사용하여 접착제를 합성한 후 polyol 종류 및 용제 조성이 접착력 및 내열성 등의 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

유기용제에 의한 환경오염을 줄이고자 waterborne polyurethane(WPU)에 관하여 많은 연구가 시작되었다.[1,2] 1940년대 반응형 접착제로의 용도 개발을 시작으로 1950년대 까지 이미 섬유, 및 고무 복합체, 가구, 금속 등에 적용되는 산업용 접착제로 성장하였다. 서구 선진국에서는 유기용제 및 유독성 유기화합물이 작업자들의 건강에 미치는 영향에 주목하여 1960년대에 듀폰사에서 친환경적인 수분산 polyurethane adhesive(PUA)가 소개하였으며, Goodrich사는 용제를 사용하지 않는 핫멜트형 PUA를 개발하여 가죽과 비닐시트에 적용하는등 환경적 영향을 최소화 하기 위해 노력을 기울여 왔다. 1970년대에는 세계적으로 지구 환경오염의 개선을 위한 노력이 시작되어 친환경형 접착제 개발이 중요한 이슈가 되었다. 그러므로 핫멜트형 접착제 및 수분산형 접착제의 용도개발이 활발하게 전개되었으며, 주목할만한 접착제 개발은 자동차용 구조용 접착제로 Goodyear사를 통해 이러한 내용들이 소개되었다. 고분자량의 PU을 분산시켜 그 수분산된 상태에서의 점도를 최대한 낮추어야 하는데 acetone 프로세스가 가장 잘 알려져 있다. Acetone은 물과의 상용성이 뛰어나 쉽게 섞이며, 낮은 끓는점을 가져 쉽게 진공하에서 제거가 가능하다. 즉 acetone에 용해되어있는 PU prepolymer에 추가적으로 물을 투입하면서 강한 전단력으로 분산시키고 궁극적으로는

acetone을 제거하면 WPU가 만들어진다. PU은 기본적으로 물과 상용성이 없는 소수성이며, 물에 분산시키기 위해서는 유화제가 필요하다. 특히 반응성 내부유화제는 urethane 주쇄에 친수성 성분을 부여하는 방법이 WPU을 제조하는데 유리하다.

내부유화제는 음이온(anionic), 양이온(cationic), 그리고 비이온(non-ionic)성으로 분류된다. 산업적으로 가장 많이 이용되는 내부유화제는 음이온성으로, 보통 음이온성 WPU은 주쇄에 카르복실산 또는 술폰닉산 그룹을 포함한다. 보통 이러한 카르복실산은 물과의 친화력을 증대시키기 위해 중화단계를 거치고 있다. 이때 사용하는 중화제(neutralizing agent)는 3차 아민(tertiary amines)을 사용된다. 비이온성 반응 내부유화제를 이용한 WPU은 주쇄에 친수성분인 에틸렌옥사이드(ethylene oxide) 그룹이 존재한다. 따라서 비이온성 유화제는 동결안정성, 전해질 안정성 및 강한 전단력 안정성에 있어서 이온성 유화제에 비해 장점이 있다.[3]

PU 가압형 접착제의 개발 및 적용도 전개되었다. 1984년도에는 보스틱사에서 반응성 핫멜트형 접착제를 개발을 필두로 PU 환경친화형 접착제의 형태도 수분산형 접착제, 핫멜트형 접착제, 반응성 핫멜트형 접착제로 다양해졌다. PUA는 PU의 고유한 접착성능, 높은 응집성, 유연성, 저온특성 및 경화속도조절 등의 이점으로 사용자들의 다양한 요구를 충족시켜 줄 수 있어 시장의 수요는 증대되고 있다. 이러한 PUA의 장점과 단점을 아래에 나타내었다. 현재는 거의 유기용제가 함유되지 않는 WPU가 접착제 분야에 부분적으로 적용되고 있는데 뛰어난 접착력, 내구성 및 친환경성으로 자동차 인테리어 분야의 소재 접착제에 적용되고있다. WPU은 매체가 물속에서 분산된 PU 입자로 형성된 이성분계 콜로이드 시스템으로 구성된다. 따라서 본 연구에서는 전형적인 음이온성 내부유화제의 취약한 부분을 비이온성 유화제로 대체하는 것을 목적으로 연구하였다. 또한 대기오염이 심각해지면서 volatile

organic compounds(VOCs)에 대한 규제가 강화되는 등 자동차 실내공기질에 대한 관심도 증가하게 되었다. 이에 따라 자동차 제조사들은 각종 내외장재에 포함된 VOCs 사용을 억제함은 물론 차체 바닥 등에 소음 및 진동을 줄이기 위해 사용되는 소음 및 진동방지 패드나 카펫 등에 접착제 사용을 줄이고 있다.

가시광선 촉매를 내장재에 코팅해 VOCs를 분해하거나 줄이는 연구 등 휘발성 유기화합물의 대기중 방출을 줄이는 다양한 연구도 진행되고 있다.[3] 또한 운전자와 함께 탑승하는 탑승자들의 시선이 많이 머물고 손이 자주 닿는 부분에 친환경 소재가 많이 사용되고 있으며, 고급차는 물론 중형차의 고급 사양으로 자리 잡아 오던 천연가죽시트 대신 직물 시트나 바이오 인조가죽과 같은 비동물성 소재시트를 적용하고 있는 것이 대표적인 예라 할 수 있다. 특히 자동차 인테리어에 적용할 경우, 강한 전단력이 걸리는 롤 코팅시 접착물성이나 기타 물리적인 물성을 해치지 않는 범위에서의 입자 안정성의 향상을 도모하고자 하였다.

접착은 anchor 형태에 의한 물리적 결합력과 화학적 결합을 통해 발현되는데 이때의 화학적결합을 분류하면 원자간의 결합력인 금속결합, 이온결합, 공유결합이 여기에 해당되며 접착제 자체가 분자이므로 수소 분자(H_2)는 공유 결합을 통해 형성된다. 수소 원자는 전자 하나를 가지고 있고, 이 전자를 공유함으로써 안정성을 얻을 수 있다. 따라서 두 개의 수소 원자는 공유 결합을 형성하여 H_2 를 구성한다. 가장 대표적인 수소결합은 물분자(H_2O)이다. 물분자는 산소원자와 두 개의 수소원자로 구성되어 있으며, 물분자에서 수소 원자는 산소원자와 수소결합을 형성하게 된다. 이때, 산소원자는 부분적으로 음전하를 수소원자는 부분적으로 양전하를 가지게 된다. 이 양전하와 음전하 사이에 약한 전기적인 상호작용이 발생하며, 수소결합이 형성된다. 수소결합은 물분자들 사이의 분자간력을 유지하는데 중요한 역할을한다. 수소 분자는

단일 결합을 가지며, 두 개의 전자가 수소 원자 사이에서 공유된다.[4] 이중 주로 공유결합이 접착에 기인하며 Figure 1.1에 나타내었다.[5] 보통 쌍극자 결합은 극성 분자간의 쿨롱힘이 더해져 반데르 발스 결합력보다 강한 결합을 나타낸다. 한편 분자간의 결합력에는 순간쌍극자인 반데르 발스결합과 유도쌍극자 그리고 쌍극자 결합이 있다. 일반적인 수소결합은 한 분자의 산소, 질소, 불소와 결합한 수소와 다른 분자의 질소, 산소, 불소간에 형성되는 쌍극자 결합의 한 종류로서 보통 쌍극자 결합력에 비해 5~10배 가량 높다. PUA에서 특히 주목해야할 사항은 재질표면의 상태와 수소결합 및 계면에서의 활성수소와 접착제의 polyisocyanate가 접착계면에서 화학반응을 통해 공유결합을 형성하여 강력한 계면 접착력을 발현하도록 한다는 점이다.[4] 접착제의 피착체 표면에 대한 젖음성이 좋다는 것은 접착제와 피착체 표면에 분자 수준에 가까운 상호 표면 작용을 갖는다는 것을 의미한다. 피착체 표면에서 접착제의 표면 젖음성은 접착력의 중요한 변수가 된다. 왜냐하면 피착체 표면과 접착제 간의 분자간력은 분자 간 거리가 멀어질수록 급격히 감소하므로 접착력도 당연히 감소하는 결과를 초래할 것이기 때문이다. 표면 장력이 낮은 피착체의 표면에서는 강한 자체 분자간력을 갖는 접착제의 양호한 표면 젖음을 기대하기 어렵다.

수소결합은 원자 간의 화학결합이 아니라 분자 사이에 존재하는 인력 (intermolecular interaction)이다. 특이한 점은 다른 극성 인력에 비해서 훨씬 강하기 때문에 수소 '결합'이라고 부른다. 이러한 특성으로 수소결합을 하는 물질은 분자량이 비슷한 다른 분자들에 비해 녹는점과 끓는점이 높고, 용해 열과 기화열이 크다. 하지만 원자들 간의 공유결합에 비해서는 훨씬 약하기 때문에 열과 같은 외적 요인에 의해 쉽게 분리된다. 물 분자에서 전기음성도가 큰 산소 원자가 부분적으로 (-)전하를 띠고, 2개의 수소 원자가 부분적으로 (+)전하를 띤 굽은 형 구조를 나타낸다. 이러한 극성의 물 분자에 산소

원자와 주변의 물 분자의 수소 원자 사이에 강한 정전기적 인력이 생기는데 이것이 물의 수소결합이다. 왜냐하면 접착제 분자 간의 인력이 재질 표면의 분자와의 인력에 비해 보다 강하게 작용하기 때문이다. 예를 들면, 강한 수소결합과 쌍극자 결합을 갖는 PUA는 낮은 표면장력을 갖는 PU 표면과는 일반적으로 반데르 발스 결합만 존재하므로 양호한 젖음성을 기대하기란 어렵다. 기재에 따라 다소 차이는 있겠지만 표면을 Dyne측정을 하여 결과에 따라 전처리를 실시한다. 그러므로 접착제가 재질에 대한 젖음성을 충분히 확보하기 위해서는 접착제의 표면장력이 재질의 표면장력 보다는 다소 낮아야 된다.[6,7]



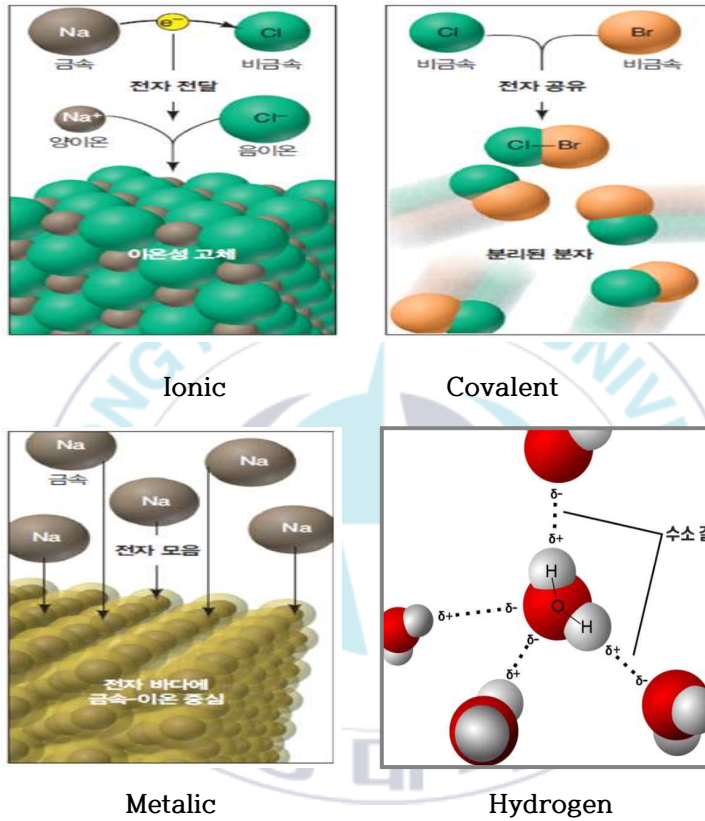


Figure 1.1. Various bondings(ionic, covalent, metallic, hydrogen).

2. 이론적 배경

2-1. 자동차 내장재의 시험평가

가) 진동 테스트

차량을 운전하면 여러구성 요소에 일정한 진동이 발생하게 되며, 진동 test 는 내구성을 보장하기 위함이다. 진동 시험중에 건물의 주변 움직임이 결과를 오염시킬 수 있지만 시설에서는 대량의 베이스와 에어백을 사용하는 환경 움직임을 고려한다. 이런 장치는 우리의 결과가 올바른지 확인하며, 시험 평가 하고 test가 끝나면 바로 결과를 제공하고 자세한 보고서를 받는다.

진동 시험은 부품이 고장까지 임의 진동에 노출 될 때 약점을 식별하여 구성 요소 설계를 개선하는 데 도움이 된다. 진동은 모든 유형의 운송에서 발생하므로 부품의 안전과 수명은 고정 및 불규칙 운동을 모두 거쳐야 하며, 구성부품의 용량을 확인하려면 진동에 대한 시험평가를 실시한다.

나) 기후 시험

자연은 자동차부품의 수명에 매우 중요한 역할을 한다. 일부 기후에는 조기 마모를 촉진하는 조건이 있으며, 뜨겁고 차가운 환경에서는 자동차 부품에 스트레스를 줄 수 있으므로 환경 시뮬레이션을 통해 부품을 전달하여 부품의 수명을 확인한다. 기후 test는 UV 노출, 고온, 저온, 건조 및 습한 조건을 검사한다.

수분은 시간이 경과함에 따라 녹슴과 금속 부품에 중요한 영향을 미치며, 이러한 것들이 자동차 부품에 수분 test를 중요하게 만드는 이유이다. 해안 또는 습한 장소와 같은 많은 지역에서 공기 중 과도한 습기로 인해 자동차 내장재에 녹슴거나, 차량 paint가 부식되거나, 전기 부품이 오작동 할 수 있다. 온도와 습도가 함께 상승하는 경향이 있으므로 둘 다 함께 test한다.

다) 기계적 시험

기계적 공정은 시간이 지남에 따라 마모되고 효율이 떨어질 수 있다. 차량을 계속 운행하기 위해 정상에서 작동하는 전기 및 기계 시스템에 의존하는 자동차의 경우 물리적 작업 test가 중요하다. 자동차 역학 test에는 다양한 system의 엔진 성능 및 효율성 검사가 포함된다. 이러한 test를 통해 여러 요구조건을 충족할 수 있다.

라) 압력 충격 시험

압력 충격 test는 system의 유압 구성 요소를 단계별로 제공한다. 각종 system이 유체 운동을 사용하여 기계적 운동을 만든다. 주기적으로 test를 통해 system이 의도 한 수명 동안 일정한 압력을 유지하고, 정상적으로 작동하는지 확인한다. 새로운 설계 와 model은 성능 수준 일치를 입증하거나 이전 반복을 초과하기 위해 정확한 test를 거쳐야한다. 압력 임펄스 test는 유압 system의 효과를 측정하는 데 큰 도움이 될 수 있다. 압력 충격 시험 장비는 동적 및 정적 압력을 모두 test 할 수 있다. test중 응력의 영향을 검사하는 것 외에도 토크, 변형, 흐름 및 힘을 측정 할 수 있다.

마) 배출 제어 시스템 테스트

오염을 줄이는 것이 그 어느 때보 다 매우 중요한 시기이며, 승용차 한대가 매년 평균 4.6 톤의 이산화탄소를 생성하고 내연 기관은 이산화탄소 외에도 다른 유해 물질을 방출한다. 이러한 오염 물질의 환경 영향을 완화하기 위해 미연방 정부는 배출 기준을 설정했다. 배출되는 온실 가스의 양을 결정하기 위해 엔진 구성품 및 배출 system을 test해야한다. 오염 엔진은 적절한 test 없이 정부로부터 무거운 벌금을 부과 할 수 있다.

바) 외부 테스트

차량의 외부가 내부를 보호하고 표준 스트레스를 견딜 수 없다면 의심 할 여지없이 비정상적인 상황에서 실패 할 것이다. paint 및 외부 코팅을 test 하면 이러한 코팅이 예상대로 내구성이 보장된다. Paint 및 코팅 test에는 마모 및 내후성 검사가 포함된다. Test는 다양한 test 프로그램을 통해 paint를 통과시켜 제품의 신뢰성을 결정한다. 코팅이 test를 통과 할 때 자동차에만 사용할 수 있다.

Test는 염료를 하나 이상의 장력에 노출시키며, 마모 시험은 paint가 견딜 수 있는 스크래치 레벨을 확인하기 위해 paint를 사용한다. 작은 흠집으로 인한 파손을 피할 수 있는 paint의 능력은 소비자에게 매우 바람직하다. 파손에 대한 저항력은 자동차 코팅 수명을 연장시키며, 애프터 마켓 paint 작업이 가능하지만 대부분의 소비자는 자동차의 paint가 차량 수명 동안 지속되기를 원한다.

먼지는 도로에 있는 염분 또는 해염 스프레이에 paint가 노출되는 것을 반복한다. 여러 기후 test를 필요로 하지는 않지만 추운 겨울이나 바닷가에 노출된 장소에 중요하다. 염분 test가 필요하지 않은 장소에서도 비와 햇볕에 paint의 내구성을 유지하려면 날씨 test가 꼭 필요하다.

내화학적, 부동액, 냉각수, 앞 유리 와이퍼 유체, 오일 및 가솔린과 같은 자동차 유체에 노출되었을 때 paint가 잘 보이게 하는 능력을 test한다. Paint가 이러한 물질에 노출되는 것이 불가피하기 때문에 paint가 작업 임계 값을 통과 하려면 내 화학성 test의 품질 성능이 필요하다.

사) 내마모성

내마모성 표준 범위 내에서 test 및 규정 준수 서비스를 제공한다. Test는 자동차 plastic 부품을 마모에 노출시켜 g/m^2 단위의 마모 값 계산한다.

우리는 자동차에 사용되는 plastic 부품의 내마모성 test를 위해 제조업체에 최고의 서비스를 제공한다. 마모 test는 고체 재료의 내마모성을 test하는데 사용된다. Plastic, 금속, 복합 재료, 세라믹 및 두꺼운 코팅과 같은 재료를 각종 방법으로 test할 수 있다. 마모 test의 목적은 일정한 조건에서 내스크래치성 마모에 대한 재료의 순위를 재현할 수 있는 data를 생성하는 것이다. 차량용 plastic 부품의 내마모성은 사용자에게 대한 악영향을 방지하고, 생산에 사용되는 plastic 부품이 노출되는 마모 조건으로 인해 발생할 수 있는 손상 및 상황으로 인한 손상을 최소화하기 위해 매우 중요하다.

차량용 plastic 부품의 내마모성 시험에 사용되는 NES M0136 규격은 시험 요청에 따라 좌우 양쪽에 부착된 추를 통해 마모에 노출되어 g/m^2 의 마모 값을 제공하며, 일정한 속도와 숫자로 회전하는 디스크의 둥근 시험판을 사용한다.

아) 내용제성

자동차 내장재로 사용되는 plastic은 특성상 약품, 침식, 자외선, 변색 등에 취약한 면이 있으며 외관에서 흐름, 흠, 색상의 제한, 무늬 등으로 부터 오는 표면 결함을 갖는다. 이런 문제점들을 해결하기 위하여 예전부터 용제형 아크릴락카를 도장하여 plastic 소재가 갖는 결함을 보완하고 있었으며, 지난 40년 동안 plastic이 나무, 금속, 세라믹 등을 대체하여 급성장을 지속함에 따라 plastic용 도료 분야는 paint 산업에서 가장 빠르게 성장하는 분야 중의 하나이다.

Plastic의 대체는 비용 절감과 설계 디자인의 자유를 제공하고, 나아가 자동차 분야에서 차체 경량화를 통한 연료의 효율성 향상을 꾀할 수 있다. Plastic에 도료를 도장 함으로써 스크래치, 마모, 약품 등으로 인한 소재의 손상으로 부터 외관을 보호할 수 있는 기능을 제공하며, 가소제 추출로 인한

소재의 무름을 방지하는 역할도 한다. 이러한 용제형 도료들에 함유된 다량의 유기 용제들은 환경 오염을 유발시키고, 작업자의 건강의 해치는 문제가 있으며, 해외에서는 각종 환경 관련 법규에 의해 제제를 받고 있다. 선진국을 중심으로 한 환경 보호 프로그램에 따라 도료 메이커에서는 용제 함량을 줄이려는 시도가 계속되고 있다. 일반적으로 고형분이 10~13%의 용제형 아크릴 도료가 적용되고 있는 차량용 plastic소재 분야에서 수용성 도료의 적용은 VOCs 절감 측면에서 일대 혁신을 가져왔다.

수용성 도료는 건강과 환경적인 이점을 가질 뿐만 아니라, 용제형 도료의 구성 성분, xylene, methyl ethyl ketone(MEK) 또는 methyl isobutyl ketone(MIBK)과 같은 강 용제의 공격으로 인한 plastic 표면의 균열이나 침식을 극복할 수 있다. 이러한 용제형 도료는 건조 과정에서 완전하게 휘발되지 못한 잔류 용제 및 도막에 유연성을 부여하는 가소제의 영향으로 자동차 내부와 같은 밀폐 환경에서 냄새를 유발시키며, plastic와의 부착을 위해 종래 용제형 도료에서 사용되는 메틸메타크릴레이트나 부틸메타크릴레이트 등은 도막의 내마모성이나 내스크래치, 내약품 또는 내알코올성등의 물성 저하 요인으로 작용할 수 있다. 이렇게 용제형 도료의 환경 물리적 결함을 해결하기 위해 여러 기업들을 중심으로 수용성 도료를 plastic 내장재에 적용하고 있으나, 수용성 수지가 지니는 물성적인 한계와 에멀전을 용착시키기 위한 고비점 유기 용제의 사용 등으로 본래 수용성 도료가 갖는 특징에 제한 사항으로 작용되어 왔다.

Plastic 코팅의 주요 문제는 폴리프로필렌과 같은 낮은 표면에너지 특성을 갖는 소재의 부착 성능이다. 부착은 도료와 소지간의 계면 장력으로부터 발생하며, 부착은 소재로부터 도막을 분리하는데 필요한 부착의 일로부터 측정된다. 이렇게 도장하려는 plastic 소재 표면의 습윤은 우수한 부착을 얻기 위한 필수 요소이며, plastic 표면의 습윤성능은 주로 화염이나 코로나 방

전 처리를 통한 소지와 도료간의 표면장력을 맞추는 것에 의해 결정된다. 이러한 plastic 소재의 전처리는 소재의 표면에너지를 증가시켜 도료의 표면에너지와 동등한 수준으로 맞추는 방법이며, 이러한 관점에서는 paint의 표면에너지를 낮게 하여 plastic의 수준으로 조정해야 한다. Plastic용 도료의 성능은 배합의 구성 요소에 따라 큰 영향을 받는다. 수지는 일반적으로 paint의 부착 특성을 부여하는 기능을 하기 때문에 소재의 계면에서 먼저 흡수되지 않도록 다른 구성물의 종류나 투입량이 고려되어야 하며, 개발자는 구성물과 안료, 충전제, 첨가제 등과의 상호작용을 연구해 원료를 선정해야 하며, 수지는 안료를 완전히 습윤시켜야 수지와 plastic 소재의 접촉하는 부위에서 양호한 부착을 얻을 수 있으며, 폴리에테르 변성 폴리디메틸실록산 타입의 분산제와 습윤제가 도움이 될 수 있다. 상기 첨가제의 농도는 소지와 도장 방법에 의해 결정되며, 설계자는 배합에 과량 투입하지 않도록 주의해야 한다. 그렇지 않으면 첨가제에 의해 우선적 소지 습윤이 발생하여 수지의 부착 강도를 저하시킬 수 있다.

VOCs 절감 및 유해성 감소를 위해서는 배합 설계에 대한 새로운 접근법이 필요하다. 이렇게 물에서 수지를 분산할 경우 친수성기와 계면활성제의 도입에 의한 약한 결합 연결고리의 형성으로 내약품성이 감소될 것이 분명하다. 그렇지만 수용성 수지의 가교는 내약품성을 향상시키고, 초기 경도를 촉진시킬 수 있다. 예를 들면 수용성 아크릴 수지, 수용성 폴리우레탄 수지, 수용성 아크릴-우레탄 수지 등은 부착 성능이 우수하여 적용이 가능하다.

고형분 약 40%의 수지가 현재 수계 system에 사용되고 있으며, plastic 도료 시장에서 빠른 성장을 보이고 있다. 이러한 분야에서의 도료 기술은 열가소성, 열경화성 아크릴 에멀전, 수용성 알키드, 에폭시, 우레탄 등으로 다양하며, 일액형 또는 이액형 system으로 구성되어 자연 건조, 산화 경화 또는 가교 경화 등의 건조 메커니즘이 적용될 수 있다.

수용성 아크릴 수지는 간편한 제조 공정, 우수한 안료 습윤성, 경제적인 원재료비 등을 장점으로 한 에멀전 합성 프로세스로 제조되어 광범위하게 개발 적용된 수지 중의 하나이다. 일반적으로 아크릴 에멀전 도료의 도막 물성은 수지에서사용된 모노머의 유리전이온도와 최소필름형성 온도에 큰 영향을 받으며, 모노머의 조성에 따라 내약품성, 내마모성, 에멀전 등의 물성이 결정된다.

수용성 PU 수지는 자동차 plastic 도료용으로 널리 사용되고 있는데, 이것은 마모성, 충격성, 스크래치성등에서 우수한 물리적 특성을 나타내기 때문이다. 이런 효과는 작은 입자 크기, 좁은 폭의 분자량 분포 등으로 인한 인접효과와 쉬운 유합 등에서 기인한다.

도료에서는 일반적으로 수용성 PU 수지와 수용성 아크릴 수지의 물리적 혼용 또는 공중합 형태로 적용되고 있는데, 화학적 반응에 의한 두 수지의 결합은 PU 수지로 부터의 빠른 경도 전개, 우수한 내마모성, 약품성과 아크릴 수지의 우수한 안료 습윤성, 경제적인 원재료비 등 많은 이점을 제공한다. 현재 자동차 plastic 내장 코팅 분야에서 요구하는 도장재의 품질로는 도막 건조 후에 냄새가 발생하지 않고, 내약품성, 내알코올성, 내스크래치성 등의 특성 및 시스템상 별도의 상도가 도장되지 않기 때문에 이 정도의 내구성을 필요로 하고 있다.

MEK test의 한계 중 하나가 사람이 실시하는 시험이라는 것이다. 따라서 문지르는 속도, 힘, 시간 등의 차이로 시험결과가 달라질 수 있기 때문에 누르는 힘이나 속도, 거리 등은 위 ASTM규격이나 시험요구 조건 등에 제시될 수 있다. 하지만 현장이나 시험실에서 간편하고 빠르게 경화도를 파악하는데 매우 유용한 시험방법으로 애용되고 있으며, 시험실에서 더욱더 정확한 시험을 위해서 인위적으로 정확도를 높이기 위하여 시험 장비도 개발되어 사용되고 있다.

차량용 도막의 내용제성 시험장치에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 시험자에 따라 발생할 수 있는 재현성 문제를 해결하여 시험의 오차를 줄이고, 상기 내용제성 시험의 정확도를 높일 수 있으며, 시험자가 직접 손톱으로 스크래치하지 않게 되므로 인체에 무해한 새로운 자동차용 도막의 내용제성 시험방법도 있다. 이렇게 내용제성을 시험하기 위한 방법에 대해 좀 더 세부적으로 살펴보면 제작 후 1일 이상 경과한 시험용 도막 위에 용제를 묻힌 면포를 올려 놓고, 매 1분마다 2 kg의 힘으로 손톱으로 4회를 스크래치한다. 상기 시험용 도막을 시험자의 손톱으로 스크래치한 후 하층 도막면이 나타난 시간을 기록한다. 이러한 시험평가는 재현성이 어렵다.

문제점을 해결하기 위해 발명한 것으로서, 시편이 올려지는 지지플레이트와 상기 지지플레이트에 시편을 고정시키는 시편고정대와 시험자가 손으로 잡고 평행 왕복운동을 시키는 작동로드와 상기 지지플레이트상에 지지되며 상기 작동로드를 지지하여 주는 지지대와 상기 작동로드의 일측단에 고정되어 시편에 일정한 하중을 부여하는 무게추와 상기 무게추와 대응하는 작동로드 하단위치에 고정되어 상기 시편을 스크래치하는 작동편을 포함하여 구성됨으로써, 좌우 흔들림없이 항상 동일한 하중으로 동일한 시편 위치를 스크래치해 줄 수 있어 시험의 오차를 줄이고, 내용제성 시험의 정확도를 높일 수 있다.

시험자가 직접 손톱으로 스크래치하지 않게 되므로 인체에 무해한 새로운 자동차용 도막의 내용제성 시험장치로 연필경도계를 사용하여 내마모성을 시험평가한다.

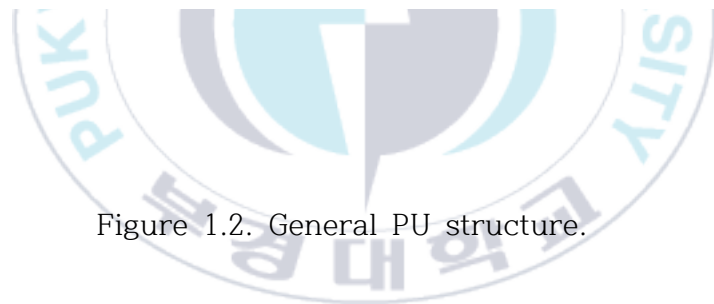
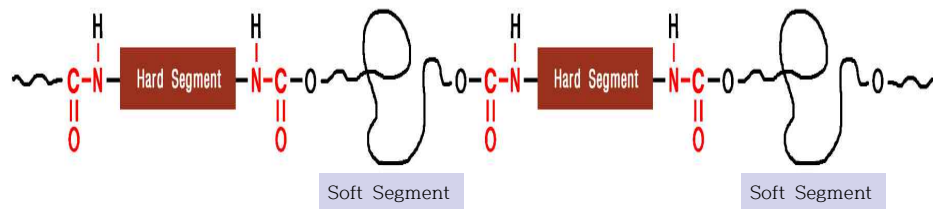
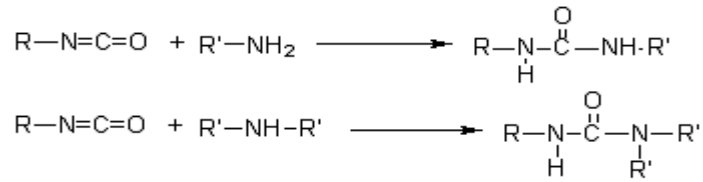
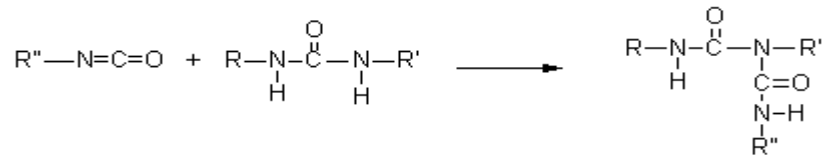


Figure 1.2. General PU structure.

isocyanate와 반응한다.



Urea반응에서는 요소 결합의 활성 수소는 isocyanate와 반응하여 biuret 결합을 형성한다. 가교 결합의 한 형태가 된다.

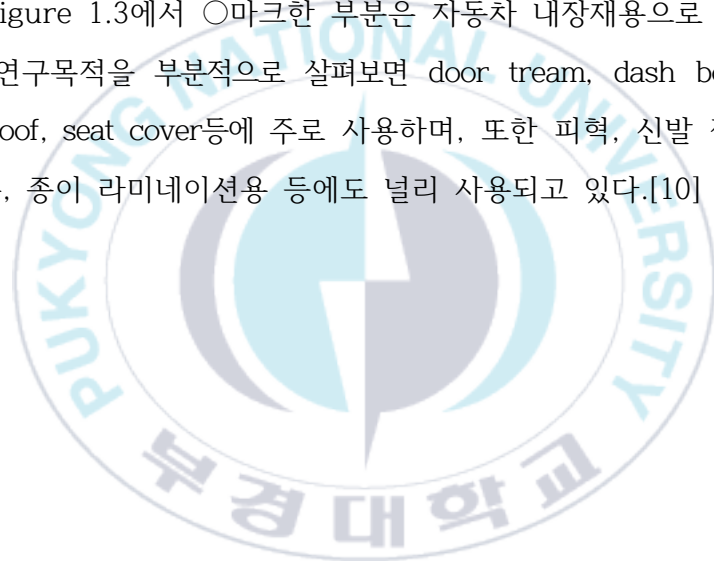


이러한 방법으로 반응을 진행할 수 있다.

수분산형 coating의 제조방법은 다음 장에서 상세하게 기술하였으므로 이 장에서는 접착제와 관련된 부분만 간단히 언급하고자 한다. 또한 이온성 수분산형 접착제는 비이온성 접착제에 비하여 전해질, 용제, 및 각종 첨가제에 대한 안정성이 좋지 않으므로 첨가제의 선택에서 주의가 필요하다. 수분산형 접착제/coating제의 제조공정 대부분은 acetone 프로세스와 prepolymer 프로세스가 일반적이다. 이러한 프로세스를 통해 고분자량의 수분산형 접착제 생산이 가능하다. 수분산형 접착제의 입자 크기와 분산 안정성은 이온성 작용기의 함량에 영향을 받는데 함량이 증가할수록 입자의 크기는 작아지며 분산 안정성은 증가한다. 또한 수분산형 접착제도 다른 접착제와 마찬가지로 초기고정성 및 기타 접착물성의 향상을 위하여 수분산형 경화제를 혼합하여 가교반응을 유도한다. 수분산형 접착제의 점도는 분자량보다는 이온성 작용기의 농도, 고형분의 함량, 평균입자의 크기, 입자의 분포에 따라 달라지며 일반적으로 작용기의 농도와 고형분의 증가에 따라 증가한다.[9] 이때 사용되는 가교제로는 polyazilidine, polycarbodiimide, melamine formaldehyde 그리

고 수분산이 가능한 poly isocyanate 등이 있다. 하지만 polyazilidine 경화제는 독성 때문에 스프레이 공정에는 사용하지 않으며, melamine formaldehyde는 경화과정 중에 발암성의 포름알데히드가 발생하기 때문에 통상 저온 경화성이 좋고 수분산이 가능한 polyisocyanate가 주로 사용된다.

수분산형 접착제는 수분산 상태이기 때문에 낮은 점도로 스프레이와 같은 방법으로도 도포가 가능하고 다른 수분산 형태의 접착제, 예를 들어 아크릴계 에멀전이나 클로로프렌 라텍스와 특별한 처리없이 혼합 사용이 가능하여 다양한 물성발현에 따른 사용범위를 넓일 수 있는 장점이 있다. 이러한 접착제는 특히 Figure 1.3에서 ○마크한 부분은 자동차 내장재용으로 많이 사용되며 현재 연구목적은 부분적으로 살펴보면 door tream, dash board, sun visor, sun roof, seat cover등에 주로 사용하며, 또한 피혁, 신발 접착용, 가구용, 섬유용, 종이 라미네이션용 등에도 널리 사용되고 있다.[10]



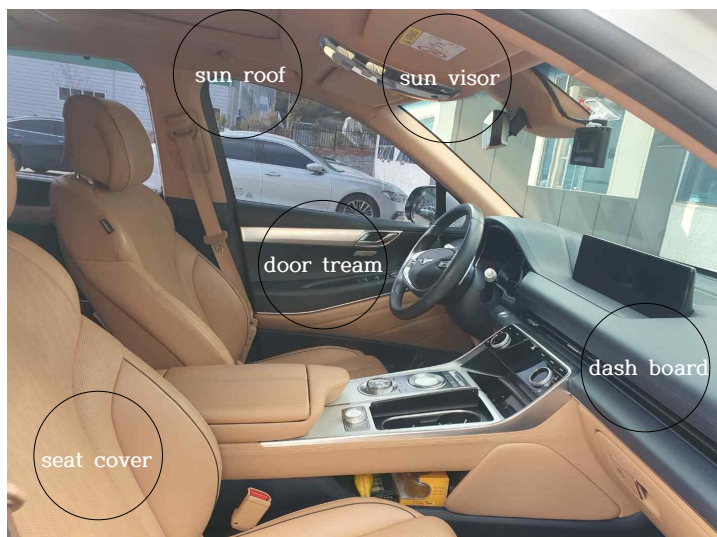


Figure 1.3. Car interior material parts.

2-3. Polyurethane의 분자량 조절

작용기의 반응성에 따라 분자량의 영향을 살펴보면 화학반응은 상호 반응성인 작용기들이 서로 충돌하여 진행된다. 작용기들은 각각 확산되어 점점 멀어져 가거나 또는 반응이 일어날 때 까지 반복적으로 충돌한다.

정상적인 조건에서는 작용기들은 그들 자체 분자의 충돌빈도와 무관하다. 따라서 작용기의 반응성은 분자 크기에는 무관하게 되는 것을 기대할 수 있다.[10-13] 본래 가능성이 있는 각각의 반응들은 동등한 확률로 일어날 수 있고 그들의 비교적인 우세성은 오직 단량체, 이량체, 삼량체 등등 분자종이 갖고 있는 작용기의 비교적인 수에만 의존한다. 동등한 반응성을 갖고 있다는 가정은 단계반응의 어느 단계에서나 함축되어 있다.[11-13]

PU은 양 말단에 히드록시기(-OH)를 가지는 poly (propylene glycol)(PPG)나 poly (tetramethylene ether) glycol(PTMG), polyester diol, poly caprolactone(PCL)등의 polyol에 과량의 toluene diisocyanate(TDI)나 diphenylmethane diisocyanate(MDI)를 중합 반응하여 말단에 isocyanate기 (-NCO)를 갖는 prepolymer를 만든 후 아민이나 diol과 같은 사슬 연장제로 부가중합하여 여러 PU수지가 만들어진다. PU의 작용기로서는 이소시아네이트기가 있고 폴리올 사슬의 하이드록실 기와 dimethylol propionic acid(DMPA)에 붙어 있는 하이드록실기가 있다. 또 사슬연장제에 붙어 있는 아민기가 있다. 이러한 작용기들은 반응이 진행됨에 따라 위의 작용기의 반응성 원리에 따라 일정한 반응성을 보인다고 가정할 수 있다.

폴리우레탄과 같은 중부가 중합에서 고분자의 분자량은 Carothers에 의해 유도된 식으로 예측할 수 있다. 이 예측은 위에서 서술한 반응성의 원리에 기초한 것이다. 단량체 단위에 관한 수평균 중합도는 다음 식으로 주어진다.

$$\overline{X_n} = \frac{N_0}{N} \dots\dots\dots(1-1)$$

여기에서 N₀ 는 반응 개시 전부터 있었던 분자수이고 N 은 중합이 t시간 진행된 후에 남아있는 분자이다. 작용기가 동등한 수로 존재한다고 가정하면 t시간 반응 후 반응도 p 와 X_n를 상관시킬 수 있다. 여기서 p 는 다음의 정의로 나타낸다.

$$P = \frac{\text{반응한작용기의수}}{\text{개시전의작용기의수}} \quad (1-2)$$

다시 말해서 p 는 초기에 존재했던 작용기가 t 시간까지 반응했을 확률이다. 작용기들 사이의 한 짝의 반응으로 분자의 총 수가 하나씩 줄어들므로

$$P = \frac{N_0 - N}{N_0} \quad \text{또는} \quad \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1-p} \dots\dots\dots(1-3)$$

이고 최종적으로 위 (1-1), (1,2)와 (1-3) 식들을 결합시키면 Carothers식이 얻어진다.

$$\overline{X_n} = \frac{1}{1-p} \dots\dots\dots(1-4)$$

일반적인 Carothers 식은 다음과 같이 얻어진다.

$$\overline{X_n} = \frac{1+r}{1+r-2rp} \dots\dots\dots(1-5)$$

위의 식에서 p 가 1 에 접근할 때 즉 작용기들이 모두 반응에 참여했다고 가정하면 위식은 다음과 같이 간단히 정리할 수 있다.

$$\overline{X_n} = \frac{1+r}{1-r} \dots\dots\dots (1-6)$$

폴리우레탄의 제조시 프리폴리머의 분자량을 계산하고자 할 때 위의 식을 이용하여 간단히 구할 수 있다.[11,12]

이러한 이소시아네이트와 하이드록실기를 갖는 물질 사이의 몰비가 프리폴리머의 분자량에 큰영향을 미침을 알 수 있다. 위의 몰비는 프리폴리머의 분자량을 결정하는데 사용되지만 실제 폴리우레탄의 전체 분자량에 영향을 미치는 것으로서 사슬 연장 효과를 말할 수 있다. 사슬 연장제로는 다이올이나 디아민이 사용되는데 사슬 연장이 전체 분자량을 조절하는데 중요한 역할을 한다. 이러한 효과 이외도 폴리우레탄의 제조에 사용되는 물질 중 폴리올이 차지하는 부분이 매우 크기 때문에 폴리올의 분자량에 따라서도 분자량은 변한다고 볼 수 있다.[11-13] 실제로는 이와 같이 분자량을 예측하여도 얻어지는 값들과 비교하면 상당한 차이를 보이기도 한다.

최근 코팅제는 환경오염이나 안정성의 문제점에 대한 관심이 커짐에 따라 용제에 대한 규제가 엄격해져 무용제형이나 수용액 분산형으로 개발되고 있다. 폴리우레탄 수분산체(polyurethane dispersion, PUD)는 일반적으로 주사슬내에 이온기를 도입해 줌으로써 얻을 수 있으며, 이 PUD를 응용하여 얻어진 코팅막은 유용성 폴리우레탄을 응용한 경우에서와 같이 hard segment와 soft segment의 상분리 현상으로 이들 segment의 특성에 따라 다양한 특성을 나타내는 것으로 알려져 있다.[14,15] 따라서 폴리우레탄의 주사슬에서 hard segment와 soft segment의 화학구조를 변화시킴에 따라 다양한 물성을 가지게 할 수 있고 유연성, 강인성, 내화학성, 내용매성 및 내마모성

과 같은 물성도 비교적 쉽게 제어할 수 있다.[16,17] 일반적으로 soft segment로 사용되는 폴리올의 분자량이 적으면 soft segment의 길이가 짧아져 강인성이 우수해지는 반면 분자량이 큰 폴리올은 soft segment의 길이가 증가하여 부드럽고 유연해지는 특성을 나타낸다.[18]

최근에 많이 이용되고 있는 PUD를 코팅제로 사용하였을 경우, 생성된 도막은 수분에 대한 저항성이 약하고 또한 친수 특성을 나타내서 도막의 기계적 강도가 약하다. 이와 같은 특성을 해결하기 위하여 양말단에 수산기를 갖는 폴리올가노실옥산을 PU 주사슬의 soft segment의 한 부분으로 도입하여 그 특성을 향상시키는 연구가 많이 이루어지고 있다.[19-21]

폴리올가노실옥산은 주 사슬이 유·무기화합물로 된 R_2Si-O 결합으로 이루어져 있어 유연하고, 내수성 및 열이나 산화안정성이 매우 우수한 것으로 알려져 있다. 따라서 양말단에 수산기를 갖는 폴리올가노실옥산을 폴리올과 함께 soft segment로 도입해 줌으로써, 폴리올가노실옥산 PU 수지를 제조하고 코팅제로 응용하고자 하는 연구가 많이 이루어지고 있다.[21]

2-4. 합성 접착제의 종류와 분류

합성접착제의 종류와 분류를 Table 1.1에 나타내었다.

Table 1.1. Synthetic adhesive types

Type	Component	Use	Advantages
우레탄계수지	-NHCOO-	전기전자, 차량, 금속, 건축	내후성, 내유성, 내한성
우레탄수지용제	우레탄 prepolymer	연질염화비닐수지 접착	prepolymer용액 type
우레탄수지에멸전	비닐과결합	plastic접착, 목공, 건재	물질적성질 우수
아크릴계수지	CH=CHCOOH	전기전자, 차량, 금속, 건축	내약품성, 물질적성질 우수
아크릴수지혐기성	디아크릴레이트/과 산화물	금속접착, 자동차, 기계, 전기전자	내후성, 내수성, 내알칼리성
아크릴수지에멸전	아크릴수지에멸전	섬유가공, 포장등	유연성, 내후성, 내수성, 내알칼리성
올레핀계수지	이소부틸렌/무수말 레인산공중합	목재용, 건축용	내열성

2-5. 유화제 특성

유화제는 사슬내에 친수성기와 소수성기를 함유하고 있는 구조로써 유화하기 위하여 필수적으로 넣어야 하는 첨가제이다. 유화는 서로 섞이지도 않고 서로 녹지도 않은 두 액체상에 교반, 균질 등의 기계적인 에너지를 주입하여 하나의 액체가 다른 액체상에 분산되어 있는 상태를 의미한다. 즉 서로 다른 계면 에너지를 가진 두 개의 액체상이 존재하는 상태이다. 유화액이란 말은 “우유와 같이 된다”라는 뜻으로, emulsion 또한 “to milk”라는 뜻의 라틴어로부터 유래한다. 두 개의 액체는 분산상(dispersed phase, or droplet)과 분산매(dispersed medium), 혹은 연속상(continuous phase)에 따라서 여러 종류의 유화액을 형성할 수 있다.

Figure 1.4에서와 같이 기름과 물을 예로 들면 물에 기름입자가 분산되어 있는 경우를 oil in water(O/W) 유화상태이며, 반대로 물입자가 기름에 분산되어 있는 경우를 water in oil(W/O)이라고 한다. 두가지를 연합하여 이중 에멀션 또는 다중 에멀션을 형성할 수 있다. 서로 섞이지 않는 두 가지의 물질을 잘 섞이도록 안정된 에멀전화 시키기 위해 사용하는 물질을 유화제 또는 계면활성제라고 한다. 이러한 유화제는 대부분 한 분자 내에 친수성과 소수성을 가지고 있는 경우가 많다. 대표적인 예로 비누가 있다. 물과 기름은 일반적으로 섞이지 않지만 유화제의 한 종류인 비누나 합성세제를 넣으면 에멀전화 된다.

유화제는 원료 배합 과정에서 서로 다른 재료들과 잘 섞이게 한다. 글리세린, 폴리글리세린, 소르비탄 지방산에스테르, 레시틴이 대표적인 유화제다. 대표적인 유화제에는 글리세린 지방산에스테르, 폴리글리세린 지방산에스테르, 소르비탄 지방산에스테르, 카제이나트륨, 레시틴 등이 있다.

식품에 사용되는 것이 허용된 종류는 모두 28가지 정도다. W/O 에멀전 형성에 사용되는 유화제는 크게 알킬 계열, 실리콘 계열, 당 계열, 혼합된 형

태의 유화제 등으로 나눌 수 있으며 그 종류가 매우 다양하다. 본 연구에서는 여러 종류의 유화제를 구조적으로 분류하여 75%인 W/O 에멀전을 형성시키고, 에멀전을 형성하는 능력과 입자 분포, 시간 경과에 따른 점도의 변화 등의 일반적인 특성과 상온, 고온, F/T 환경에서 2개월간 관찰하여 에멀전의 안정도를 파악하였다. 다양한 유화제를 구조적으로 분류하여 유화제의 특성과 안정도, 점도의 변화 등을 관찰하여 안정한 W/O 에멀전을 형성할 수 있는 시스템을 모색하고자 한다.[22]

에멀전의 입자 크기 및 모양 등을 포함한 물리적 성질은 유화제의 hydrophilic lipophilic balance (HLB), 유화제의 양, 유화제의 용해 위치 등의 조건과 유화 방법에 따라 다양한 양상을 나타내는데, 단일 유화제로는 에멀전의 안정성이 좋은 경우가 많지 않으며, 복합 유화제의 사용이 안정성을 향상시킨다고 알려져 있다. 에멀전은 일반적으로 높은 안정성이 요구되는데 에멀전계에서 최적의 유화제를 선정하는 것은 아주 중요하다.[23]

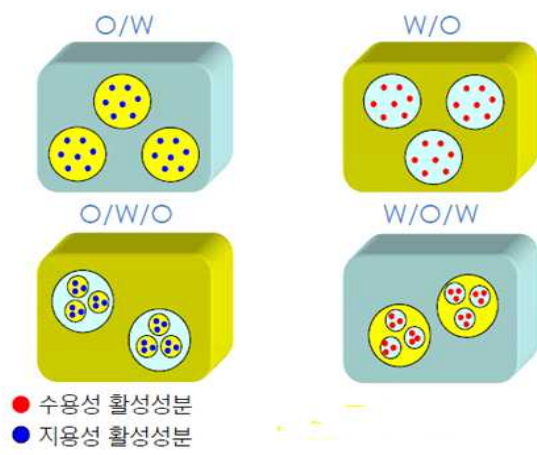


Figure 1.4. Form of emulsion(W/O & O/W).

(1) 형태 및 특성

유화액은 불투명한 색을 띠는데, 그 이유는 분산상과 분산매 사이 경계면에서 빛의 산란(scattering)현상이 발생하기 때문이다.[24] 에멀전도 그 기원과 이화학적 특성에 따라 구분지어서 명명하기도 한다. O/W 에멀전을 기준으로 일반에멀전, 마이크로에멀전, 나노에멀전으로 구분지어 서로 다른 특성을 설명할 수 있다. 앞서 설명한 일반적인 유화 혹은 에멀전은 열역학적으로 불안정(thermodynamically unstable)하고, 입자 직경이 0.1 μm 에서 100 μm 로 외관상 불투명한 색을 띤다. 일반적으로 O/W emulsion 상에서 기름 대비 유화제의 양이 적은 양이 들어가며, 기름 대비 유화제의 양은 1/10 정도이며, 3 m^2/g 의 높은 표면적을 나타낸다.

마이크로유화 혹은 마이크로에멀전(microemulsion)은 물, 기름, 유화제의 혼합체로써 콜로이드의 응집으로 구성된 시스템이다. 일종의 micelle과 유사한 형태이지만 유화제로만 구성되지 않고 기름이 매우 적은 양으로 들어 있어 다른 형태를 나타낸다. 마이크로에멀전(microemulsion)은 마이셀과 유사하게 열역학적 안정성 측면에서 매우 안정화를 이룬 시스템이다. 일반적인 에멀전과 달리 열역학적으로 안정적인 특징을 나타내고, 콜로이드의 입자크기를 나타내 입자의 직경이 5~50 nm를 나타낸다. 이는 요즘 관심을 보이는 나노 크기로 표현될 수 있으나, 나노기술이 정의되기 전에 기존의 에멀전과 구분되어 다른 성격을 보여 마이크로에멀전으로 먼저 명명되었다.

입자의 크기가 매우 작아 주파수가 높고 파장이 긴 빛이 더 산란되어 틴들 효과에 의해 더 푸른색을 띠고 외관상 투명한 용액처럼 보여 하나의 액체로만 구성된 것으로 착각하기 쉽다. 일반적으로 유화제가 기름보다 더 높은 농도로 혼합되어 있기도 한다. 입자의 크기가 매우 작아 300 m^2/g 의 높은 표면적을 나타낸다. 나노에멀전(nanoemulsion)은 기존 에멀전의 정의를 동일하게 따르고 매우 작은 입자로 제조시 이를 나노에멀전이라 한다. 매우 작은

입자의 영역은 고전적인 유화의 크기 즉 0.1 μm 크기 미만의 영역으로 직경이 10~100 nm를 나타낸다. 열역학적으로 불안정한 것이 마이크로에멀전과 다르고 고전적인 에멀전과 동일한 성격을 나타낸다. 외관상 투명한데, 이는 입사광의 파장의 1/4을 초과하여야 빛이 산란되는 데에 기인한다. 일반적으로 가시광선은 390~750 nm 정도로, 방울의 크기가 100 nm 이하인 경우, 그냥 빛이 산란없이 통과하게 되어 외관상 투명하게 보인다.

기름과 유화제의 비율이 동일하게 혼합 제조하는 경우가 많고, 표면적은 30 m^2/g 으로 나타난다. 외관상 지니는 특성이 비슷하여 나노에멀전과 마이크로에멀전은 착각하기 쉽다, 하지만 열역학적인 안정성을 보이는 마이크로에멀전과 나노에멀전은 엄격히 다르게 구분된다. 최근들어 마이크로에멀전과 나노에멀전을 구분지어 사용하지 않고 서브마이크론 영역의 입자는 모두 나노에멀전으로 통칭하여 구분짓지 않고 사용하기도 한다.

(2) 유화 안정화를 위한 방법

유화를 안정화시키기 위한 방법으로는 침강속도 법칙에 의거하여, 분산상과 분산매의 밀도차를 최소화하고, 분산매의 점도를 크게 하거나, 입자의 크기를 작게 해주는 방법이 있다. 하지만 이런 요건들은 성분을 바꿔줄 수 없거나 입자의 크기를 최소화하는데 기계적인 힘만으로는 한계가 있다. 기타 입자의 표면에 전하를 띠게 하여 정전기적인 반발력을 크게 해주면 브라운 운동 (Brownian movement)에 의해 입자가 서로 가까워지는 순간 다시 서로 밀쳐내는 성질이 발생하여 분산성이 시스템 내에 잘 분산되게 해준다.[25]

유화의 안정성 예측을 위해 입자를 제조하면 제타 전위를 측정하여 전하값의 음 혹은 양의 부호와 상관없이 전하량 값이 50 mV 이상의 값을 지니면 시간에 따른 유화가 보다 안정적으로 오래 유지된다.

유화액은 불투명한 색을 띠는데 그 이유는 분산상과 분산매 사이 경계면에

서 빛의 산란현상이 발생하기 때문이다. O/W에멀전을 기준으로 일반에멀전, 마이크로에멀전, 나노에멀전으로 구분지어 서로 다른 특징을 설명할 수 있다.

(3) 유화제의 분류

1) 음이온 계면활성제

음이온 계면활성제는 물에 용해될 때 친수기 부분이 음이온으로 해리되며 carboxyl, sulfate, sulfonate, phosphate 등으로 구분할 수 있다. 이러한 음이온 계면활성제는 세정력, 기포력이 우수해 세안용 비누, 세안크림, 면도 크림, 샴푸, 치약, 세정제품 등에 사용된다.

2) 양이온 계면활성제

양이온 계면활성제는 물에 용해될 때 친수기 부분이 양이온으로 해리되는 것이고 세정, 유화, 가용화 등 통산의 계면활성 효과를 응용함과 동시에 화장품에서는 특히 모발에 흡착해 유연효과나 대전 방지 효과를 나타내기 때문에 헤어린스에 이용된다.

3) 양쪽성 계면활성제

양쪽성 계면활성제는 분자내에 양이온성 관능기와 음이온성 관능기를 1개 혹은 그 이상을 동시에 갖고 있는 것을 말한다. 일반적으로 알칼리성하에서 음이온으로, 산성하에서는 양이온의 양쪽 이온으로 해리된다.

4) 비이온성 계면활성제

비이온 계면활성제는 이온성, 양쪽성 계면활성제와 달라서 분자 중에 이온으로 해리되지 않는 수산기(-OH), 에테르 결합(-O-), 아마이드 결합(-CONH-), 에스테르 결합(-COOR) 등을 분자 중에 갖고 있는 계면활성제이

다. 비이온성 계면활성제의 친유기와 친수기의 밸런스 차이에 따라 용해도, 습윤력, 침투력, 유화력, 가용화력 등의 성질이 달라진다. 이런 비이온 계면활성제는 유화력이 우수해 크림, 로션 등의 유화제로 화장수, 스킨, 향료 등에 가용화제로 사용된다.

5) 전기적 성질에 따른 분류

유화제 중 수용액에서 이온화하여 활성제의 주체가 음이온이 되는 것을 음이온 계면활성제 혹은 음이온계 유화제라고 한다. 음이온계 유화제는 알칼리 (pH 10~14)에서는 표면활성이 높아 효과적이지만, 산성 쪽으로 갈수록(pH 10~7)유화기능은 떨어진다. 비누나 알킬벤젠술포산염 등이 이에 속한다. 반대로 이온화하여 양이온이 되는 것을 양이온 계면활성제, 혹은 양이온계 유화제라 한다. pH가 낮은 범위에서 효과가 나타난다. 고급아민할로젠화물, 제사암모늄염, 알킬피리디늄염이 이에 속한다.

양성유화제는 물속에서 양이온과 음이온으로 전하되며, 모든 pH범위에서 유효하지만 등전점 부근에서는 효과가 없다. 여기에는 아미노산, 레시틴 등이 속한다. 비이온계 유화제는 물속에서 어떠한 이온도 형성하지 못하며, pH와는 무관하고 모든 유화제에 모두 적용된다. 여기에는 mono diglyceride, 폴리에틸렌글리콜류 등이 속한다.

6) 합성 유화제 분류

합성 유화제는 인위적으로 필요한 성분들로 합성한 유화제를 말한다. 대표적인 합성 유화제로는 자당지방산 에스테르, 글리세린지방산 에스테르, 솔비탄지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌 지방산 에스테르 등이 있다.

7) 천연 유화제 분류

천연물 유래 유화제로는 단백질, 다당류, 사포닌, 인지질, 코코베타인, 잔탄검 (xanthan gum), 밀랍(beeswax) 등이 있다.

(4) Polyurethane의 동향

Freedonia에 따르면 미국의 PU 시장은 자본의 투자 및 지출이나 기술적 노하우의 필요 수준이 매우 높다는 특성으로 인해 진입장벽이 매우 높은 시장으로서, 경쟁 구도를 구성하는 대부분의 기업들이 모두 미국 내 생산을 기반으로 운영되고 있다. Figure 1.5와 같이 PU 시장을 구성하는 주요 기업으로는 BASF, Carpenter, Covestro, Dow, Huntsman, Stepan, Wanhua Chemical 등이 있으며, 그 중에서 특히 BASF, Covestro, Dow 및 Huntsman의 4개 기업이 시장을 선도하고 있다. BASF는 독일계 다국적 기업으로 전 세계에서 가장 큰 화학 기업으로 꼽히며, 미국 시장에서는 Lupranate, Lupraphen, Pluracol 등의 브랜드로 polyurethane을 포함한 다양한 화학 제품을 여러 경로를 통해 판매하고 있다.

독일계 화학소재 생산 기업인 Covestro 역시 세계적인 polyurethane 및 polycarbonate 생산 업체이며, Acclaim, Desmophen, Hyperlite, Desmorapid 브랜드를 보유 중이다. 미국의 플라스틱 및 화학 제품 생산 기업인 Dow는 연질 및 경질 폼을 포함해 거의 모든 종류의 polyurethane 제품을 생산 중으로, 대표적인 Dow의 PU 제품 브랜드로는 Delta Therm, Diamondlock, Betafoam, Enerlyte, Vorasurf 등이 꼽힌다. 또한 다국적 화학 기업 Huntsman Corporation은 Rubinate, Jeffol, Rubiflex 등의 브랜드명으로 제품을 판매하며, 2020년 미국의 스프레이 폴리우레탄(spray polyurethane) 생산 기업 Icynene-Lapolla를 인수한 후에는 PU 접착제 시장에도 진출한 바 있다.

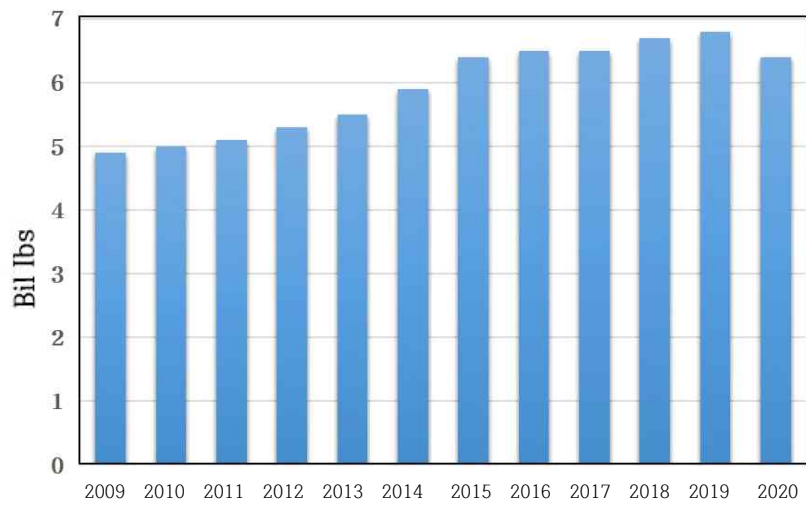


Figure 1.5. US Polyurethane market for 2009~2020.

2-6. 플라즈마

고체, 액체, 기체에 이어서 4번째 상태로 일컬어진다. 플라즈마를 실험적으로 생성하려면 기체를 초고온으로 가열하면 된다. 이때 원자와 분자 간에 격렬한 충돌이 일어나게 되어 전자와 이온으로 분해된다. 기체의 상당부분이 이온화되면 고체·액체·기체와는 전혀 다른 성질을 띠게 된다.

수소가 완전히 이온화하여 형성된 플라즈마는 전자와 양성자(수소 핵)만으로 구성되어 있다. 플라즈마는 전기장이나 자기장과 같은 외부 영향과의 상호작용이 다른 물질 상태와는 특이한 반응을 보이며, 전기장과 자기장하에서 전도성 유체의 이와 같은 특이한 거동을 나타내는 자기유체역학의 법칙을 따른다.

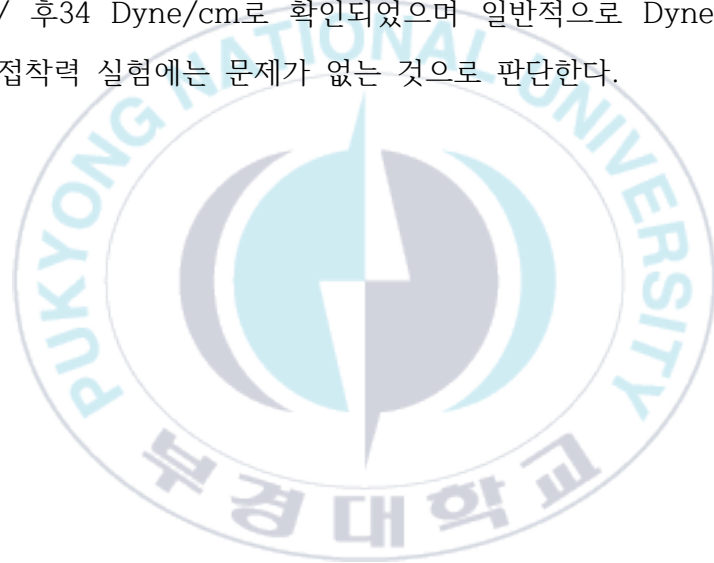
플라즈마는 이온, 전자, 중성원자, 분자, 광자가 혼합체를 이루고 있으면서 내부의 전자가 이온과 결합해 중성 입자를 이루며 광자가 흡수·방출되고 있는 혼합체로 생각할 수 있다. 플라즈마상에 대한 현대적인 개념은 1950년대 초에 생겨난 비교적 새로운 개념이다. Dyne(다인링크)을 통해 표면 장력을 측정하고자 표면에 Dyne 등을 이용해서 측정하며, 주로 오일류에 의해 오염이 되며, 오염은 빠르고 정확하게 체크되어야 한다. 또한 바로 시각적으로 오염도를 확인할 수 있다.

플라즈마를 처리하여 생산 현장에서 필름 시트, Plastic 용기 등을 생산할 때 일반적으로 코로나 방전에 의한 표면 처리를 필요로 한다. 표면 처리가 부족할 경우, 인쇄 잉크의 도포가 어렵고, 표면 처리가 높을 경우 필름 및 시트에 Blocking 현상이 발생할 수 있다. 이에 적정 상태의 표면 처리가 생산 제품의 품질을 결정하는 중요한 요소가 되고 있다. 현재 정확한 표면 장력의 측정을 위해 국제적으로 표면장력 시험 방법이 ASTM 표준 D2578 과 TAPPI 시험방법 T698Cm-91 로 규정되어 사용되고 있다.

30 여년 동안 Dyne 용액은 사출, 성형, 인쇄 분야 에서 제품 표면의 습윤

과 유착 상태를 측정하는데 사용되어 왔다.

시험 검사는 시료의 표면에 측정시약이 어떻게 반응하는가에 기초하여 결정된다. 30~60 Dyne/cm의 16 가지 짝수 Level 로 구성되어 있으며, 사용 분야는 polyethylene terephthalate(PET), polyethylene(PE), polypropylene(PP), chlorinated polypropylene(CPP), oriented polypropylene(OPP) 등의 필름 및 비흡수성 물질의 표면장력을 측정하기 위하여 사용 된다. Dyne 측정으로 표면의 플라즈마 처리 정도를 알 수 있으며, Dyne 측정 용액은 30~60 Dyne/cm이다. 처리전 Dyne 용액으로 측정한 결과 전27 / 후34 Dyne/cm로 확인되었으며 일반적으로 Dyne 측정값이 30이상이면 접착력 실험에는 문제가 없는 것으로 판단한다.



제 II 장

WPU를 이용한 IPN 구조화 라텍스입자의 특성

Chapter II

Characteristics of IPN-using structured latex particles for WPU



제 II 장

WPU를 이용한 IPN 구조화된 라텍스입자의 특성

1. 서론

최근 환경문제의 해결을 위한 코팅제 및 접착제 응용분야에서 WPU의 사용이 날로 증대하고 있다.[26] 본 연구에서는 WPU의 코팅제 적용에서 urethane의 hard segment(경질성분)을 증가하게 되면 기계적 물성이 증대하는 경향이 있다. 그러나 film형성, 탄성적 성질 특히 신율이 급격히 감소하는 경향이 있다. 또한 hard segment의 증가는 WPU의 가격상승을 동반하게 된다.

스티렌이 아크릴로니트릴 20~30%와 공중합되면 PS에 비해서 높은 연화점과 강성 및 내용제성을 가진 재료가 얻어진다. 이 폴리머는 투명하지만 무색은 아니며, 무착색 상태에서 황색색조를 띤다. 이 재료는 PS보다 양호한 스트레스 크랙성 및 높은 충격강도를 갖으며, 스티렌과 아크릴로니트릴의 공중합으로 되어 있어 AS라고도 하나, 국제적으로는 styrene acrylonitrile copolymer(SAN)으로 통용되고 있다. 또한 이 수지는 식품에 의한 저항성이 양호하고, 내크리프성이 높으며 -40~50 °C에서 충격강도가 변하지 않고 유지되어 높은 가열온도편차를 가지고 있다. SAN은 수축률은 낮으며, 약 0.05%의 비결정성 수지이다.

강 내성물질인 아크릴로니트릴 분자의 극성 때문에 copolymer는 탄화수소에 대해 PS보다는 양호한 내성을 가지며, 산, 알칼리, 세제, 유지 석유 및 염용액에 견딘다. 방향족에 의해 팽윤하며, 케톤 및 메틸렌클로라이드에 용해한다. 알코올에 대한 내성은 약간 있으며, 염소화 탄화수소로의 내성은 약하다. 내후성은 양호하지 않지만 안정제에 의해 개선된다. 통상 깨지기 쉬운

것으로 분류되는 투명 성형품이다. 사염화탄소에 쉽게 용해되지 않으며, 연소했을 경우 고약한 자극성의 냄새를 방출하며, 흐르지 않고 연소한다.

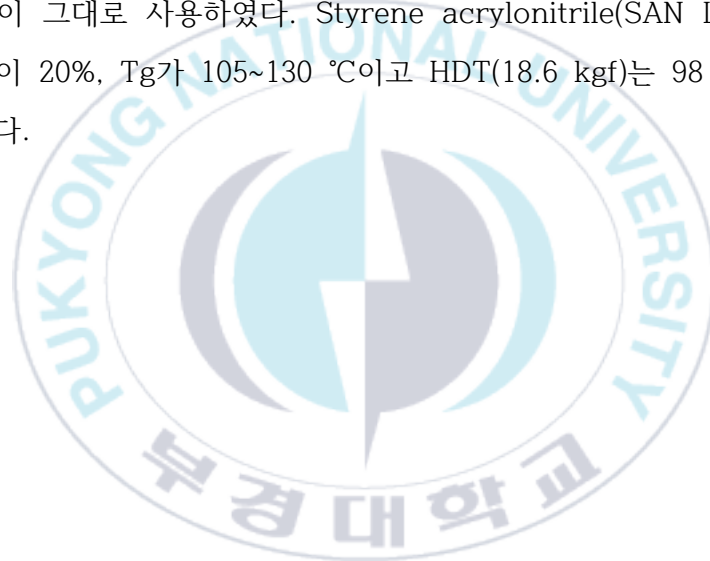
널리 사용되는 색은 반투명 그레이, 브라운 및 투명 이다. 이러한 SAN은 드라이 컬러링의 색채가 그다지 중요하지 않는 작은 성형품의 경우를 제외하고는 추천될 수 없다. 컴파운딩된 재료는 첨가된 색의 비율이 비교적 작기 때문에 잘 가공된다. 혹시 적색을 성형단계에서 첨가할 경우 Lot간의 편차에 의해 드라이 컬러 및 대형 성형물에서 일어날 가능성이 있다. 그러므로 상용화된 SAN을 통한 기계적 물성의 상승과 더불어 SAN의 brittle한 성질을 PU이 damping 역할을 해준다면 WPU의 코팅제로서의 응용이 보다 확대될 수 있다고 판단하여 본 실험을 진행하였다.



2. 실험

2-1. 재료

UH-200은 평균 분자량이 2000인 polycarprolactone, diol(UBE Japan polyol)을 80 °C에서 12 hr 이상 건조한 후 사용하였고, isocyanate는 isophorone diisocyanate(IPDI)를 별다른 정제 과정없이 사용하였다. Ionic center를 가지는 diol로는 dimethylolpropionic acid (DMPA, Aldrich)를 100 °C 이상에서 2 hr 이상 건조후 사용하였으며, 사슬연장제로는 triethylene tetramine(TETA, Aldrich)를 사용하였다. Triethylamine(TEA, Junsei)는 별도의 정제없이 그대로 사용하였다. Styrene acrylonitrile(SAN LG Chem)는 AN 함량이 20%, Tg가 105~130 °C이고 HDT(18.6 kgf)는 98 °C인 수지를 사용하였다.



2-2. PU latex 및 latex-IPN의 제조

반응은 교반기, 온도계, 냉각기가 달린 실린더형태의 4구 유리 반응기에 heating mantle을 사용하여 진행하였다. Polyol은 UH-200, 촉매는 dibutyltin dilaurate(DBTDL) 0.01 g을 사용하였으며, DMPA를 반응기에 가하고 반응온도를 80 °C에 맞춘 후 IPDI를 가한다. 이후 약 3 hr 동안 80 °C를 유지 하면서 분자량 3000인 PU prepolymer를 중합하였다. 반응중 NCO 함량의 변화는 자동적정법(NCO측정기)으로 측정하였다.

Figure 2.1에 나타낸바와 같이 PU prepolymer를 60 °C로 냉각한후 TEA를 첨가하면서 1 hr 동안 중화하였다. 이후 SAN 수지를 MEK에 용해후 % 변량(0, 10, 20, 30, 40, 50) 투입하고 30 °C로 냉각한 다음 상온의 물을 일정량 투입하여 PU/SAN latex particle을 얻었다. PU prepolymer의 NCO/OH 비를 정량적으로 맞춘후 물에 희석한 TETA를 약 30 min동안 dropping 시키고 50 °C로 가열하여 2 hr 동안 반응시켜 solid content 30%인 PU/SAN latex semi-IPN을 얻었다.

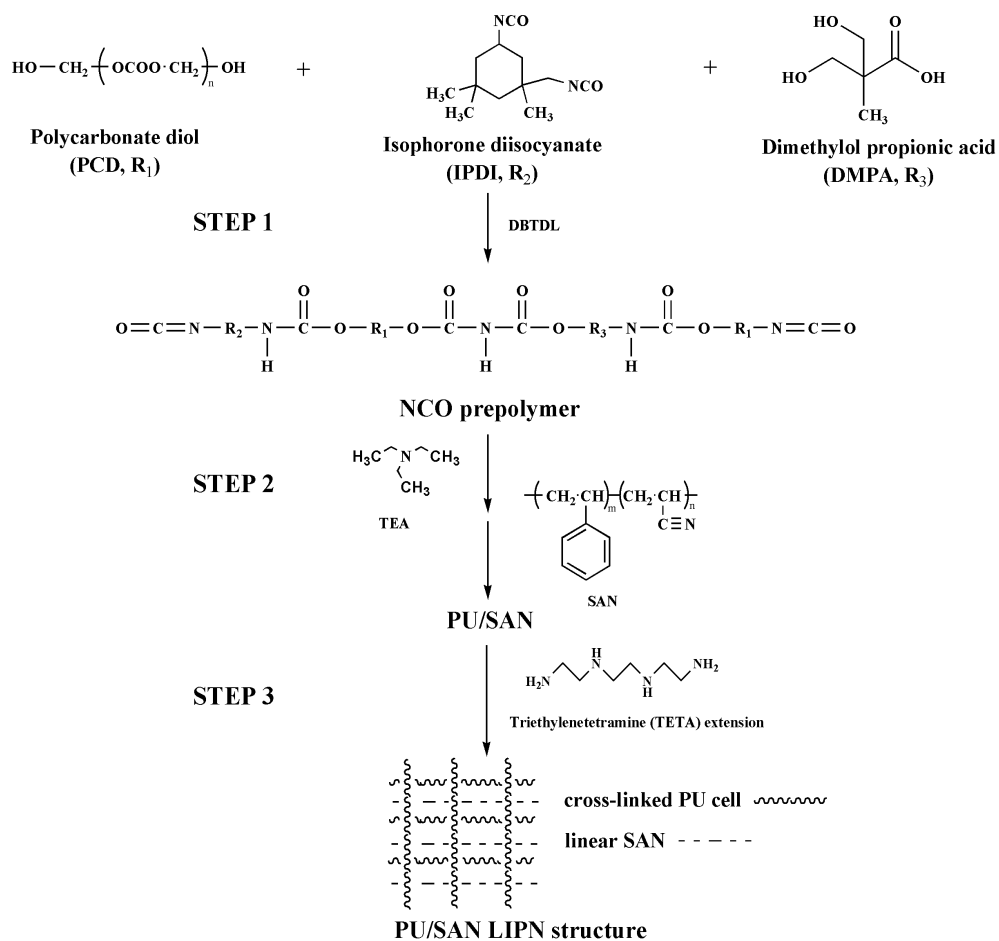


Figure 2.1. Synthetic process of PU/SAN latex-IPNs.

3. 측정 및 분석

3-1. 입자크기

Beckman coulter를 이용하여 SAN의 종류와 함량에 따른 latex 입자의 크기를 light scattering method로 측정하였다. 측정은 LS 13 320(Beckman coulter, USA)로 행하였으며 약 0.15 ml의 시료 latex를 3차 증류수로 적정한 농도가 되게 희석하여 셀에 담고 각도를 90°로 고정하여 diameter로 측정하였다.

3-2. 인장강도

Latex를 casting 후 50 °C에서 12 hr 동안 건조하고 다시 60 °C에서 12 hr 이상 건조하여 박막을 제조하였다. 제조된 박막을 ASTM D-1822에 따라 시편을 제작하였고, universal testing machinetinius(UTM)의 Tinius olsen tensile tester를 사용하여 crosshead speed 50 mm/min 로 인장강도, 탄성률, 파단신율 등을 측정하였다.

3-3. FT-IR

PU/SAN latex-IPN 수지에 대한 적외선 분광 스펙트럼 (JASCO FT-IR 4600, Japan)로 상온에서 측정하였으며, 4000~500 cm^{-1} 에서 측정하였다.

3-4. DMA

KSM ISO 6721-1에 따라 진폭 10 μm , 진동수 1 Hz, 그리고 클램프 모드 Teusiou mode -80~150 °C 승온속도 10 °C/min (DMA Q800, TA, USA)를 사용하여 측정하였다.

3-5. 연필경도

연필경도 측정기는 Figure 2.2와 같이 Model KP-M5000M으로 규격은 100~1000 gf를 사용하였으며, 측정용 연필을 45°로 끼운상태에서 일정한 하중 500 g을 가한후 좌/우를 밀면서 경도를 측정한다. 경도는 연필의 스크래치(표면의 스크래치)된 정도를 기준으로 한다. 3H, 2H, H, HB 등의 DEOJON hi-mic의 연필을 사용하여 측정하였다.





Figure 2.2. Pencil hardness tester.

3-6. 고형분

합성된 semi-IPN의 고형분 측정은 수지를 약 2 g 내외로 무게를 알루미늄 접시에 측량한 후 dry oven (동신교역 DS-FO120)을 사용하여 110 °C 에서 1 hr 동안 건조시키고 아래의 식을 이용하여 계산하였다. 이론 고형분은 30%를 기준으로 합성하였다.

$$\text{Solid content(\%)} = \frac{W_1 - W_2}{W_3 - W_2} \times 100$$

W1 : 건조 후 샘플의 무게(g)

W2 : Al용기의 무게(g)

W3 : 건조 전 샘플의 무게(g)

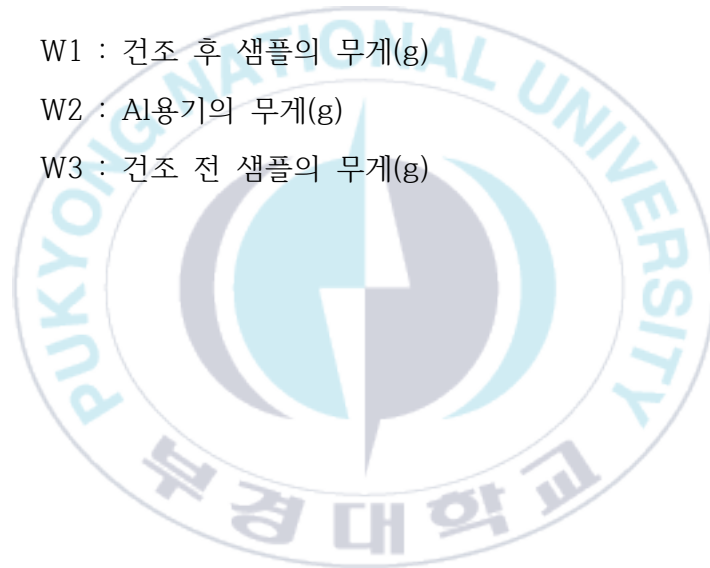


Table 2.1. Recipes of PU/SAN semi-IPNs

a. PU latex recipe(by wt%)

PU Prepolymer (wt/Mw)	UH-2 00	DMPA	IPDI	TEA	TETA	DMAc	H ₂ O
100(3000)	22.06	1.47	5.88	1.03	0.88	5.88	62.80

b. PU/SAN semi-IPN(by wt%)

Composition	PU latex	SAN	DMF	H ₂ O
PU/SAN=10/0	100	0	0	0
PU/SAN=9/1	90	3	3	4
PU/SAN=8/2	80	6	6	8
PU/SAN=7/3	70	9	9	12
PU/SAN=6/4	60	12	12	16
PU/SAN=5/5	50	15	15	20

4. 결과 및 고찰

Polyurethane latex에는 Figure 2.3은 PU의 전형적인 3200 cm^{-1} 부근의 N-H stretching peak가 관찰되었으며, $C\equiv N$ 특성피크가 2200 cm^{-1} 부근 및 700 cm^{-1} 부근에서 관찰되는 것이 확인하였고, 이에 본 연구에서 PU/SAN semi-IPN은 합성이 잘 이루어진 것으로 판단된다. SAN의 함량이 증가할수록 intensity가 증가함을 보였다. SAN의 함량이 증가하면 latex particle의 입자는 감소하는 경향이 나타났다.

Figure 2.4 및 Table 2.2에 나타낸 바와 같이 이는 전체 semi-IPN에서 소수성인 SAN의 함량이 증가되면서 내부 유화제인 DMPA/TEA carboxyl salt의 감소에 기인하는 것으로 판단된다.[27] 이런 결과는 polyurethane/polyacrylate latex-IPN의 입자크기 경향과도 일치한다.[28] 함량에 따른 latex 입자 크기를 Figure 2.4에 나타내었는데 대체로 SAN 함량이 높을수록 입자크기가 감소하는 경향을 보였다.

Figure 2.5 및 Table 2.2에 나타낸 바와 같이 조성에 따른 SAN의 함량이 증가하면서 기계적인 물성(인장강도)은 전반적으로 증대하는 것으로 나타나며, 일반적으로 혼합할 때 negative rule을 따르는 것이 일반적이며, 비록 전체조성에 대한 결과는 없지만 신율의 결과는 PU/SAN semi-IPN이 상용성 및 상호 분자사슬 간의 결합력이 증대되어 positive rule을 따르는 것으로 판단된다. 이러한 결과로 PU/SAN semi-IPN은 damping 성질이 매우 우수한 것으로 보여지며, 이러한 분야의 많은 연구로 인하여 산업 전반적인 응용이 가능하리라 생각한다.[29]

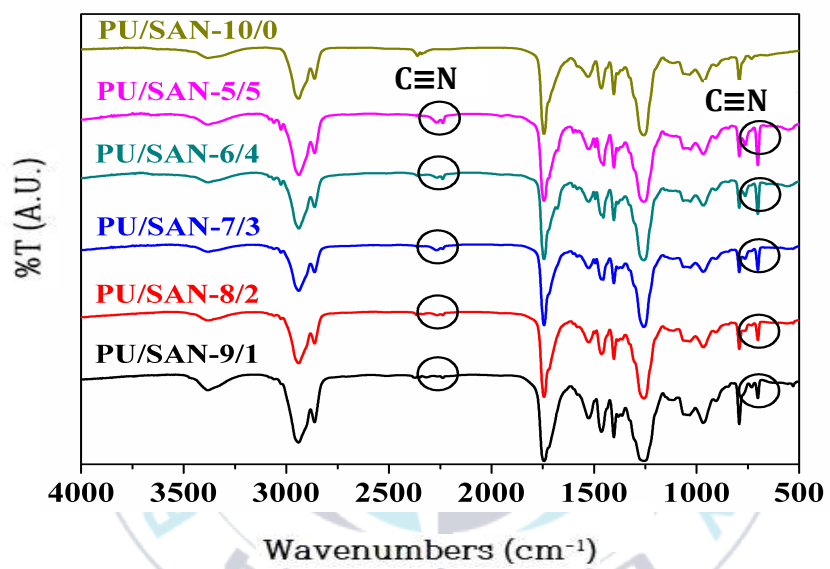


Figure 2.3. FT-IR analysis of PU/SAN semi-IPNs.

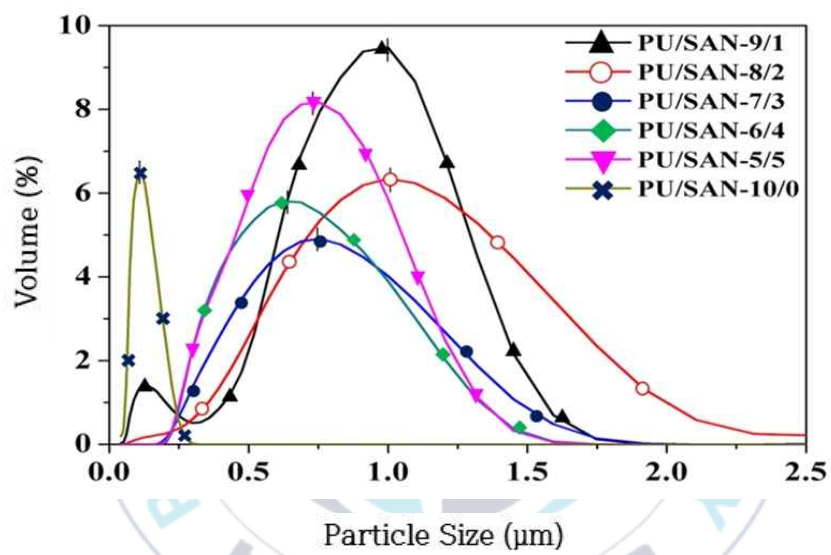


Figure 2.4. Particle diameter distributions of PU/SAN samples.

Table 2.2. Mechanical properties of PU/SAN samples

Measurement wt%	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
PU/SAN-10/0	10.23	1013
PU/SAN-9/1	6.48	952
PU/SAN-8/2	13.25	887
PU/SAN-7/3	11.85	804
PU/SAN-6/4	13.58	709
PU/SAN-5/5	10.1	602

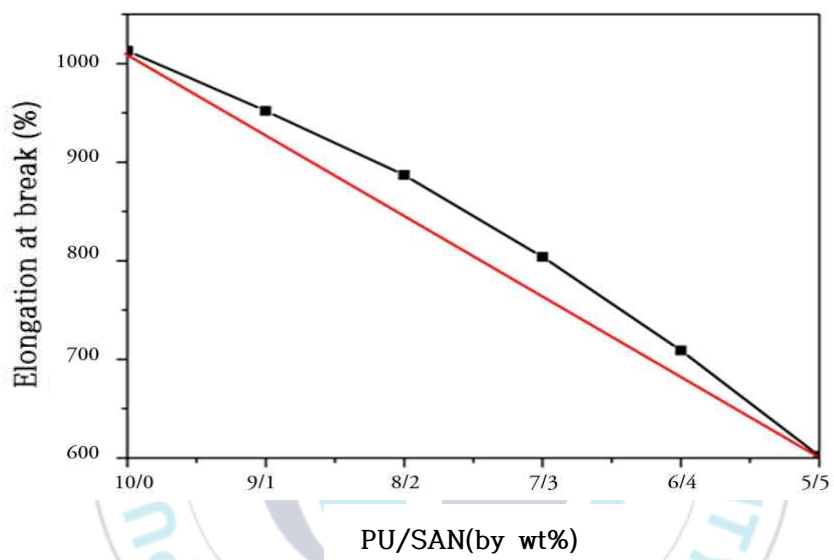


Figure 2.5. Elongation values of PU/SAN samples.

Figure 2.6에서 보듯이 SAN의 함량이 증가하면서 초기 10~40 wt%까지는 PU의 아주 미미하게 Tg가 상승하는 경향을 보여지며,[30] 이는 PU와 SAN 수지 간의 수소결합 및 상호 침투 망상 구조로 상용성이 증대하기 때문이라 생각한다.

SAN의 함량이 50 wt%일때는 비로서 SAN의 Tg가 관찰되었는데, 이는 semi- IPN에서 SAN의 열가소성 성질에 기인한 상분리가 증대되어 SAN의 함량이 일정량 이상이면 입자들 간에 서로 결합하여 서로몽침이 나타나는 현상이다.[31] Figure 2.7에서는 PU가 rich한 혼합비율에서 -40~0 °C사이 PU soft segment의 Tg를 관찰할 수 있으며 SAN의 함량에 따라 Tg가 변화하며 5/5인 경우는 상온 modulus를 변경시킬 정도의 PU와 SAN의 상호 작용을 확인할 수 있다.

PU/SAN 0/100 wt%에서 Tg가 높은 것은 SAN의 열가소성에 기인하는 것으로 Tg가 높을수록 재료의 탄성값이 높은 것으로 나타났다.

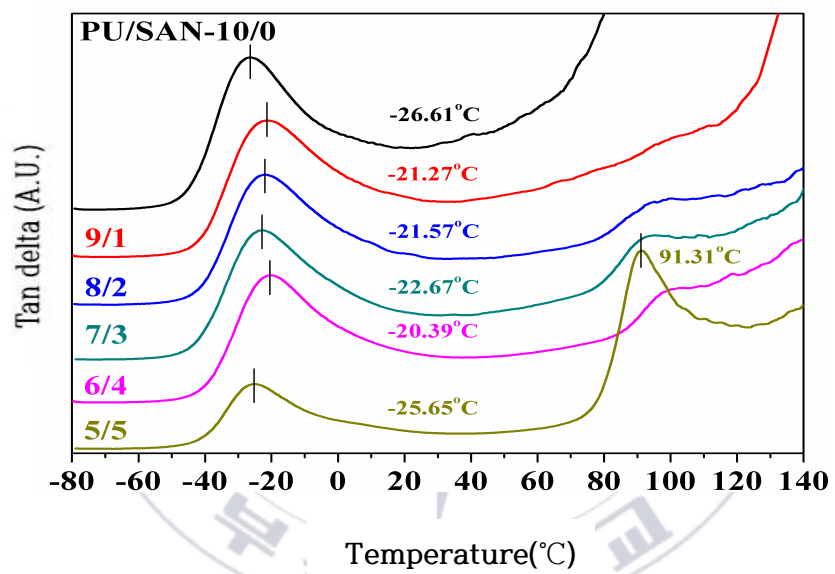


Figure 2.6. Tan delta values of PU/SAN samples.

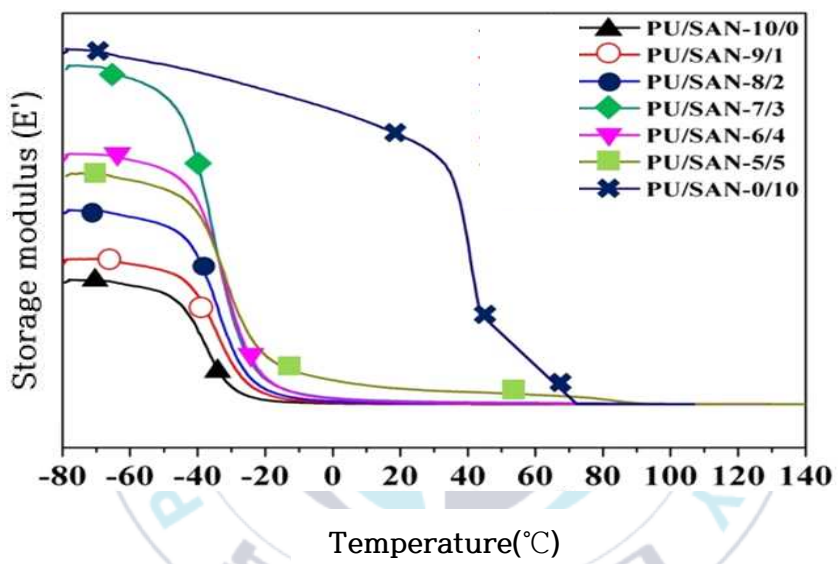


Figure 2.7. Storage modulus of PU/SAN samples.

5. 결론

본 실험에서는 이종간의 상분리가 되는 고무상의 Polyurethane와 유리상의 SAN 수지간의 Latex IPN을 통한 조성별 입자 사이즈, 기계적 물성, 동적 점탄성을 조사하였다. 기계적 물성 특히 조성에 따른 신율 결과를 보면, Polyurethane와 SAN 수지 간에 분자 수준의 사슬이 뭉쳐지는 것이 아니라 꼬임으로 상용성 증대에 의한 Damping 성질의 응용에 유용한 방법이 되는 것을 알 수 있다.

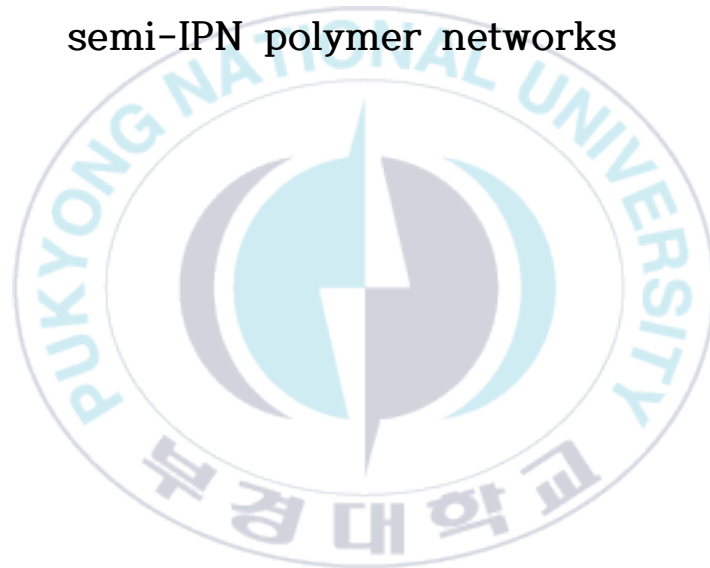


제III장

유리상 수지와 PU semi-IPN 고분자
네트워크의 기계적 물성

Chapter III

Mechanical properties of glass resins/PU
semi-IPN polymer networks



제3장

유리상 수지와 PU semi-IPN 고분자 네트워크의 기계적 물성

1. 서론

과거에는 물성개선을 위한 개발이 우선시 되었지만, 최근 환경에 대한 세계적인 관심이 증대되면서 사람의 건강과 환경에 대한 부정적인 영향을 주는 유기용제 사용에 규제를 하기 시작했다.[32] 이러한 방안으로 유기용제 사용에 따른 단점을 보완하고, 환경을 오염시키지 않는 물을 사용한 환경친화적인 WPU 수지에 대한 연구도 진행되고 있다.[33] 이러한 사항을 고려하여 polyurethane dispersion (PUD)의 연구와 응용에 대한 연구에 관심이 증대되고 있다.

PUD는 물에 대한 수용성과 분산성을 증대시키기 위해 PU 골격에 이온기를 도입하는 방법이 주로 사용되고 있다.[34,35] PMMA, PVC, Epoxy, SAN, PE를 단순 첨가할 경우 PUD와 수지사이의 상분리에 의한 불균일성, 또한 분자량이 큰 중합체 수준의 혼합은 투과도 및 응집력의 감소로 인하여 과도한 내부 응력과 불완전한 응집체가 존재함에 따라 물성저하를 초래하는 것으로 알려졌다.[36-39] PU는 주쇄의 화학적 구조에 따라 다양한 물성을 유도할 수 있다. 즉 유연성과 강인성 뿐만 아니라 내화학성, 내용매성, 내마모성과 같은 물리적인 물성도 비교적 용이하게 제어할 수 있다.[40,41]

PU사슬 내에 이온기를 도입하는 주목적은 소수성인 PU에 친수성을 증대시킴으로써, 수분산이 가능한 PU를 제조하는데 있다.[42] 수분산성에는 이온기 도입에 따른 부가적인 효과로서는 이온결합 도입과 수소결합력의 증대에 기인한 응집력 증대로 soft-hard segment의 상분리증가에 따른 합성수지 물

성의 영향을 들 수 있다.[43]

따라서 본 연구는 PUD 합성과정에서 여러종류의 수지를 혼합하여 PUD의 가교에 의한 물리적 상분리 억제를 통한 물성변화를 물성변화를 확인하였으며, 기계적 물성의 상승과 유리상수지의 brittle한 역할을 해준다면 PUD의 코팅제는 마모성, 내용제성, 내황변성 과 같이 물성을 향상시킴으로써, 이러한 응용이 산업용으로 확대될 수 있다고 판단하여 수지 간의 혼화성과 친환경 코팅제의 적용분야를 연구하였다.



2. 실험

2-1. 재료

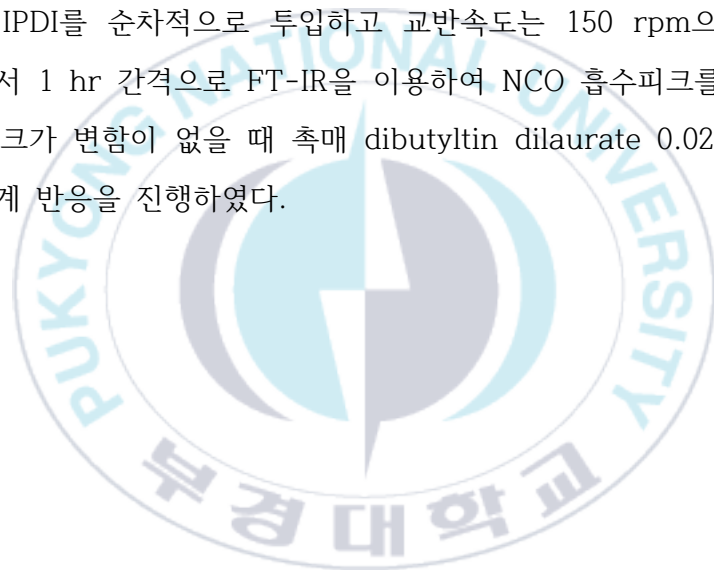
PU의 원료는 hydroxyl-terminated poly(1,4-butylene adipate) (PBA, Mn= 2000, Asahi Denka Kogyo, JAPAN) 과 polyethylene glycol(PEG, Mn=2000, Sigma-Aldrich Co, USA)을 120 °C의 진공오븐에서 8 hr 이상, 수분을 0.02% 미만으로 정제하여 사용하였고, isocyanate는 isophorone diisocyanate (IPDI, Nippon Polyurethane Ind, JAPAN)를 사용하였다. 촉매는 dibutyltin dilaurate(DBTDL) 0.01g을 사용하여 중합을 진행하며, 이온성 그룹으로는 2,2-bis (hydroxymethyl) propionic acid (DMPA, Sigma-Aldrich Co., USA.)를 사용하였고, DMPA는 methyl ethyl ketone (MEK, 99+ %, Sigma-Aldrich Co, USA.)를 사용하여 희석하였고, 사슬연장제로는 neopentyl glycol(NPG, Sigma-Aldrich Co., USA.)과 piperazine(PA, Sigma-Aldrich Co., USA.)을 사용하였다. 중화제로는 triethylamine (TEA, Sigma-Aldrich Co., USA.)를 사용하였으며, 유화할 때 사용된 물은 이온이 제거된 삼차 증류수(double-distilled and deionized water)를 사용하였으며, 쇠연장제로는 ethylene diamine(EDA, Sigma-Aldrich Co., USA.)를 사용하였다.

라텍스 구조화 원료는 poly(methyl methacrylate)(PMMA, IH-830 KOR), poly(vinyl chloride) (PVC, CP-450 LG, KOR), Epoxy YD-011(bisphenol-A type, 국도화학) , SAN(styrene acrylonitrile, LG, KOR)사용했으며, polyester는 ES-410(Skybon, SK케미칼, KOR)로 hydroxy volue 4.0~8.0 mg KOH/g이고 유리전이온도 47 °C를 사용하였다.

2-2. 합성

합성공정은 다음과 같으며, 교반기와 냉각기를 사용하고 교반봉은 스틸을 사용하였다. 질소gas 투입구를 장치한 2000 ml 4구 유리로 된 상하분리형 반응용기를 사용하여 온도조절이 가능한 heating mantle(Misung scientific Co.) 을 이용하여 일정한 온도를 유지할 수 있는 controller를 결합한 뒤, 건조된 질소gas(99.99%)를 주입하여 반응용기의 내부를 질소 분위기로 조성하였다. UH-200을 먼저 투입하여 60 °C에서 완전용해 후, 합성을 진행하였으며, 원료 조성비는 Table 3.1에 나타내었다.

DMPA 및 IPDI를 순차적으로 투입하고 교반속도는 150 rpm으로 60~70 °C 유지하면서 1 hr 간격으로 FT-IR을 이용하여 NCO 흡수피크를 확인 후, NCO 흡수피크가 변함이 없을 때 촉매 dibutyltin dilaurate 0.02 g을 투입하여 다음단계 반응을 진행하였다.



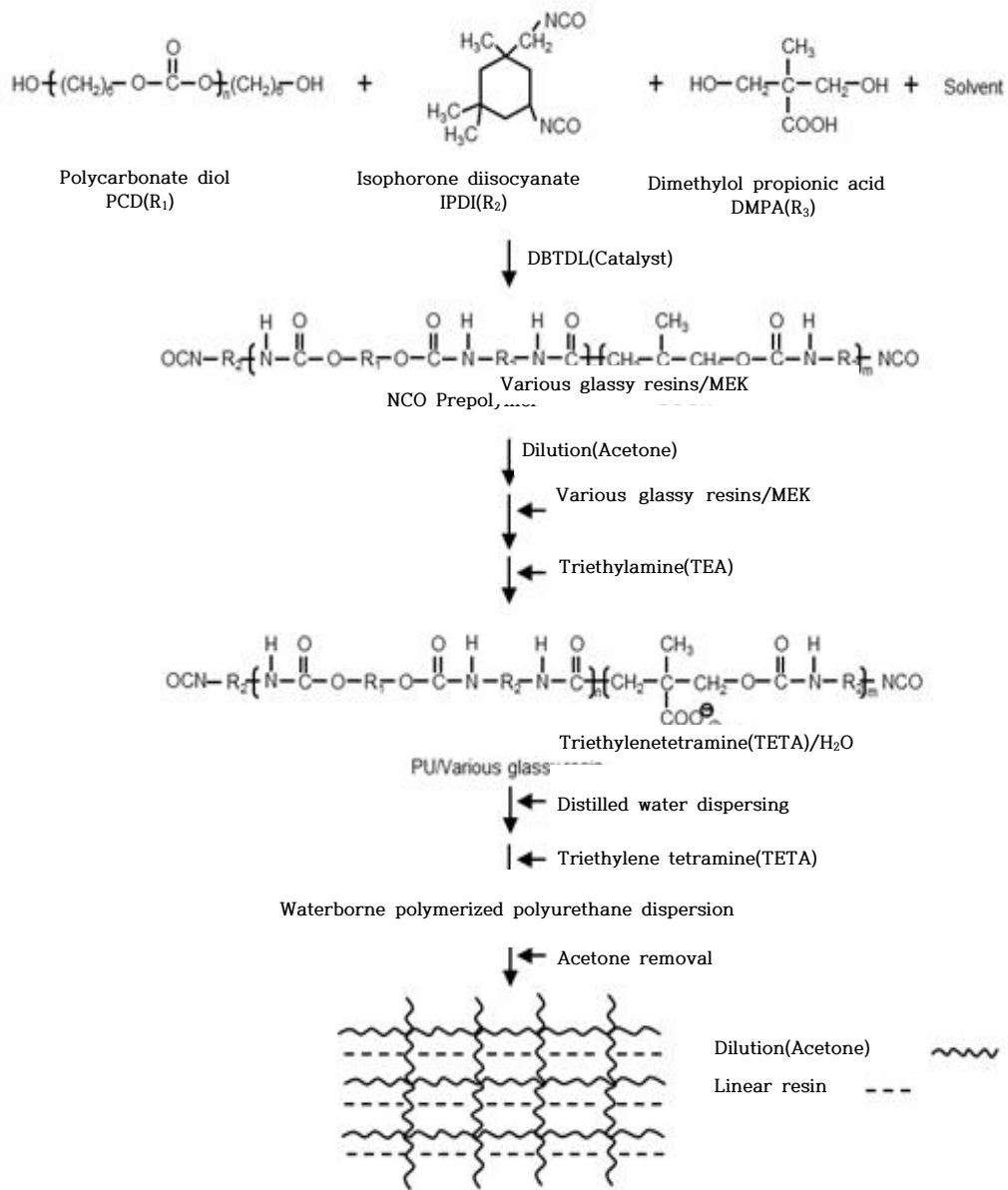
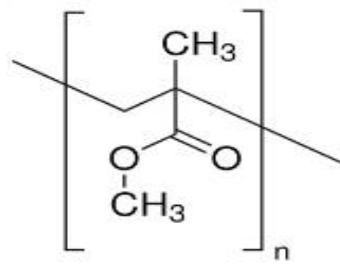
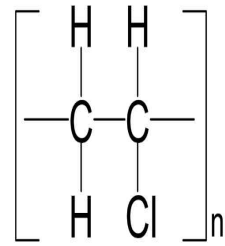


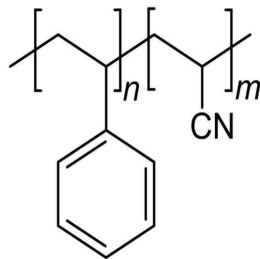
Figure 3.1. Synthetic route of PU latex semi-IPNs with a resin.



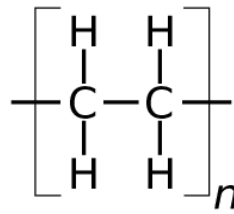
Poly(methyl methacrylate)



Poly(vinyl chloride)



Styrene acrylonitrile copolymer



Polyethylene

Figure 3.2. Various glassy resins.

3. 측정 및 분석

3-1. 입자 사이즈 및 입자 분포도 측정

합성된 PUD의 평균입자 크기와 입도분포를 Beckman coulter(LS 13 320, USA) 모델을 이용하여 측정하였다.

3-2. FT-IR

PU의 latex 합성 및 각각의 resin 반응이 정상적으로 이루어 졌는지 FT-IR 측정을 통하여 확인을 하였으며, 특히 PUD 반응에 참여하는 isocyanate($-N=C=O$) 작용기의 존재 여부와 유리상 수지가 코어로 고무상 수지인 PU이 셸로 형성되었는지 변화를 확인하고, PU 합성 여부를 알아보기 위해 FT-IR spectrometer을 이용하였다. 사용한 기기는 FT-IR 400/600Series, JASCO, JAPAN)를 사용하였으며 측정 Cell은 KRS-5로 분석하였다.

3-3. 인장강도

인장강도의 측정을 위해 구조화된 라텍스를 이형필름 종이에 #30 bar coater(습도막두께 $60.3 \mu\text{m}$) 캐스팅하여 상온건조 24 hr 후, $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 오븐에서 48 hr 동안 충분히 건조시킨 뒤 폭이 25.4 mm, 길이 200 mm 두께 0.52 mm의 시편을 제작한 후 속도 25 mm/min로 하여 인장강도를 측정하였다. 인장강도는 universal testing machine(DAE SAN Engineering, KOR)를 이용하여 측정하였다.

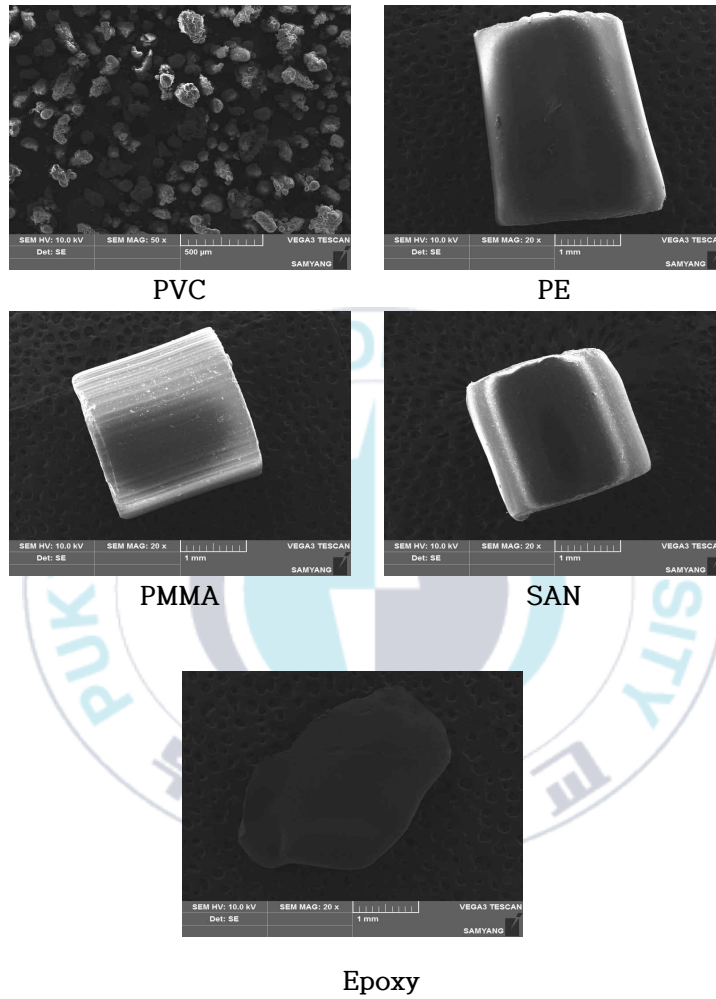


Figure 3.3. SEM images of various glassy resins.

3-4. DMA

시편은 30 mm x 30 mm x 0.2 mm로 제작하여 상온에서 24 hr 건조후, 60 °C 오븐하에 48 hr 완전 건조시켰으며, 동적기계적 특징은 KS M ISO 721-1 : 2012 진폭은 10 um 진동수 1 Hz이며 DMA(Q 800 TA. USA)를 이용하였고, 그리고 측정온도 -80~150 °C, 승온속도는 10 °C/min 으로 측정하였다.



4. 결과 및 고찰

4-1. FT-IR

합성과정에서 합성진행 사항에 대한 구조 분석을 위하여 FT-IR spectrum으로 분석을 실시하였다. 측정방법 및 범위는 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 까지 측정하였다.

Figure 3.3에서 보듯이 전반적으로 1단계는 적당한 분자량을 갖는 $-N=C=O$ 말단 prepolymer를 생성하는 것이고, 이후 수분산 제조방법을 거쳐, 2단계로 아민 쇄연장을 하여 PUD 수지를 제조하게 된다.[44]

2단계에서 다양한 유리상 수지를 사용한 후, prepolymer의 합성과정에서 잔여 $-N=C=O$ 는 EDA를 사용하여 반응 종결 후, 최종 제품을 합성하였다. Table 3.1에서 여러 가지 유리상 수지들에 따라 FT-IR을 측정하였으며, 유리상 수지를 고무상 수지인 PU에 다양한 유리수지들을 합성과정에서 Figure 3.4와 3.5에서와 같이 PVC peak는 특징부분이 확인된 것과 PU 수지에 흡수되어 1200 cm^{-1} 부근에서 강하게 흡수되어 peak가 나타나지 않은 현상도 일부 확인하였다.

합성과정에서 반응이 정상적으로 진행되었는지는 $-N=C=O$ prepolymer상태에서 NCO peak(2260 cm^{-1})로 잔존 여부로 확인이 가능하며, PU의 특성 peak로 3200 cm^{-1} 인 N-H stretching peak와 1730 cm^{-1} 에서 나타나는 C=O으로 확인할 수 있으며, $2880\sim 2990\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 C-H에 의한 신축진동 peak, $3300\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 -OH특성 peak가 나타나는 것으로 polyol의 구조가 존재함을 확인할 수 있었다. 이에 본 연구에서 PU/glassy resins은 합성이 잘 이루어진 것으로 판단된다.

Table 3.1. Recipes for PU latex(resin)(g)

	PU latex	PU/SAN	PU/Epoxy	PU/PMMA	PU/PVC	PU/PE
UH-200	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64	20.64
DMPA	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47	1.47
IPDI	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64	1.64
TEA	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10	1.10
TETA*	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46	0.46
Resin**	0	1.84	1.84	1.84	1.84	1.84
H ₂ O	69.69	67.85	67.85	67.85	67.85	67.85

*TETA/water mixture (10/90 by wt%)

** Resin/MEK mixture (30/70 by wt%)

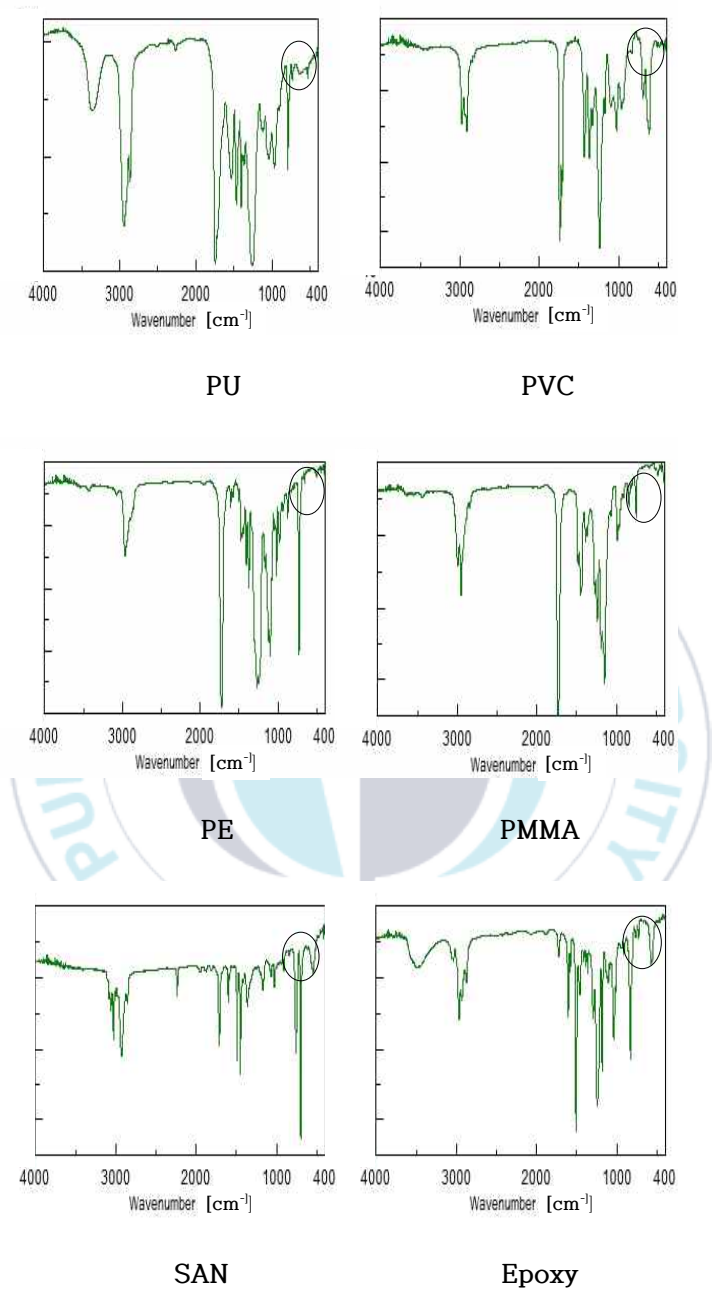


Figure 3.4. FT-IR spectra of various glassy resins.

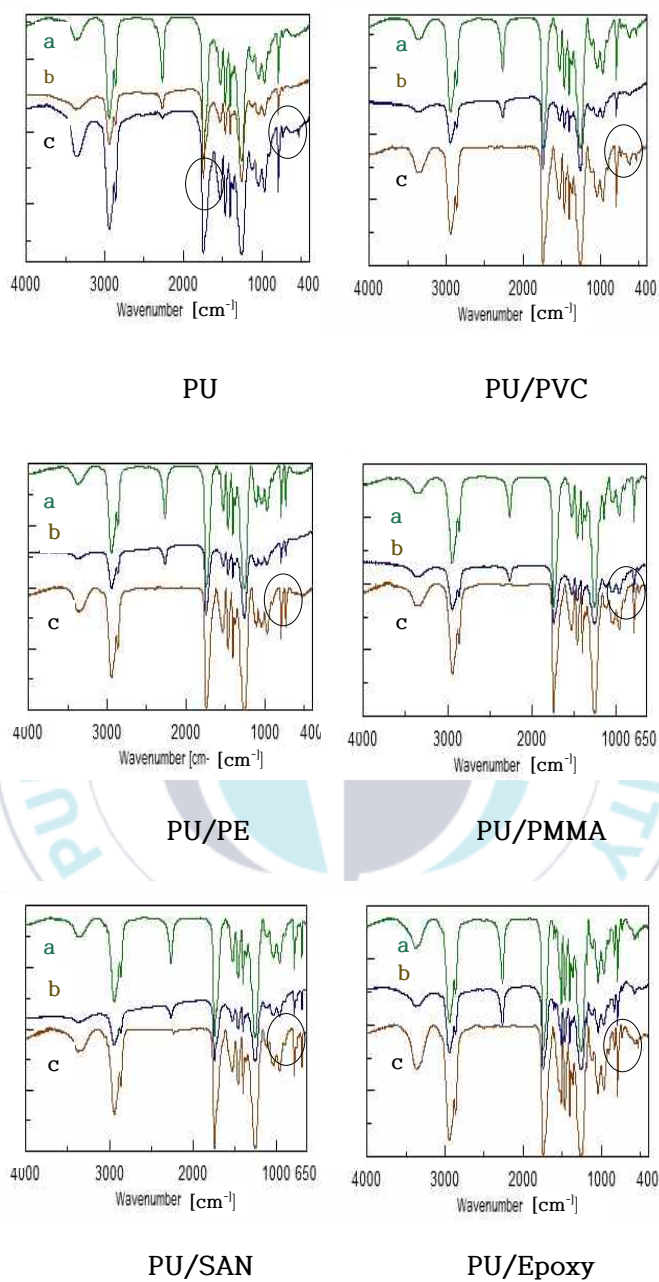


Figure 3.5. FT-IR spectra of prepolymer and PU latex semi-IPNs (a: before reaction b: after reaction c: after emulsification)

4-2. 점도

회전식 점도계의 경우, 원반형태의 로터(회전자)를 시료안에 넣어 모터를 이용해 일정한 속도로 회전시켜 사용하는데, 이 회전 운동을 정상적으로 일으키기 위한 회전하는 힘이 점도에 비례하는 것을 이용한 것이다. 회전이 정상 상태까지 올라가면 점성에 의한 회전 토크값과 스프링의 돌아감에 의한 회전 토크 값이 맞게 걸려 스프링의 돌아가는 각이 시료의 점성에 비례하여 이것을 메모리 판상에 바늘로 표시하거나, 회전 토크로부터 점도의 환산한 값을 수치로서 디지털로 표시한다.

합성된 접착제를 250 ml sample병에 sampling하여 항온조(25 °C)에 넣은 후, 물을 항온조에 충분히 가하고 1 hr 동안 유지하여 샘플의 온도가 항온조와 동일하도록 해준다. 항온조는 Saehan HK-WB 102를 사용하였으며, 정확한 온도를 확인하기 위하여 수은 온도계로 이중으로 측정하였다.

점도계는 LV(Brookfield Co. Ltd., USA)을 이용하여 점도를 측정하였으며, spindle No.3, 60 rpm을 사용하여 5 min간 측정하였다. Figure 3.6에서 보듯이 PU latex의 기계적 물성에 대한 필름 도막량을 일정하게 유지하기 위하여 점도를 측정하였으며, 샘플은 850~900 cps 사이의 값을 나타내었다.

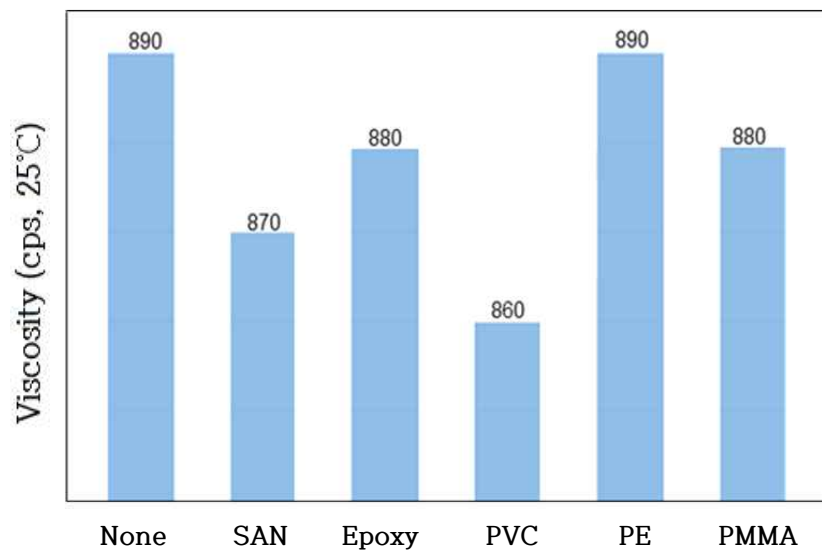


Figure 3.6. Viscosities of PU/glassy polymers.

4-3. 입자 사이즈 및 입자 분포도

Figure 3.2에서 보듯이 입자사이즈는 PVC수지인 CP-450(입도 45mesh)이 가장 크며 epoxy구조를 갖는 YD-011의 입자가 가장 작게 나타났다. 이러한 형태는 유리수지의 제조과정에서 이미 결정되어 졌으며, 일련의 구조화된 라텍스합성은 기존 입자를 유지한채 유화공정후 최종 합성물로 만들어 졌다.

Table 3.2에서 보듯이 PU latex에서 various glassy resins를 구조화된 고무를 합성하여 입도측정 결과, PU latex입도가 작은 것으로 확인되었으며, SAN수지와 CP-450의 입도가 가장 큰 것으로 확인되었다. 입도가 클수록 신율과 인장강도는 좋아지는 것으로 본 연구 결과로 확인되었다.

Figure 3.7에서 보듯이 MEK를 용제로 사용하여 각 glassy한 수지를 용해하여 mixing하는데, 용제와의 상용성이 낮은 수지일수록 수분산 과정에서 입자 사이즈는 증가하는 것으로 판단된다.

Table 3.2. Particle sizes of each PU latex(resin) samples

Sample	PU- Latex	PU/ SAN	PU/ Epoxy	PU/ PMMA	PU/ PVC	PU/ PE
Average particle diameter (μm)	0.123	1.630	0.185	1.225	4.222	1.218



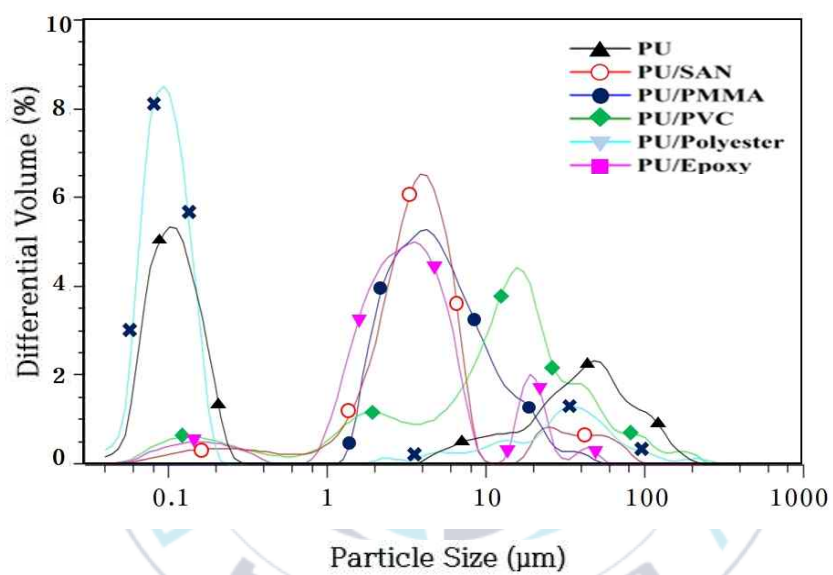


Figure 3.7. Particle size analysis of PU latex(resin).

Table 3.3. Mechanical properties of PU latex semi-IPNs with various resins

Sample (wt%)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
PU Latex	16.27 ± 1.08	67.39 ± 13.54
PU/SAN	37.56 ± 3.11	84.46 ± 8.22
PU/Epoxy	18.34 ± 2.56	42.81 ± 5.13
PU/PMMA	20.50 ± 2.37	69.05 ± 9.11
PU/PVC	37.56 ± 3.01	83.22 ± 6.64
PU/PE	27.16 ± 2.88	89.08 ± 7.57

4-4. PU latex(resin)의 접착력 및 내열성

PU latex를 casting 후, 50 °C에서 12 hr 동안 건조하고, 다시 60 °C에서 48 hr 이상 건조하여 박막을 제조하였다. 제조된 박막을 너비가 25.4 mm, 길이 200 mm 두께 0.52 mm로 Film을 ASTM D-1822에 따라 시편을 제작하였고, tinius olsen tensile tester를 사용하여 crosshead speed를 속도 25 mm/min 로 인장강도, 탄성률, 파단신율 등을 측정하였다. Table 3.3에서와 같이 접착강도는 UTM를 이용하여 측정하였다.

Resin종류에 따라 기계적인 물성이 차이를 보이며, PVC및 SAN수지가 전반적으로 인장력이 높은 것으로 Table 3.3 및 Figure 3.8에서 나타났다. 각종 수지조성에 따른 신율은 PVC(CP-450)과 SAN수지의 신율이 가장 좋은 것으로 확인되었으며, 특히 SAN수지는 내마모성이 우수한 것으로 확인되었다.[45] 이러한 결과로 PU/resin 중 SAN수지의 성질이 신율에서는 우수한 것으로 확인되며, 여러 분야로의 응용이 가능하리라 생각한다.

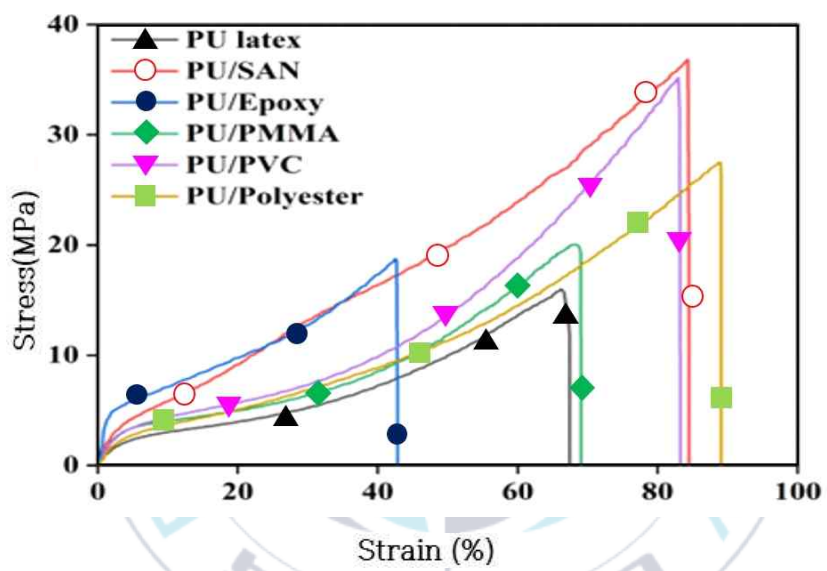


Figure 3.8. Stress-strain curves of PU latex semi-IPNs with various resins.

4-5. Dynamic mechanical analysis(DMA)

DMA분석은 열가소성 수지, 열경화성 수지, 탄성 중합체, 세라믹 및 금속 등 물질의 기계적 및 점탄특성을 측정하는 데 사용된다. DMA 측정에서 sample은 여러 측정 모드(bending, tension, shear 및 compression) 중 하나에서 주기적인 스트레스를 받으며, 시간 함수 또는 온도에 따른 탄성율이 측정되며, 상 전이에 대한 정보를 제공한다. DMA 기술은 매우 다양하게 활용할 수 있기 때문에 액체에서 또는 특정 상대 습도 레벨에서도 물질을 특성화 할 수 있다. DMA분석에서 온도에 따라 $\tan \delta$ 를 측정할결과 대부분 $-40 \sim -20$ °C 부근에서 유리전이가 관찰되었고, 이는 carbonate base의 PU soft segment의 Tg영역으로 추정된다.

Figure 3.9와 같이 SAN, PMMA, PE의 경우 PU수지의 상용성이 다소 떨어짐에 따라 각 resin 고유의 온도 영역에서 peak를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. PVC 및 epoxy 수지의 경우, 앞선 3종 수지에 비하여 PVC chain내의 Cl기와 urethane linkage간의 interaction에 기인하며, epoxy의 경우 분자 chain내 산소원자와 urethane linkage간의 수소결합의 증가에 기인한 것으로 판단된다.[46]

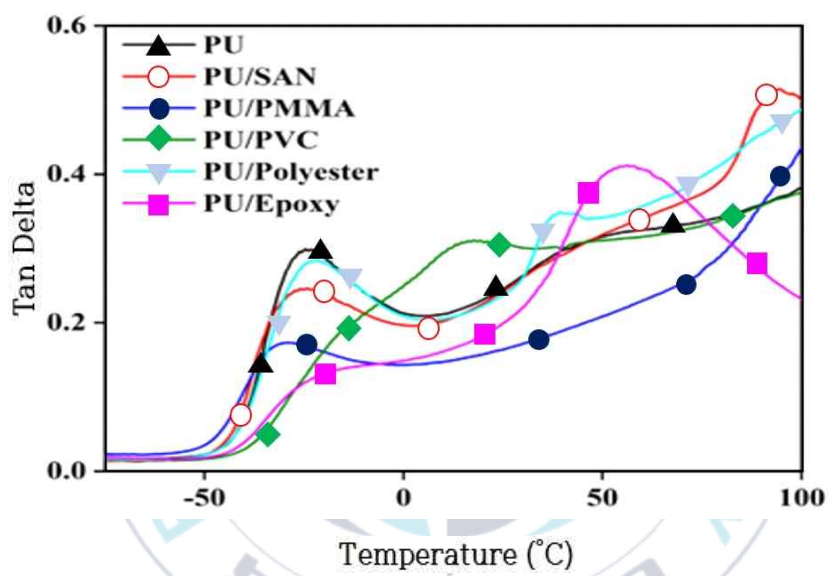


Figure 3.9. Tan δ of PU latex semi-IPNs with resins.

5. 결론

본 연구에서는 유리상 수지가 코어로 고무상 수지인 Polyurethane를 코어 형태로 안정한 Latex IPN수지를 합성하여 기계적 물성을 측정하였다. Various glassy resins(PMMA, SAN, Epoxy, PVC, Polyester)에 따른 입자 사이즈 및 기계적 물성에 미치는 영향을 조사하였으며, 환경친화적인 자동차 내장재용 처리제를 제조 사용할 수 있도록 물성에 대한 연구를 진행하였다. 이러한 실험 결과로 보아 상용성 면에서는 PVC, Epoxy가 가장 좋으며, 기계적 물성에서는 SAN수지가 가장 양호한 결과를 확인할 수 있었다. 이에 본 연구에서 Polyurethane의 기계적 물성은 Latex semi-IPN기법으로 Glassy한 수지를 소량 첨가하여 환경 친화적인 코팅제 분야에 응용할 수 있다고 본다.

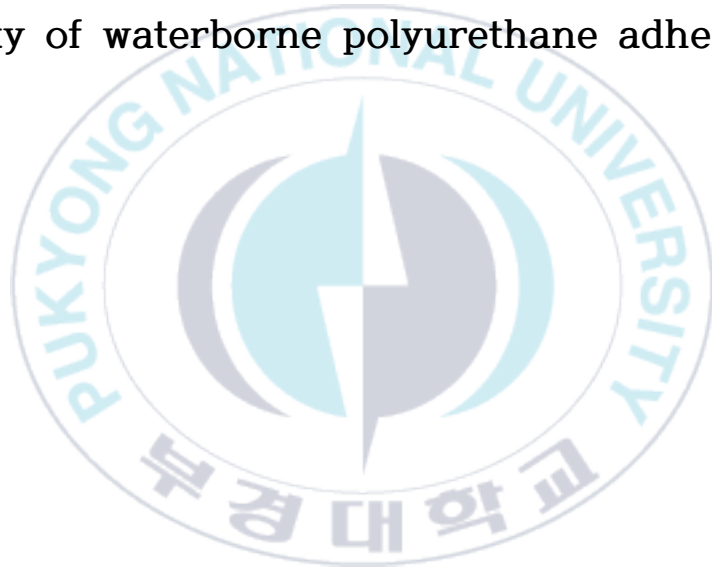


제Ⅳ장

수성 Polyurethane 접착제의 입자 안정성에 대한 비이온성 유화제 효과

Chapter IV

Effect of non-ionomer emulsifier on particle
stability of waterborne polyurethane adhesives



제Ⅳ장

수성 Polyurethane 접착제의 입자 안정성에 대한 비이온성 유화제 효과

1. 서론

비이온 반응성 내부유화제를 이용한 수분산 PU은 주쇄에 친수성분인 에틸렌옥사이드(ethylene oxide) 그룹을 도입한다. 비이온성 유화제는 동결안정성, 전해질안정성 및 강한 전단력 안정성이 이온성에 비해 장점이 있다.[47,48]

본 연구에서는 전형적인 음이온성 내부유화제의 취약한 안정성의 문제를 비이온성 유화제로 개선되는 것을 목적으로 연구하였고, 특히 자동차 인테리어에 적용할 경우 강한 전단력이 걸리는 롤 코팅 시 접착물성이나 기타 물성저하 없는 범위에서의 입자 안정성의 향상을 도모하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 재료

Polyol은 hydroxyl-terminated poly(1,4-butylene adipate) (PBA, Mn=2000, Asahi Denka Kogyo, JAPAN)과 비이온성유화제인 polyethylene glycol(PEG, Mn=2000, Sigma-Aldrich Co., USA)을 120 °C의 진공오븐에서 6 hr 이상, 수분가를 0.01% 미만으로 건조하여 사용하였고, isocyanate는 isophoron diisocyanate(IPDI, Nippon Polyurethane Ind. JAPAN)를 사용하였다. 이온성 그룹으로는 2,2-bis (hydroxymethyl) propionic acid(DMPA, Sigma-Aldrich Co., USA.)를 사용하였고, DMPA

를 녹이기 위한 용제로 methyl ethyl ketone (MEK, 99% , Sigma-Aldrich Co., USA.)를 소량 사용하였으며, 사슬연장제로는 neopentyl glycol(NPG, Sigma-Aldrich Co., USA.) piperazine(PA, Sigma-Aldrich Co., USA.)을 사용하였다. 중화제로는 triethylamine (TEA, Sigma-Aldrich Co., USA.)를 사용하였으며, 촉매 dibutyltin dilaurate(DBTDL)을 사용하였다. 유화할 때 사용된 물은 이온이 제거된 삼차 증류수(double-distilled and deionized water)를 사용하였다.



Table 4.1. Materials for PU synthesis

Name	Structure	Mw
PCD	$\text{HO}-[(\text{CH}_2)_6\text{OCOO}]-(\text{CH}_2)_6-\text{OH}$	2000
PMMA	$-\text{[CH}_2(\text{CH}_3) (\text{COOCH}_3)]_n$	10000~20000
PVC	$-(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n$	300~10000
IPDI	$-(\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2)_n$	222.3
HMDI	$\text{OCN}(\text{CH}_2)_6\text{NCO}$	168.2
SAN	$(\text{C}_8\text{H}_8)_n-(\text{C}_3\text{H}_3\text{N})_m$	5000~20000
PEG	$\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{OH}$	200~300
TEA	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	101.19
MEK	$\text{CH}_3\text{COC}_2\text{H}_5$	72.1
AC	CH_3COCH_3	58.08
Pipe	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$	86.1
NPG	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_2$	104.2
DMPA	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4$	134.16

2-2. 합성

Polyurethane의 합성 및 구조 수분산 PU 제조 시 반응도중 반응물 내의 isocyanate(-N=C=O) 작용기의 존재 여부와 함량 변화를 확인하고, polyurethane 합성 여부를 알아보기 위해 JASCO사의 FT-IR-4600 fourier transform infrared(FT-IR) spectrometer을 이용하였다. 합성진행은 다음과 같다. Figure 4.1와 같이 교반기와 환류냉각기를 사용하였으며, 교반봉은 금속재질을 사용하였다. 질소 가스 투입구를 가진 2000 ml 4구 유리로 된 상하분리형 중합반응기와 온도조절이 가능한 heating mantle(Misung scientific Co.) 을 이용하여 일정한 온도로 유지한 뒤, 건조된 질소gas를 주입하여 반응용기의 내부를 질소분위기로 하였다.

PBA 및 PEG는 Table 4.1에 나타내었듯이 먼저 투입하고, DMPA, NPG 및 HDI를 순차적으로 투입하여 교반속도는 120 rpm으로 60~70 °C 유지하면서 일정시간마다 FT-IR을 이용하여 NCO 흡수피크를 확인 후, NCO흡수피크가 변함이 없을 때 촉매 dibutyltin dilaurate(DBTDL) 0.01 g을 투입하여 중합 진행하였다.

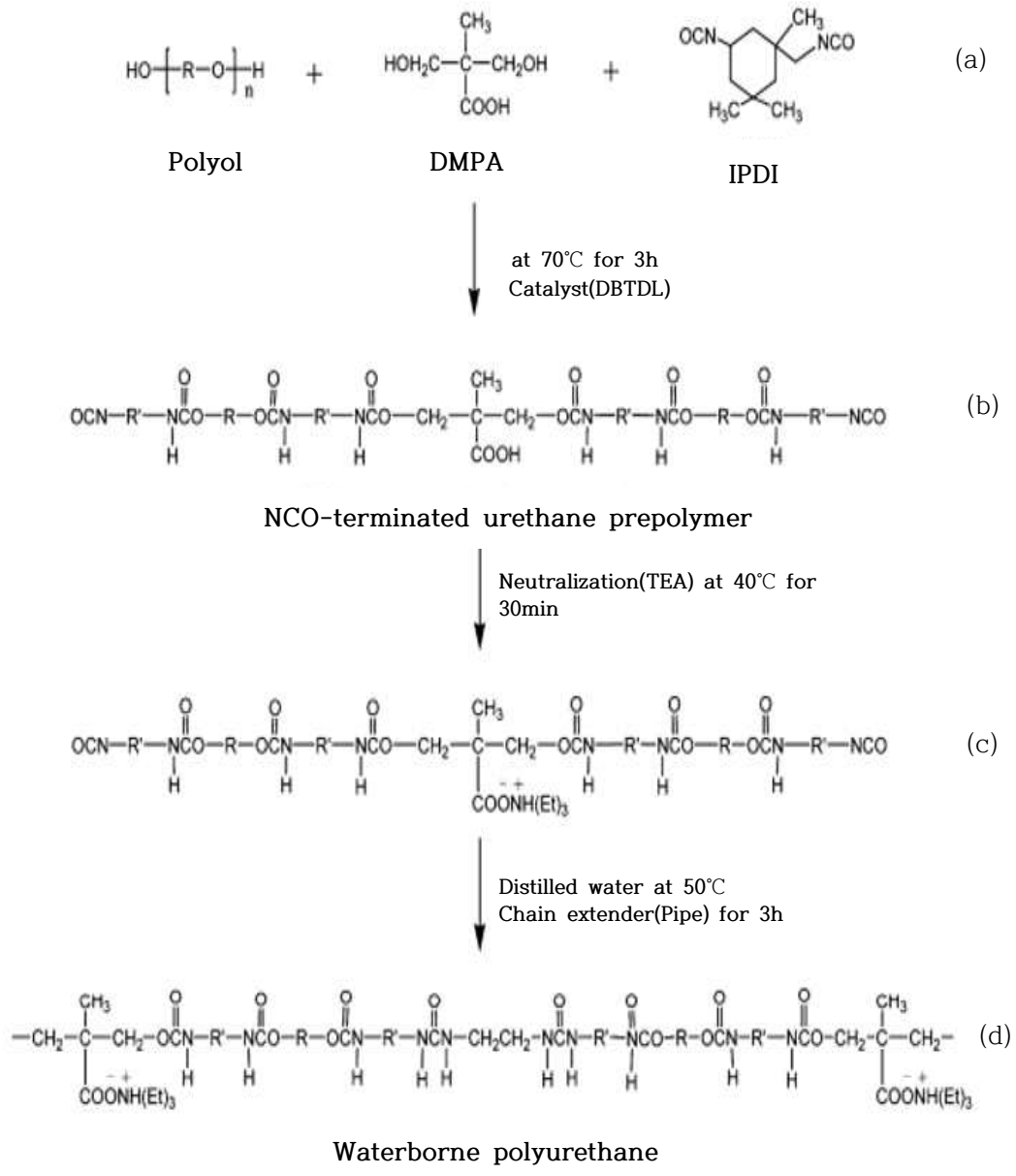


Figure 4.1. Synthetic process of WPA.

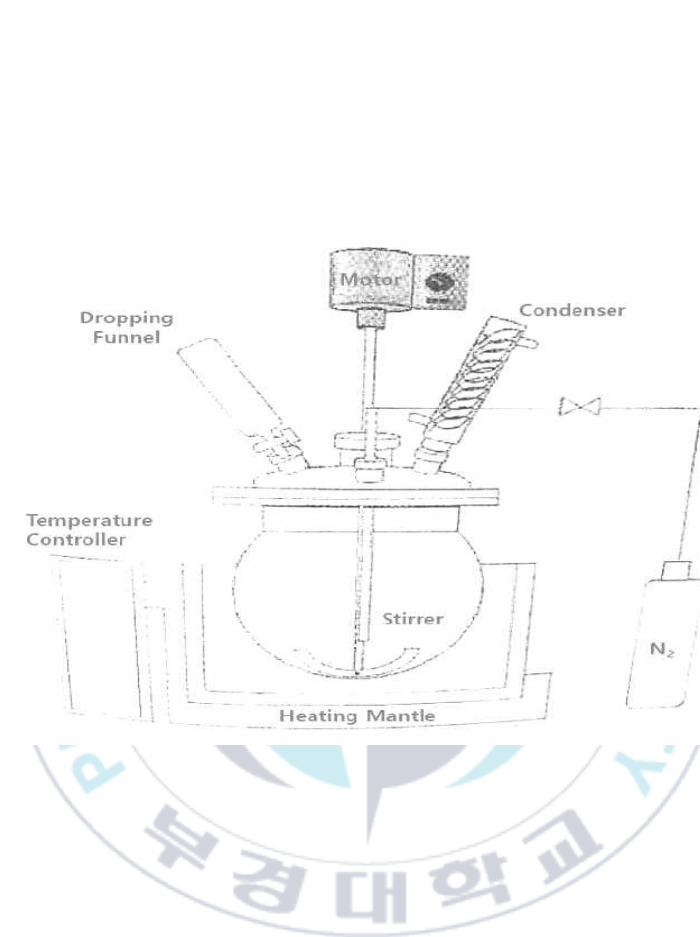


Figure 4.2. PU Synthetic devices.

Table 4.2. Formulation for WPA(g)

Sample	WA-100	WA-200	WA-300	WA-400
PBA/PEG	80+0	78.5+1.5	80+0	78.5+1.5
DMPA	1.5	1.5	1.0	1.0
NPG	2.4	2.4	2.9	2.9
HDI	16.1	16.1	16.1	16.1
Acetone	100	100	100	100
Water	150	150	150	150
PA/Water(10/100 by wt%)	10	10	10	10

3. 측정 및 분석

3-1. 입자 사이즈 및 입자 분포도

합성된 수분산 polyurethane의 평균입자 크기와 입자 분포도를 Malvern사 Mastersizer 2000 모델을 이용하여 측정하였다.

3-2. 전처리 방법 및 인장강도

A) Wire bar coater

Wire bar coater는 M-tech사의 제품을 사용하였으며, 도막두께에 따라 3~75 μm 까지 코팅이 가능하며, 일반적으로 봉길이는 400 mm정도이다. 주로 PU수지 및 각종 sheet 등 접착제 및 코팅제의 일정한 두께의 얇은 막을 형성시키는데 사용하며, bar coater별 사양은 Table 4.3에 나타내었다.

B) Gravure coater

Gravure coater는 하나기계(HN-G101/1,300)을 사용하였으며, mesh는 60을 사용하면서 knife로 도포량을 조절하면서 코팅하였다. gravure coater는 판을 손으로 직접 파거나 산 또는 다른 화학물질로 부식시켜 인쇄하는 기법이다. 솟아오른 표면의 코팅액은 닦아내고 음각된 부분들만 코팅액만 들어 있게 한다. 그러면 그 판에 압착되는 각종 sheet가 음각된 부분들로부터 코팅제를 흡수하게 된다. 음각을 깊이에 따라 다양하게 변화시키면 코팅되는 상은 색상의 농담을 띠게 된다.

그라비아 인쇄나 그라비아 인쇄방식에서는 음화영상이 다양한 크기와 깊이의 작은 구멍 또는 점들로 인쇄용 구리 실린더의 표면에 부식되어 새겨짐으로써, 예술작품과 활자에 색조의 변화가 주어진다. 이렇게 처리된 인쇄 실린더가 인쇄기 위를 회전하면 각종 수지가 롤러나 분사기에 의해 또는 담그는 방식으로 칠해지고 닥터 블레이드라는 유연성있는 금속칼날이 남은 수지를

제거해 파여진 부분에만 코팅수지를 남겨놓고 표면을 깨끗하게 만든다.

수지가 칠해진 인쇄 실린더와 고무 블랭킷을 씌운 압착 실린더 사이로 들어간 종이를 인쇄 실린더가 눌러주어 음각부분에 들어있던 수지가 각종기재에 옮겨진다.

Gravure coater로 코팅한 이유는 도포량을 일정하게 하기 위함이다. Bar coater는 실험자의 누르는 힘에 의하여 도포량이 변동 될 수 있지만 기계적으로 코팅시 일정한 코팅값을 얻을 수 있기 때문이다.

C) 인장강도

기계적 물성의 측정을 위해 PUD를 PVC sheet에 #10 bar coater(습도막 두께 22.9 μm)로 캐스팅하여 60 $^{\circ}\text{C}$ 건조오븐에서 충분히 건조시킨 뒤, 너비 25.4 mm, 길이 200 mm 두께 0.61 mm PVC sheet에 부착시켜 60 $^{\circ}\text{C}$, 24 hr 동안 건조오븐에서 숙성 시킨 후, 인장속도 25 mm/min로 하여 접착강도를 측정하였다. 접착강도는 DAE SAN Engineering사의 Universal testing machine (UTM)를 이용하여 측정하였다.

3-3. 원심분리기

입자 안정성을 확인하기 위하여 Figure 4.3와 같이 hanil science industrial사의 MF80을 이용하여 3000 rpm에서 180 min 원심분리시켜 침전상태에 따른 입자 안정성을 확인하였다.





Figure 4.3. Centrifuge.

Table 4.3. Specification of bar coaters

Bar No	Coating (um)	Bar No	Coating (um)	Bar No	Coating (um)
3	6.86	18	41.1	40	91.4
4	9.14	20	45.7	42	96.0
5	11.43	22	50.3	44	100.6
6	13.7	24	54.8	46	105.2
7	16.0	26	59.4	48	109.8
8	18.3	28	64.8	50	114.3
9	20.6	30	68.6	55	125.7
10	22.9	32	73.2	60	137.2
12	27.4	34	77.7	65	148.6
14	32.0	36	83.3	70	160.0
16	36.6	38	86.9	75	171.5

3-4. 플라즈마처리

플라즈마처리 장치는 고체, 액체, 기체에 이어서 4번째 상태로 일컬어진다. 50,000V의 고압이 걸리는 장치 Figure 4.4로 표면처리 하여 플라즈마를 실험적으로 생성하려면 기체를 초고온으로 가열하면 된다.

Dyne(다인잉크)을 통해 표면 장력을 측정하고자 표면에 Dyne 등을 이용해서 측정하며 주로 오일류에 의해 오염이 되며, 오염은 빠르고 정확하게 체크되어야 한다. 표면장력 시험 방법이 ASTM 표준 D2578 과 TAPPI 시험방법 T698Cm-91 로 규정되어 20~60 Dyne/cm의 16 가지 짝수 Level 로 구성되어 있으며, 표면을 측정하였다.



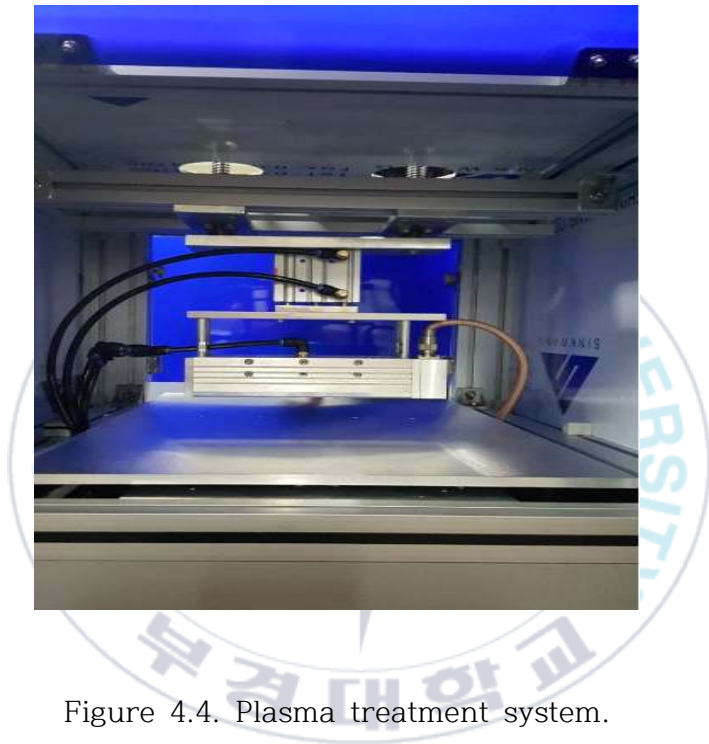
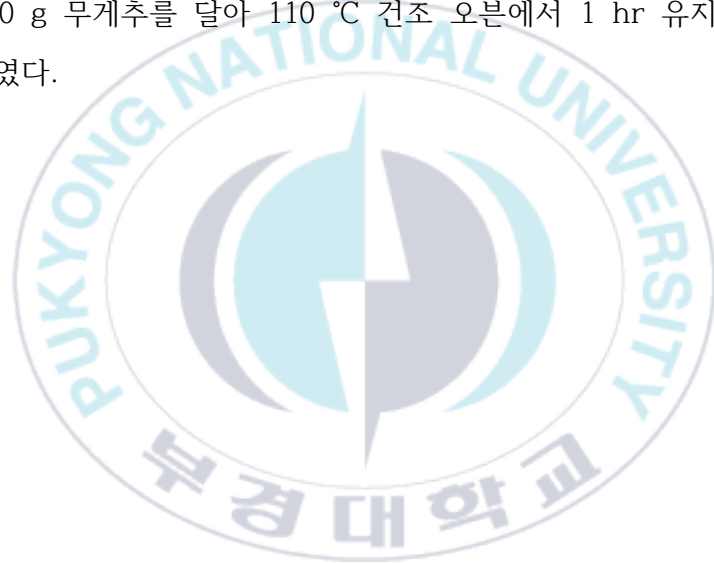


Figure 4.4. Plasma treatment system.

3-5. 접착력 및 내열성

Polypropylene(PP), poly(vinyl choride)(PVC), thermoplastic polyolefin(TPO), thermoplastic polyurethane(TPU) sheet는 플라즈마처리 완료된 기재를 사용하여 접착력을 시험하였으며, 일반적으로 자동차내장재에 쓰이는 sheet를 구성하여 실험을 진행하였으며, Figure 4.5와 같은 여러 종류의 필름(두께 1.2 mm) 기재를 사용하여 실험을 진행하였다.

접착이(상온 및 보온) 완료된 시편을 KS, ASTM, 현대, GM 시험규격에 의하여 폭 25.4 mm, 길이 200 mm로 자른 후, dry oven 상부에는 클립을, 하부에는 100 g 무게추를 달아 110 °C 건조 오븐에서 1 hr 유지시켜 내열성을 확인하였다.



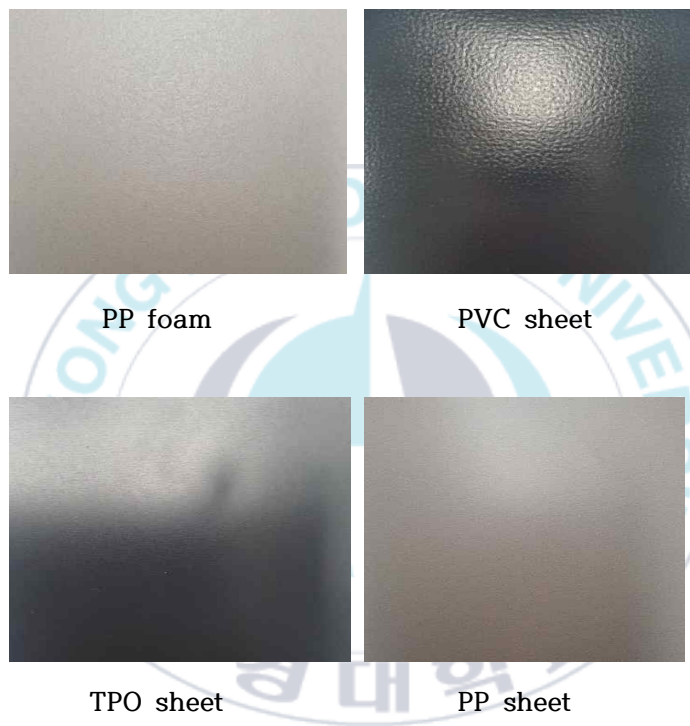


Figure 4.5. Images of various sheets and foams.

4. 결과 및 고찰

수분산 PU을 제조하는데 있어서 초창기에 개발된 acetone 프로세스는 기술적으로 여전히 중요한 제조 방법이다. 하지만 Figure 4.6에서 보듯이 전반적으로 1단계는 적당한 분자량을 갖는 NCO-말단 prepolymer를 생성하는 것이고, 이후 수분산 제조방법을 거쳐, 2단계로 아민을 쇠연장제로 사용하여 WPA 접착제를 제조하였다. 이렇게 제조한 수분산 PUA는 PU-urea 라고 할 수 있다.[49]

FT-IR을 이용하여 NCO 흡수 peak를 확인 후 1 hr 이상 peak 의 변화 없을 때 DMPA의 중화제인 TEA를 투입하여 중화시켰다. 이때 prepolymer 반응시간은 대략 3 hr 가량 소요되었다. 반응물 희석용제로는 acetone을 사용하였고, 제조된 prepolymer를 수분산 시키기 위해 교반기를 1000 rpm 고속 회전시키면서 증류수를 dropping funnel로 적하하였다.

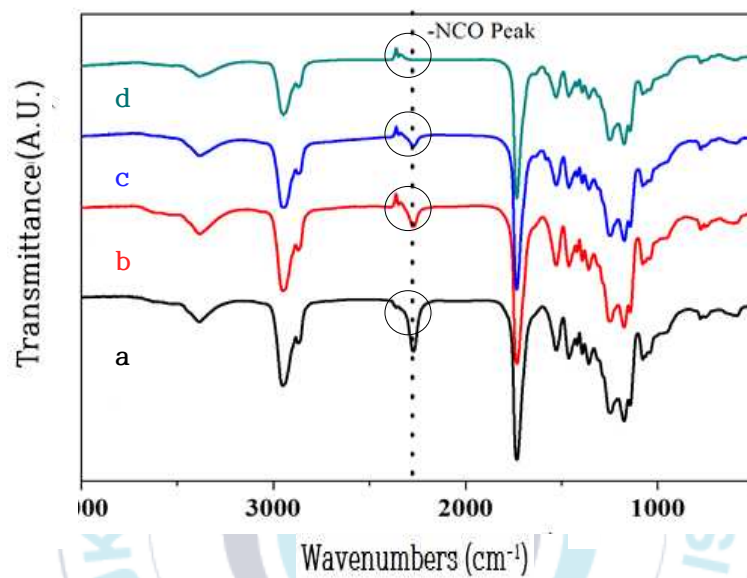
FT-IR을 이용하여 NCO 흡수피크가 사라지는것을 확인 후, 아민 사슬연장제를 증류수와 함께 적하하였고, 이후 아세톤 용제 추출 후, NCO 흡수피크가 완전히 사라진 것을 확인하여 최종 고형분의 함량이 40 wt%인 수분산 PU 접착제 4종을 합성하였다.

Figure 4.2에서 b) prepolymer 반응 완료 후, 2270 cm^{-1} 에서 NCO 흡수 피크를 확인하였고, c) 유화 직후 NCO 흡수피크를 prepolymer 반응 완료 후, 비교하여 보면 유화과정에서 물과의 반응이 일부 일어난다는 것을 FT-IR상으로 확인할 수 있었다. 이유는 b)에서의 NCO peak보다 c)에서의 NCO peak가 작아짐을 확인할 수 있기 때문이다. PA 10% 수용액으로 아민 쇠연장하고, 최종적으로 용제를 제거하여 NCO 흡수피크가 없어진 것을 확인할 수가 있었다.

수소결합 고리인 urethane N-H 스트레칭 밴드는 3333 cm^{-1} 부근에서 확인되었으며, N-H 스트레칭 밴드는 3400 cm^{-1} 에서 polyol의 C-H 스트레칭

은 2850 cm^{-1} 에서 2974 cm^{-1} 사이에서 나타났다. 한편 Urethane C=O 스트레칭 밴드그룹영역은 1740 cm^{-1} 에서 나타났으며, urea C=O 스트레칭 밴드는 $1630\sim 1820\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타났다. d)에서 solvent 추출 후, NCO peak 가 거의 없어짐을 확인할 수 있다.





- a : Before prepolymer reaction
- b : After prepolymer reaction
- c : Immediately after mulsification
- d : After solvent extraction

Figure 4.6. FT-IR Spectra of WPA.(synthesis process)

4-1. DMPA 함량에 따른 입자 사이즈 및 입자 분포도

Table 4.1에서 보듯이 음이온성 유화제인 DMPA 단독계는 WA-100과 WA-300 이며, WA-200은 WA-100과, WA-400은 WA-300과 DMPA함량이 동일하나, PEG를 소량 포함하였다. 이때 DMPA 함량은 각각 1.5 wt%, 와 1 wt%로 WA-100에 비하여 WA-300은 33%정도 DMPA 함량을 적게하여 합성하였으며. 이때 평균 입자 사이즈는 Table 4.4에서 보듯이 0.239 μm 에서 0.745 μm 로 급격히 증가하였고,[50] 동시에 입자 분포도의 지표인 uniformity 및 span 수치도 각각 2배와 3배 가까이 증가하는 경향을 나타내었다.

DMPA의 함량이 낮을수록 수분산이 잘되지 않아 입자 사이즈가 큰 것으로 생각하며, 특히 Figure 4.7에서 나타내었듯이 DMPA 단독계는 입자 사이즈가 100 μm 정도의 아주 큰 입자도 관찰 되었는데, 이는 수분산 정도가 균일하게 이루어 지지 않는 것으로 판단된다.

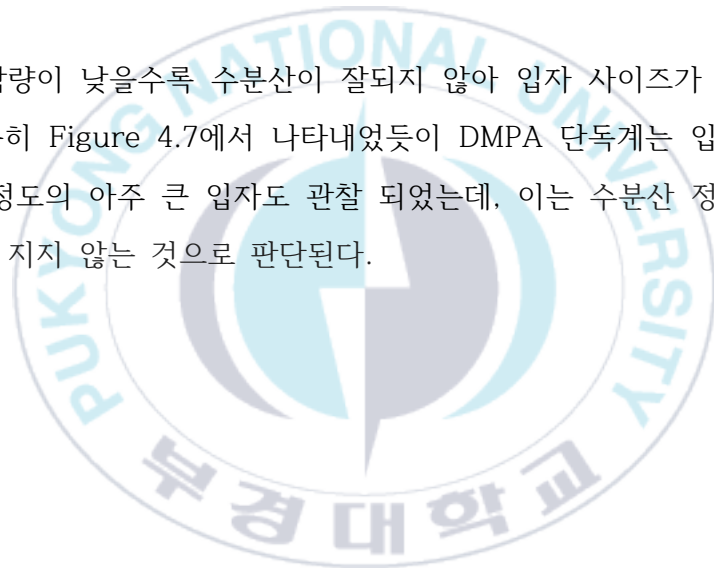


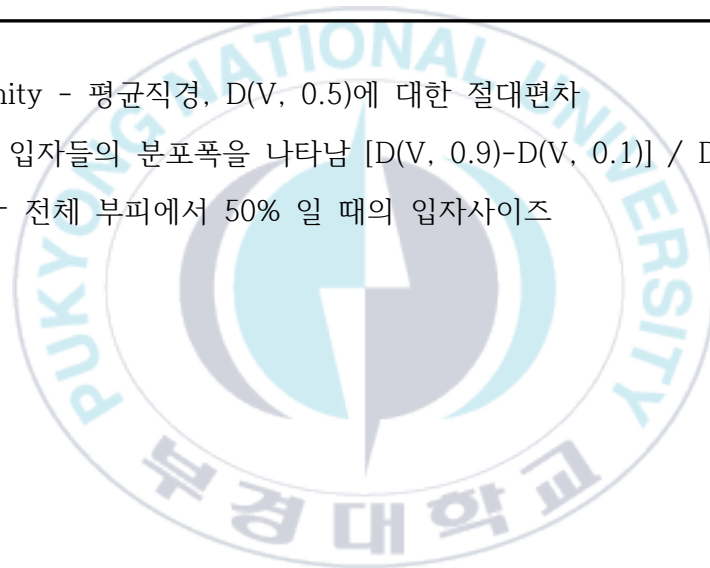
Table 4.4. Particle distributions of WPA

	WA-100	WA-200	WA-300	WA-400
Uniformity ^a	23.1	3.45	44.9	1.78
Span ^b	60.376	16.537	151.375	8.621
D(V, 0.5)	0.239 μ m	0.192 μ m	0.745 μ m	0.196 μ m

a. Uniformity - 평균직경, D(V, 0.5)에 대한 절대편차

b. Span - 입자들의 분포폭을 나타냄 $[D(V, 0.9)-D(V, 0.1)] / D(V, 0.5)$

D(V, 0.5) - 전체 부피에서 50% 일 때의 입자사이즈



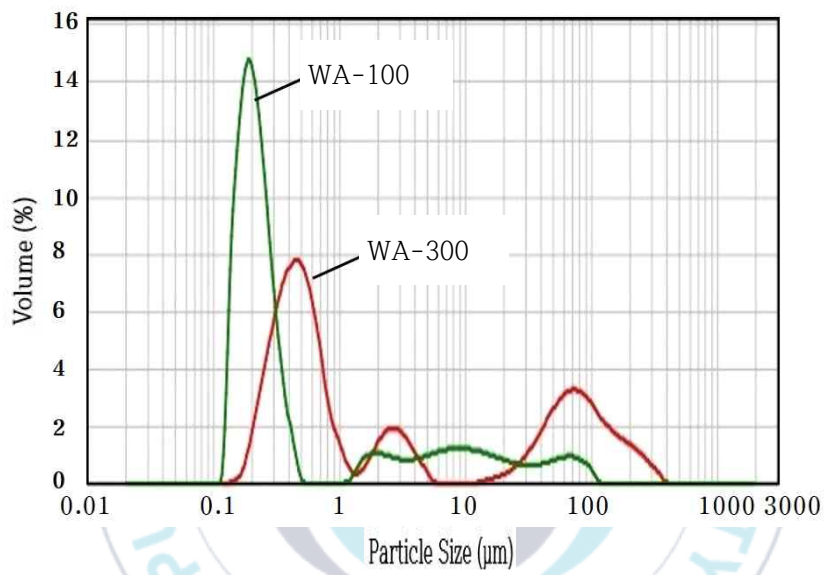


Figure 4.7. Particle size distributions of WA-100 and WA-300.

4-2. 비이온성 유화제 PEG 함량에 따른 입자 크기 및 입자 분포도

Table 4.1에서 나타내듯이 WA-100에서 polyol 전체 함량 중 1.5 wt%를 음이온성 유화제를 사용하였으며, 비이온성 내부 유화제인 PEG를 사용한 WA-200에서는 입자크기가 0.239 μm 에서 0.192 μm 로 소폭 감소하였으며, 이는 전체 유화제 함량의 증가에 기인한 것으로 판단된다. 특히 입자 분포도의 지표인 uniformity 및 span 수치는 WA-100에 비해 WA-200은 각각 16%, 27%로 현격히 입자 크기 분포폭이 줄어드는 것을 알 수 있었다.[51] 또한 DMPA 1 wt% 사용한 WA-300에서 Polyol 전체 함량 중 1.5 wt%를 비이온성 내부 유화제인 PEG를 사용한 WA-400은 입자 크기가 0.745 μm 에서 0.196 μm 로 급격히 감소하였으며, 이러한 입자 분포도의 지표인 Uniformity 및 Span 수치는 WA-300에 비해 WA-400은 각각 4%, 5.7%로 현격히 입자 크기 분포폭이 줄어드는 것을 알 수 있었다. 이는 비이온성 유화제 PEG 함량이 DMPA 함량보다 증가되어 나타나는 상승효과로 판단된다. Table 4.4 [52] 그리고 Figure 4.8에서 보듯이 비이온성 유화제 PEG 첨가된 WA-200과 WA-400은 10 μm 이상의 큰 입자들은 없는 것으로 관찰되어 비이온성 유화제의 수분산성이 음이온성 유화제보다 뛰어나다는 것을 알 수 있다.

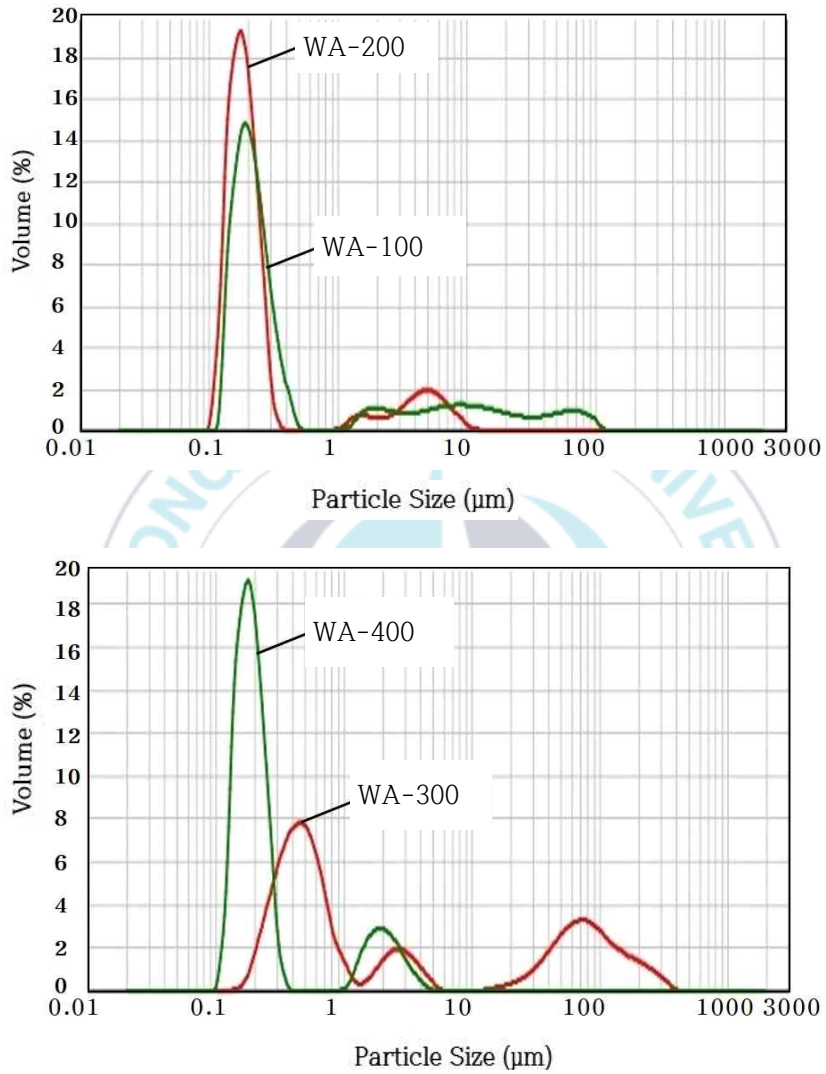


Figure 4.8. Particle size distributions of WA-100, 200, 300 and 400.

4-3. WPA의 원심분리기 결과

입자 안정성의 한 지표로서 서로 뭉침현상이 발생하면 침전물이 형성될것
이므로 원심분리기를 이용하여 각 시료를 분석한 결과는 Figure 4.9에 나타
낸 바와 같이 coagulation이 진행된 시료가 WA-300이 관찰 되었으며, 이
는 앞서 입자 사이즈 및 입자 분포도에서 입자가 큰 것이 침전물이 많이 형
성되는 결과를 확인할수 있어 어느 정도 예측된 결과로 보인다. 그 외 시료
에서는 특이 사항이 보이지 않았다.



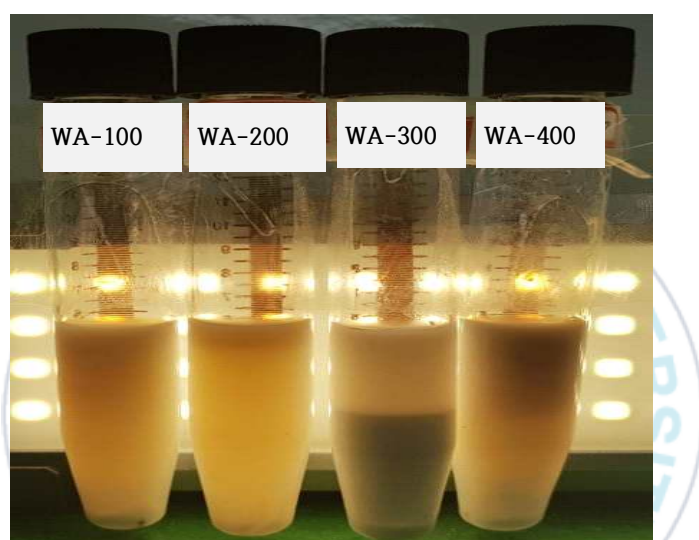


Figure 4.9. Particle stability of WPAs(3000 rpm/180 min).

Table 4.5. Mechanical properties of WPAs

Mechanical properties	WA-100	WA-200	WA-300	WA-400
Tensile strength	3.0 kgf/inch	2.5 kgf/inch	2.9 kgf/inch	2.9 kgf/inch
Heat resistance	>1 mm	>1 mm	5 mm	>1 mm



4-4. WPA의 접착강도 및 내열성

WA-100, WA-200, WA-300, 그리고 WA-400의 180° Peel off 접착강도 결과를 Table 4.5에서 나타내었다. 모든 시편이 2.5 kgf/inch 이상의 결과를 보이며, 자동차 내장재용 접착제로 사용 가능함을 나타내었다. 또한 내열성 평가는 PP foam에 접착제를 #20 도포한후 PVC를 겹치고, 2 kg/cm₂로 압착후 60 °C/24 hr 숙성후, 가로 10 cm 세로 2.5 cm 로 절단 후, 100 g 추를 달아 110 °C 오븐하에 1 hr 동안 방치한 후, 박리가 발생하는 시점으로 확인하였다. WA-100, WA-200, 그리고 WA-400에서 양호한 결과를 도출하였다. WA-300에서의 내열성의 문제는 아마 수분산의 안정성이 저하되어 균일한 도포가 얻어지지 않은데 기인한 것으로 판단된다.



5. 결론

비이온성 유화제인 PEG를 전체 Polyol 함량은 80 wt%로 고정하고 1.5 wt%를 첨가하면서 DMPA 음이온성 유화제 단독계와 전반적인 입자 사이즈, 입자 분포특성, 입자안정성, 및 접착특성을 조사하였다. DMPA계 단독 1 wt% 사용한 WA-300에 비해서 비이온성 유화제 PEG를 1.5 wt%를 혼합 사용한 WA-400은 입자 사이즈가 상대적으로 크게 감소하였으며, 입자분포가 월등히 균일하였고, 또한 입자안정성도 크게 개선된 것으로 나타났다. 접착 물성이나 내열성은 동등 이상의 성과를 나타내는 것으로 판단된다.



Reference

- [1] U. S. Pat. 575. 2,968. Mallone, J. E. E. I. du pont de Nemours & Co.
- [2] U. S. Pat. 650. 3,015. B.F. Goodyear (1962).
- [3] M. E. Kimball. Adhesives Age (1981).
- [4] M. Melchiors, Sonntag, M. Kobusch, C. & Jurgens, E. Prog. Org. Coat. **40**. 99 (2001).
- [5] https://blog.naver.com/freely_life0/223035280714.
- [6] J. Huybrechts, Bruylants, P. Vae, A. & De, M. A. Prog. Org. Coat. **38**. 67 (2000).
- [7] Z. W. Wick, D. A. & Rosthauser, J. W. Prog. Org. Coat. **44**, 161 (2002).
- [8] S. M. Kim. Study on the Preparation and Physical Properties of Polyurethane Adhesive. **6**. 7 (2017).
- [9] D. Dieterich, W. KEBERLE, H. Witt, Angew. Chem. Int. Ed. **9**. 40 (1970).
- [10] B. K. Kim, Colloid & Polym. Sci. **7**. 274. 599 (1996).
- [11] G. Oertel, Polyurethane Handbook, 2nd Ed. Hanser Publisher (1985).
- [12] G. Ordian, Principles of Polymerization, 3rd Ed. Wiley, New York (1991).
- [13] P. J. Flory, Principles of Polymer Chemical, Cornell Univ. Press, Ithaca (1991).
- [14] J. B. Ahn , H. K. Cho, & S. N. Noh, J. of Korea Ind. Eng. Chem, **8**. 230 (1997).

- [15] T. K. Kim, S. J. Kim, & B. K. Kim. Polymer(Korea), **16**. 604 (1992).
- [16] S. A. Chen & T. S. Hsu, Polymer, **34**. 2769 (1993).
- [17] W. J. Macknight & M. Yang, J. Polymer Sci. **58**. 301 (1997).
- [18] S. Y. Lee, J. S. Lee, & B. R. Kim Polymer International, **42**. 67 (1997).
- [19] T. Otsuki, M. Kakimoto, & Y. Imai, J. Polymer Sci. Part A, Polym. Chem. **29**. 611 (1991).
- [20] M. Sibayama, M. Inoue, T. Yamamoto, & S. Nomura. Polymer, **13**. 349 (1990).
- [21] D. W. Kang, M. S. Han, & S. M. Lee, J. Korea Ind. & Engr. Chem, **13**. 531 (2002).
- [22] J. Soc. Cosmet. Scientists Korea Vol. 38, No. 2, June **119-131** (2012).
- [23] B. W. Brooks & H. N. Richmond, Dynamics of liquid-liquid phase inversion using nonionic surfactants, Colloids and Surfaces, **58**. 131 (1991).
- [24] McClements, 1996.
- [25] H. J. Yang, J. H. Kim, W. G. Cho, & S. N. Park. The stability of emulsion formed by phase inversion with variation of HLB of surfactant, J.Kor. Oil Chemists' Soc., **26(2)**. 117 (2009).
- [26] S, Y, Lee, J. S. Lee, B. K. Kim, Polymer International. **42**. 67 (1997).
- [27] B, K, Kim, J. C. Lee, Polymer, **37**. 469 (1996).
- [28] L, Hou. Ding. Y, Zhang Z, Sun Z, Shan Z. Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects, **467**. 46 (2015).
- [29] B. K. Kim, Y. M. Lee, J. Appl. Polym. Sci. **54** (1994).
- [30] L. H. Sperling. Interpenetrating Polymer Network & related

- materials (1981).
- [31] I. H. Park, J. H. Lee, & S. C. Kim. *Polym. Bul.* **10**. 126 (1983).
- [32] M. G. Lee. J. Y, Shim. M. J. Kim. S. W. Synthesis & properties of anionic aqueous polyurethane dispersion. *J. Appl. Polym. Sci.* **65**. 3461 (2002).
- [33] M. V. Ebrahimi, Barikani M. Mohammad S. Mohaghegh. S. Synthesis & properties of ionic polyurethane dispersions. Influence of polyol molecularweight Iran Polym J. **30**. 323 (2006).
- [34] B. K. Kim. Aqueous polyurethane dispersions. *Colloid Polym Sci* **11**. 599 (1996).
- [35] D. Kukanja, Golob. J. Zupancicvalant. A. Krajnc. M. The structure & properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions & comparison with physical blends. *J Appl Polym Sci* **67**. 80 (2000).
- [36] B. Harmann. Duffy. J. V. Lee. G. F. Balizer. E. Thermal & dynamic mechanical properties of polyurethanes. *J Appl Polym Sci.* **52**. 1829 (1988).
- [37] K. L. Noble. *Prog. org. Coat*, **32**. 131 (1997).
- [38] S. Mohanty & N. krishnamurti, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**. 1993 (1996).
- [39] Z. W. Wicks. Jr. Douglas A. Wick, & J. W. Rosthauser. *Prog. org. Coat*, **44**. 161 (2002).
- [40] F. M. B. Coutinho, M. C. Delpech, & L. S. Alves, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**. 566 (2001).
- [41] B. K. Kim, C. H. Do, D. S. Lee, & H. M. Jung, *Polyurethane Sci*

- & Tec, The Korea Polyurethane Society, Ulsan (2006).
- [42] S. H. Choi, *Polymer Science & Technology*, **10**. 621 (1999).
- [43] S. K. Kang, I. S. Cho, & S. B. Kim, *J. Korea. Ind. Eng. Chem.* **4**. 19. 427 (2008).
- [44] T. O. Ahn, *Macromoleccular Chemistry*, T. O. Ahn. 1, 1. Munungang, Seoul (1994).
- [45] J. H. Kim, *Rubber Technology*, **2**. 4 (2003).
- [46] S. A. Chem & J. S. Hsu, *Polyurethane Anionomers. I. Strucure-property Relationships*, *Polymer*, **34(13)**. 2769 (1993).
- [47] W. J. Macknightand & M. Yang, *Study of Chain Coupling Reaction between Bisoxazolones & Amine-terminated Polyamide* *12. J. Poly. Sci.* **31(3)**. 817 (1993).
- [48] A. Arora et al. *Synthesis & Charaterization of Core shell Ionomerrric Latexes.* *J. Appl. Polym. Sci.* **58(2)**. 01 (1993).
- [49] B. K. Kim, K. Tharanikakarasu & J. S. Lee, *Polyurethane - polymethacrylicand Multiblock Copolymer Dispersions through Polyurethane Macroiniferter,* *Colloid Polym. Sci.* **277**. 285 (1999).
- [50] Siemens Aktienge Sellschaft.
- [51] T. L. Wang et al. *Eur. Polym. J.* **45**. 387 (2009).
- [52] S. M. Kim, *Effect of nonionomer emulsifier on particle stability of waterborne polyurethane adhesives.* **4**. 24 (2018).