

# 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전의 합성 및 경화특성에 관한 연구

한상훈·박동원†

동아대학교 화학공학과

(2005년 10월 6일 접수, 2006년 1월 26일 채택)

## A Study on the Curing Characteristics and the Synthesis of Polyurethane Acrylate Hybrid Emulsion

Sang-Hoon Han and Dong-Won Park†

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

(Received October 6, 2005; accepted January 26, 2006)

Methyl methacrylate (MMA), 2-hydroxy ethylmethacrylate (2-HEMA), n-butyl acrylate (n-BA) 그리고 acrylic acid (AAc) 를 아크릴레이트 단량체로 사용하고 친수성기인 카르복실 말단기를 갖는 수분산성 폴리우레탄을 시드로 하여 시드중합 방법을 이용한 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전을 합성하였다. 합성된 혼성 에멀전의 입자경과 폴리우레탄 수분산체의 입자경과 단독 아크릴레이트 에멀전의 입자경 그리고 수분산 폴리우레탄과 아크릴레이트 에멀전을 기계적으로 브랜드한 혼합물의 입자경을 입도 분석기를 이용하여 입자의 크기 및 분포를 측정하였고 하이브리드한 에멀전은 기계적으로 브랜드한 에멀전보다 평균입자경이 큰 것을 알 수 있었다. 그리고 수분산 우레탄의 함량과 아크릴레이트의 함량비에 따라 합성한 하이브리드 에멀전의 인장강도, 신장율, 모듈러스, 유기 용매에 대한 팽윤을 비교 분석하였다. 또한 물리 화학적 물성을 개선하기 위하여 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전에 멜라민 포름알데히드 경화제의 첨가에 따른 효과를 비교하였다.

Polyurethane acrylate hybrid emulsions were prepared by seeded polymerization techniques. In the synthesis, seeded polyurethane dispersion containing a carboxylic group was used to endow hydrophilicity to the hybrid emulsion and various acrylates such as methyl methacrylate (MMA), 2-hydroxy ethylmethacrylate (2-HEMA), n-butyl acrylate (n-BA) and acrylic acid (AAc) were used to endow hydrophobicity. The particle size and distribution of various emulsion particles such as polyurethane acrylate hybrid emulsion, polyurethane dispersion homopolymer, acrylate emulsion, and physical blending emulsion were measured by a particle size analyzer. The average particle size of hybrid emulsion was greater than physical blending emulsion. And tensile strength, 100% modulus, elongation, and swelling properties of the polyurethane acrylate hybrid emulsion were studied and compared with those of polyurethane homopolymer, acrylate emulsion, and physically blended compositior, respectively. To improve chemical and physical resistance, this paper review a melamine hardener and compares it for effects on the physical properties of cured coating.

**Keywords:** polyurethane, acrylate, hybrid emulsion, swell, crosslink

### 1. 서 론

수용성 고분자인 에멀전 합성물은 휘발성 유기 화합물(VOC; volatile organic compound)을 함유하지 않으므로 유성 고분자에 비하여 작업장 내의 환경적 규제 측면과 작업자의 인체에 무해한 용매로 이루어져 있기 때문에 산업적 가치가 있다. 대표적인 에멀전으로는 수분산성 폴리우레탄과 아크릴 에멀전이 있고 페인트, 합성피혁 코팅, 접착제, 잉크분야에서 광범위하게 사용 중이다. 그러나 수용성 고분자는 유성 고분자에 비하여 상대적으로 부족한 물성을 갖고 있으므로 이를 향상시키기 위하여 다양한 연구가 이루어지고 있으며, 이러한 고분자 물질의 특성 연구에서 우레탄의 특성과 아크릴의 특성을 결합한 폴리

우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전은 학회 및 산업체에서 많은 관심을 갖는 연구 분야이다[1,2].

두 가지 이상의 고분자물질을 합성하는 부문에서 서로 다른 관능기를 갖고 있는 각 고분자의 물리적 특성을 얻고자 고분자 소제를 중합하여 얻은 혼성물질을 하이브리드(hybrid)라 한다[3,4]. 미셀(micelle)로 형성된 에멀전은 입자내에서 고분자량을 형성함으로써 중량평균 분자량이 클수록 비교적 점도가 높아지는 유성형 고분자에 비하여 고분자량일지라도 점도조절이 가능하여 작업성에 구애를 덜 받는 장점이 있다. 일반적으로 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, 마모성 등과 같은 장점적인 특성[5,6]을 갖고 있다. 이와 같은 두 가지 이상의

† 주 저자 (e-mail: dwpak@dau.ac.kr)

**Table 1. Compositions of Prepared Acrylate Emulsion and Polyurethane Acrylate Hybrid Emulsions**

	PUD	PUA-1	PUA-2	PUA-3	PAC
PU Dispersion (wt%)	100	70	50	30	0
Acrylate (wt%)	0	30	50	70	100
BAM (g)	0	13.8	23	32.2	46
MMA (g)	0	7.2	12	16.8	24
SM (g)	0	6.6	11	15.4	22
2-HEMA (g)	0	0.9	1.5	2.1	3
AAc (g)	0	1.5	2.5	3.5	5

고분자의 물성적인 장점을 얻고자 두 물질을 단순 물리적인 혼합에 의해 브랜드하는 기술은 다양한 방법으로 적용되고 있으나 혼합법칙에 따라 기대치 이하의 물성을 얻는 경우가 많다[7]. 이러한 결과는 아크릴레이트 고분자와 우레탄 고분자의 상분리에 의한 불균일성 때문일 것으로 추정되고 있으며, 분자량이 큰 중합체 수준의 혼합은 투과도의 감소와 응집력의 감소로 인해서 과도한 내부 응력과 불완전한 응집체가 존재함에 따라 물성 저하가 나타나게 되는 것으로 알려져 있다[8]. 이러한 각각의 고분자의 상분리를 극복하고자 합성에 의하여 입도를 조절하거나 입자내의 구조 조절을 통하여 상대적으로 부족한 물성을 보완하기 위한 중합방법으로 core-shell 형태의 중합방법이나, 시드중합(seeded polymerization), 또는 IPN (interpenetrating network) 구조를 이용한 다상구조의 형태를 가진 에멀전 입자의 중합기술 연구가 이루어지고 있으며, 다양한 관능기를 함유한 에멀전 중합 연구로 이어지고 있다[9-13]. 그리고 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전에 관한 특허와 하이브리드 입자의 구조 및 특성에 관한 제조기술 연구가 이루어지고 있다[14-17].

본 연구에서는 시드중합(seeded polymerization)법을 이용하여 수분산 폴리우레탄을 시드로 한 아크릴레이트 하이브리드 에멀전을 합성하여 아크릴레이트의 함량별 물성비교와 단순 물리적으로 브랜드한 에멀전과 하이브리드한 에멀전의 입자크기를 비교하였고, 하이브리드 형태로 구성된 입자의 내용제성에 대한 비교를 swell%로 나타내었다. 또한 수분산 폴리우레탄뿐만 아니라 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전의 제조 공정상에 제약을 받을 수밖에 없는 구조적 제한 때문에 보통 폴리머의 구조가 선형 또는 가지형 구조이거나 낮은 가교형태를 이루게 되어 산업에서의 요구 물성을 충족하기에 부족한 면이 있다. 이에 대하여 멜라민 포름알데히드 타입 경화제의 첨가량 (0, 5, 10, 15 wt%)에 따른 50%, 100% 모듈러스를 측정하여 물성을 비교하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 원료

수분산 폴리우레탄(PUD) 제조시 폴리올은 폴리에스테르(polyester)형 UNION사 poly(1,4-butanediol adipate)glycol (PBAG, Mw = 2000 g/mol)을 1 mmHg, 70 °C에서 약 6 h 동안 탈포하여 잔류 수분을 제거하였다. 디이소시아네이트는 Aldrich사의 isophorone diisocyanate (IPDI)를 사용하였다. 친수성 이온그룹을 도입하기 위하여 dimethylol propionic acid (DMPA)와 용매로 사용하는 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)는 Aldrich사의 시약급을 사용하였다. DMPA에 함유된 수분을 제거하기 위하여 60 °C 오븐을 사용하였다. 합성을 위한 촉매로는 주석계인 dibutyltin dilaurate (DBTDL)를 사용하였고 중화제로는 triethylamine

(TEA)를 사용하였으며, 사슬연장제로는 ethylene diamine (EDA)를 사용하였다. 그리고 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전의 합성을 위한 아크릴레이트 단량체로는 2-hydroxy ethyl methacrylate (2-HEMA), methyl methacrylate (MMA), n-butyl acrylate (n-BA), acrylic acid (AAc)이며, 유화제는 음이온 유화제인 polyoxyethylene alkyl ether ammonium sulfate와 non-ionic 유화제는 Romm & hass사의 polyoxyethylene octyl phenyl ether 제품을 사용하였다. 개시제로는 ammonium persulfate (APS)와 N,N'-azobisisobutyronitrile (AIBN)를 사용하였으며 모든 실험에 사용한 물은 distilled deionized water (DDW)를 사용하였다.

### 2.2. 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전의 합성

합성을 위한 장치로는 교반기, 환류냉각기, 프리에멀전을 적확하기 위한 미량 펌프를 장착할 수 있는 2000 mL 4구 플라스크에 질소를 주입하는 장치가 사용되었다. 일차적으로 수분산 폴리우레탄의 합성을 위하여 2000 mL 4구 플라스크에 질소가스를 주입과 교반을 병행하며 PBAG를 60 °C에 용해 한 후 디이소시아네이트인 IPDI와 촉매로 사용한 DBTDL은 폴리올과 이소시아네이트의 0.05%를 투입하여 온도를 서서히 상승시키며 85 °C에서 1 h 동안 부가반응에 의한 합성을 진행하였고, 아이오노머(ionomer)를 만들기 위해 카르복실기를 함유한 친수성그룹인 DMPA를 첨가하여 90 °C로 유지하며 2 h 동안 반응시켰다. 이때 반응물의 NCO함량은 dibutylamine 역적정법으로 측정하며 잔류 NCO함량이 이론 목표치에 도달하였는지 확인하였다. 이후 반응온도를 50 °C 이하로 냉각 후 물수로 계산된 중화제인 TEA를 첨가하여 30 min 동안 교반하며 중화시킨 후 DDW를 일정한 속도로 투입하여 이온화된 프리폴리머를 얻었고 반응 온도를 50 °C로 하고 600 rpm으로 교반하면서 DDW에 용해된 EDA를 일정한 속도로 떨어 뜨리며 사슬 연장을 2 h 동안 실시하며 수분산 폴리우레탄을 합성하였다. 우레탄 혼성 아크릴레이트를 합성하기 위하여 이미 준비한 수분산 폴리우레탄을 시드(seed)로 하여 MMA와 2-HEMA, BAM, SM, AAc인 아크릴레이트 단량체와 미량의 유화제 그리고 DDW를 혼합하여 상온에서 200 rpm의 교반 속도로 1 h 교반하여 프리에멀전을 준비한다. 이를 정량펌프에 이송하고 DDW와 유화제가 70 °C로 유지된 4구 플라스크 반응기에 일정량의 프리에멀전과 개시제인 APS와 AIBN을 4 h 동안 정량 투입하며 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전을 합성하였다. 수분산 폴리우레탄과 아크릴레이트 모노머에 대한 조성은 Table 1에 나타내었다.

### 2.3. 멜라민 경화제의 함량에 따른 물성비교

합성된 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전에 methyl melamine-formaldehyde type 경화제를 함량별(0, 5, 10, 15 wt%) 첨가하여 10 min 기포가 발생하지 않도록 균일하게 교반시킨 후 실리콘 이형지에 건조 후 필름의 두께가 약 0.5 mm 되는 필름을 형성하여 경화제 첨가 유무에 따른 물성 변화를 측정하였다.

### 2.4. 측정 및 분석

#### 2.4.1. 입도 크기 및 FT-IR 분석

제조한 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전의 분자구조를 분석하기 위한 FT-IR은 Perkin Elmer사의 system 2000 모델을 이용하였고, 입자의 입경분포를 측정하기 위한 입자크기 분석기로 동력학 광산란법을 이용한 PSA (particle sizer analyzer) Malvern사의 모델 system 4700를 이용하였다.

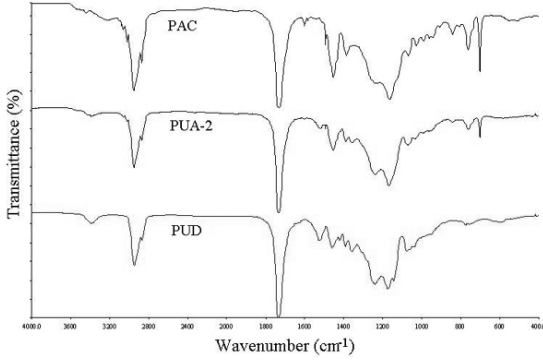


Figure 1. FT-IR spectra of dry films from hybrid emulsion, polyurethane dispersion homopolymer and acrylate emulsion.

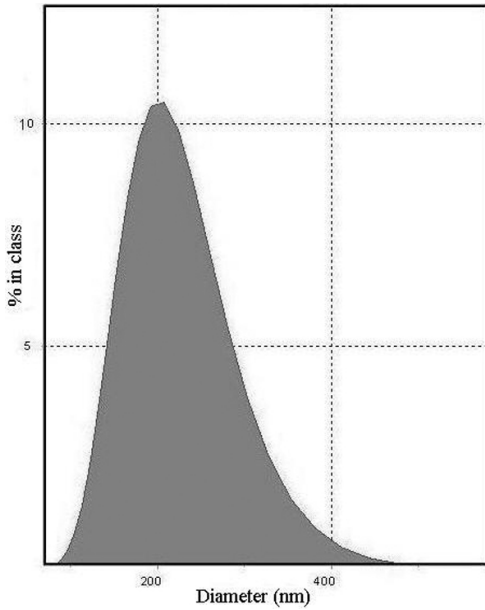


Figure 2. Particle size distribution of polyurethane dispersion homopolymer.

2.4.2. 기계적 물성

경화제를 첨가한 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전을 실리콘 이형지에 1.0 mm 두께로 도포한 후, 80 °C 열풍 건조기 (heating chamber)에 1 h 방치하여 건조된 필름을 형성하였고, 두께 0.5 mm, 폭 10 mm, 길이 50 mm로 시편을 만들어 24 h 50 °C incubator (Jeio-tech, BI-1000M)에서 숙성 후 UTM (Universal testing machine, Instron Co., U.S.A.)을 사용하여 측정하였다. UTM 측정 조건은 crosshead 속도를 10 mm/min로 하고, 5회 측정치의 평균치를 선택하였다.

2.4.3. 용제에 대한 팽윤 측정

경화된 폴리우레탄 아크릴레이트의 팽윤 실험을 위하여 methyl ethyl ketone (MEK)을 용기에 담고 용제에 대략 2 mm<sup>2</sup> 크기로 절단한 샘플을 침적한 후 용제에 대한 부피 변화를 포토 현미경(Sometech Inc., CAMSCOPE S/V 32)으로 관찰하여 촬영하였고, 25 °C의 용제에 시료를 함침시킨 후 시간 경과에 따른 swell%를 측정하였다[18].

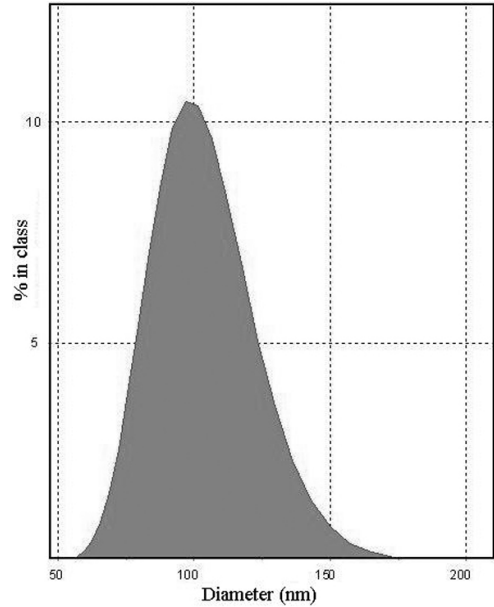


Figure 3. Particle size distribution of acrylate emulsion.

$$\text{Swelling ratio} = -\frac{(V_S - V_D)}{V_D} \times 100\%$$

$V_S$  : Volume of the swollen sample

$V_D$  : Volume of the dry sample

3. 결과 및 고찰

3.1. 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전의 분석

3.1.1. FT-IR 분석

합성한 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전(PUA-2), 아크릴레이트 단독 에멀전(PAC), 수분산 폴리우레탄(PUD) 단독 에멀전을 필름화하여 건조된 고형성분을 THF 용매로 용해하여 KBr 셀(cell)에 일정량을 균일한 두께로 도포하여 건조 후 FT-IR을 이용하여 각각의 합성물에 대한 구조를 분석하였다. Figure 1에서와 같이 PUD는 3300 cm<sup>-1</sup> 근방에서 N-H의 stretching band와 2900 cm<sup>-1</sup> 부근에서 CH<sub>2</sub>의 stretching band와 1700 cm<sup>-1</sup> 영역에서 C=O의 stretching band, 1100 cm<sup>-1</sup> 부근에서 C-O band로 전형적인 폴리에스테르형 폴리우레탄 피크를 나타내고, 아크릴레이트 단독 에멀전 합성시 첨가한 styrene 단량체의 유무를 확인할 수 있는 700 cm<sup>-1</sup>에서 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> band를 볼 수 있으며, 하이브리드 에멀전인 PUA-2는 PUD에서는 볼 수 없는 styrene 작용기의 피크를 나타낸다.

3.1.2. 입자의 크기 및 분포

수분산성 폴리우레탄을 시드로 하여 아크릴레이트 단량체와 시드 중합방법으로 합성한 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전의 입자크기의 분포를 나타내었다. Figure 2는 폴리우레탄 단독 에멀전으로 평균 입자크기는 201.6 nm와 PDI는 0.083, Figure 3은 아크릴레이트 단독 에멀전으로 평균 입자크기는 98.6 nm와 PDI는 0.034으로 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 비추어 진다.

**Table 2. Particle Size and Properties of Polyurethane Acrylate Hybrid Emulsions and Comparison with Physical Blend**

	PUD	PUA-1	PUA-2	PUA-3	PAC	Blend
Solid content (%)	40.1	40.6	40.3	40.5	42.2	41.4
Viscosity (CPS)	15	6	6	8	46	31
PH	7.68	4.21	4.29	4.35	4.39	4.52
Particle size (nm)	201.6	220.8	217.1	202.6	98.6	167.4
PDI.	0.083	0.023	0.123	0.196	0.034	0.159

PDI\* : Particle dispersion index is defined as  $d_w/d_n$ , where  $d_w$  and  $d_n$  are the weight and the number average of the particle size.

수분산 폴리우레탄을 시드로 하여 증합한 수분산 폴리우레탄 아크릴레이트는 친수성기인 카르복실기를 함유한 고분자 유화제의 역할로 Figure 4와 같이 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전의 평균 입자크기는 217.1 nm으로 수분산 폴리우레탄의 평균 입자경 201.6 nm보다 성장한 core-shell형 에멀전으로 사료된다. 이때의 PDI는 0.123이다. 그리고 단독 수분산 폴리우레탄과 아크릴레이트 에멀전을 물리적 블렌딩에 의해 만든 Figure 5는 단독 수분산 폴리우레탄의 입자크기인 201.6 nm와 아크릴레이트 단독 에멀전의 입자크기인 98.6 nm가 단순 혼합된 것으로 산술 평균에 의한 입자 크기인 150 nm보다 약간 큰 167.4 nm의 평균 입자 크기로 측정되었고, 이는 하이브리드 에멀전의 평균 입자크기 217.1 nm와 현저한 차이를 보이며, 수분산 폴리우레탄을 시드로 하여 합성된 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전의 입자의 크기가 성장한 것을 알 수 있다.

**3.2. 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전의 기계적 물성 비교**

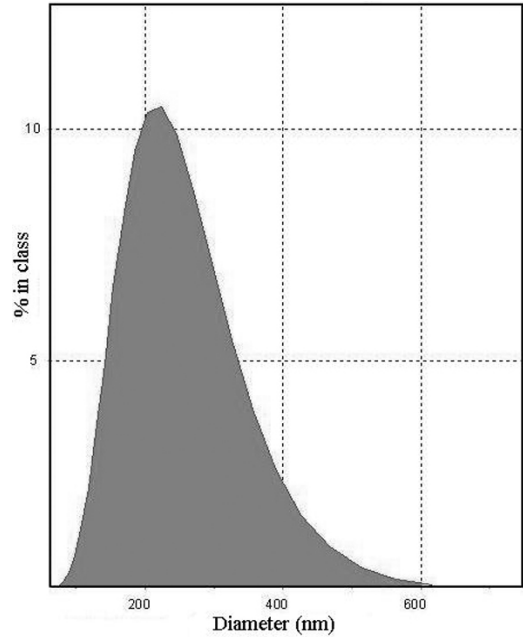
**3.2.1. 아크릴레이트 함량에 따른 물성비교**

Table 1의 조성으로 합성한 샘플을 필름형태로 제작하여 모듈러스, 인장강도, 신장율을 측정하여 Figure 6과 같이 아크릴레이트 함량에 따른 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전과 수분산 폴리우레탄의 물성을 stress-strain 곡선으로 나타내었고, Figure 7에서는 폴리우레탄 단독으로 합성된 수분산 폴리우레탄의 인장강도가 폴리우레탄 아크릴레이트 혼성 에멀전보다 현저히 높은 값을 나타내는 것을 볼 수 있으며, 아크릴레이트 함량이 많을수록 인장강도, 모듈러스가 작아지는 경향을 볼 수 있다. 이는 우레탄 관능기를 갖는 폴리우레탄 주사슬의 기계적 특성으로 단독 폴리우레탄의 물리적 특성을 유지하기 위해서는 경화제의 투입이나 아크릴레이트의 유리 전이온도 조절과 아크릴레이트의 선택을 고려해야 할 것이다. 신장율 역시 아크릴레이트 함량이 증가할수록 낮아지는 경향을 볼 수 있으며 이는 아크릴레이트의 선택에 따라 가능할 것이다. 따라서 모듈러스를 상승시키기 위한 방법으로는 경화제를 첨가하여 기계적 물성을 향상시키는 방법을 고려할 수 있으며, 인장강도 및 모듈러스의 강도를 필요로 하는 접착제 산업에서는 경화제의 첨가에 대한 많은 연구를 진행하고 있다. 그리고 잉크, 페인트 분야 및 큰 기계적 물성을 요구하지 않는 포장용 접착제와 같은 용도에도 적용 가능할 것이다.

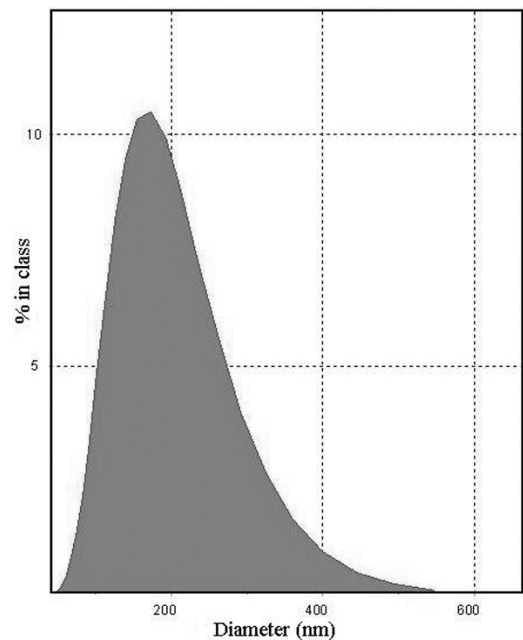
**3.3. 경화제에 의한 기계적 물성비교**

**3.3.1. 멜라민 경화제의 함량에 따른 물성비교**

폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전에 멜라민형 경화제 melamine 325를 중량비(0, 5, 10, 15 wt%)로 합성한 혼성 에멀전에 혼



**Figure 4. Particle size distribution of polyurethane acrylate hybrid emulsion.**



**Figure 5. Particle size distribution of physical blending emulsion (The weight ratio of PUD to PAC was blent in 1:1).**

합하여 상온에서 10 min 200 rpm의 속도로 기포가 발생하지 않도록 주의하며 혼합한 시료를 실리콘 이형지에 도포하여 100 °C 오븐에 10 min 방치하여 가교시킨 필름화한 시료의 물성을 비교하기 위하여 50%, 100% 모듈러스를 측정하였다. Figure 8에서와 같이 멜라민 경화제의 첨가 유무에 따라 모듈러스 강도의 현저한 차이를 볼 수 있으며, 멜라민 경화제의 함량이 많을수록 모듈러스 강도가 높아지는 경향을 볼 수 있다. 이는 혼성 에멀전 폴리머 말단에 함유한 카르복실기와 멜라민의 가교화로 인한 결과로 볼 수 있다.

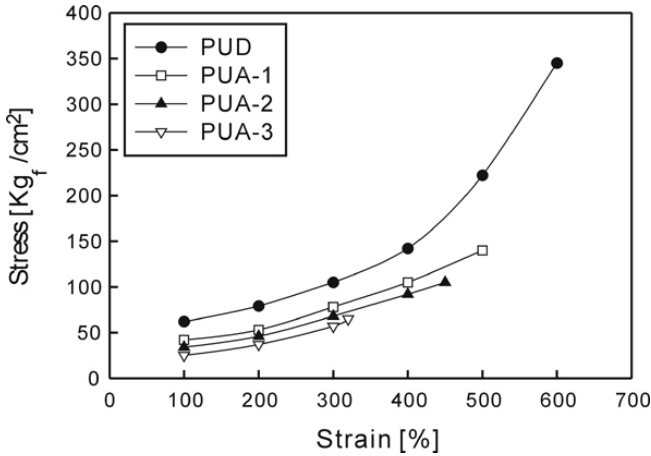


Figure 6. Stress-strain curve for polyurethane acrylate hybrid emulsion with varying weight ratio of polyurethane to acrylate emulsion.

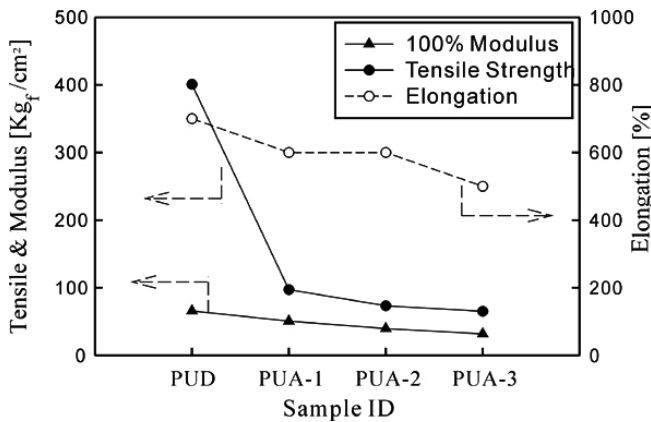


Figure 7. Tensile strength, 100% modulus, and elongation for polyurethane acrylate hybrid emulsions with varying weight ratio of polyurethane to acrylate emulsion.

3.4. 유기용제에 대한 팽윤 특성 비교

폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전의 유기용제에 대한 팽윤 특성을 비교하기 위하여 수분산 폴리우레탄과 아크릴레이트 에멀전을 유기용제인 MEK에 일정시간 침전시킨 후 고분자의 swelling ratio를 산출하여 비교하였다. Figure 9와 같이 일정시간 경과에 따라 아크릴레이트 에멀전이 가장 높은 팽윤 상태를 보였고 다음으로는 수분산 폴리우레탄이었다. 이러한 결과로부터 우레탄이나 아크릴레이트 각각이 보유한 팽윤 성질보다 하이브리드 에멀전화한 고분자의 팽윤 거동이 낮은 것을 알 수 있다. 비교적 팽윤 거동이 낮은 고분자 물질이 높은 물질보다 내용제성이 우수할 것으로 사료된다.

4. 결 론

수분산 폴리우레탄과 단독 아크릴레이트 에멀전이 보유하고 있는 특징을 서로 보완하기 위한 폴리우레탄 아크릴레이트 하이브리드 에멀전인 다상구조의 혼성 에멀전을 합성하였다. 수분산 폴리우레탄을 시드로 하여 아크릴레이트 함량을 조절하며 혼성 에멀전을 얻을 수 있었고 기계적으로 단순 혼합한 에멀전보다 입자의 사이즈가 증가한 것을 확인 할 수 있었다. 하이브리드 에멀전의 기계적 물성강도는 단

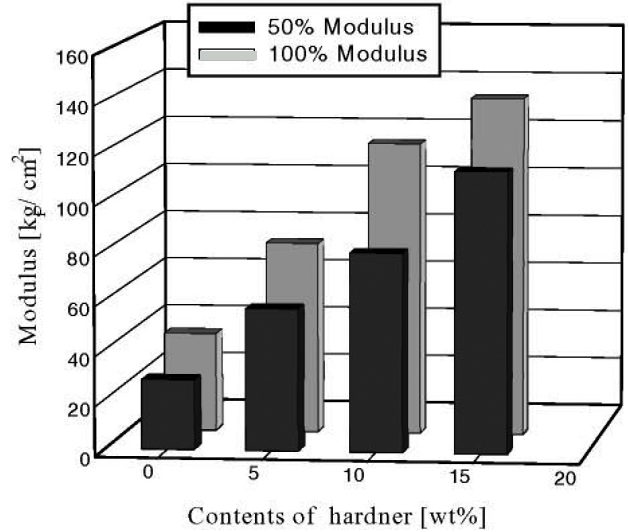


Figure 8. Modulus 50%, 100% for polyurethane acrylate hybrid emulsions into varying weight ratio of melamine type hardener.

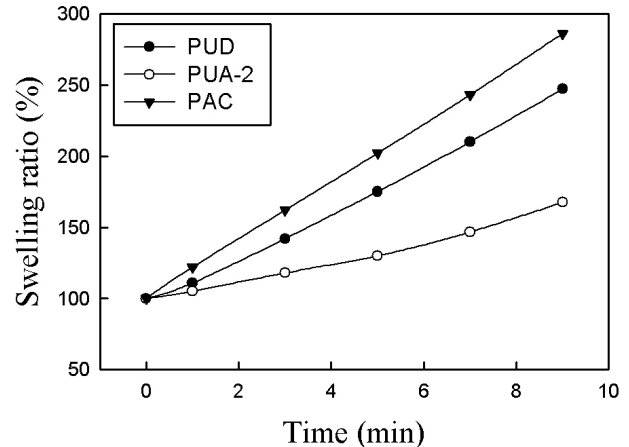


Figure 9. Solvent Swelling ratio (%) for polyurethane acrylate hybrid emulsions, PUD and PAC in MEK.

독 폴리우레탄에 비하여 인장강도 및 모듈러스가 현저하게 약하게 나타났으므로 다양한 아크릴레이트의 선택과 함량에 대한 연구가 필요할 것이다. 그리고 멜라민 경화제를 첨가하여 인장강도 및 모듈러스의 향상을 얻을 수 있었다. 또한 MEK 용제에 대한 팽윤성은 단독 에멀전보다 하이브리드 에멀전의 내용제성이 우수한 것을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 2005학년도 동아대학교 학술연구비(공모과제) 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사의 뜻을 표합니다.

참 고 문 헌

1. S. Mohanty and N. Krishnamurti, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1993 (1996).
2. F. M. B. Coutinho, M. C. Delpech, and L. S. Alves, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 566 (2001).

3. C. R. Hegedus and K. A. Kloiber, *Surf. Coat. Technol.*, **68**, No. 860, 39 (1996).
4. Y. H. Jan, Y. T. Hwang, C. Y. Shih, and H. C. Li, Microphase structure and mechanical properties of the acrylic-PU aqueous dispersions; effects of acrylate polymerization processes; 22nd Waterborne, High-Solids and Powder Coatings Symp., New Orleans, 22-24 February (1995).
5. D. Kukanja, J. Golob, A. Zupancic-Valant, and M. Krajnc, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 67 (2000).
6. M. Hirose, J. Zhou, and N. Katsutoshi, *Prog. Org. Coat.*, **38**, 27 (2000).
7. C. Hare, *J. Protective Coat.*, **10**, 69 (1993).
8. U. S. Patent 4,644,030 (1987).
9. Y. Tezuka, S. Nobe, and T. Shiomi, *Macromolecules*, **28**, 8251 (1995).
10. L. M. Sergeeva, S. I. Skiba, and L. V. Karabanova, *Polym. Int.*, **39**, 317 (1996).
11. J. G. Park, J. Y. Kim, and K. D. Suh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 2291 (1998).
12. Y. Zhang, R. J. Heath, and D. J. Hourston, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 406 (2000).
13. S. Dadbin and R. P. Chaplin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 3361 (2001).
14. U. S. Patent 3,684,758 (1972).
15. U. S. Patent 4,198,330 (1980).
16. M. Hirose, F. Kadowaki, and J. Zhou, *Prog. Org. Coat.*, **31**, 157 (1997).
17. A. Dong, A. Yingli, F. Shiyu, and S. Duoxian, *J. Coll. Interface Sci.*, **214**, 118 (1999).
18. R. G. Coogan, *Prog. Org. Coat.*, **32**, 52 (1997).