



Effect of Multi-functional Group of Acrylate Crosslinker on Properties of Waterborne Polyurethane-acrylate

Seok Kyu Moon^{*,**}, Eun-jin Kim^{*,***}, Yong Rok Kwon^{*,***}, Jung Soo Kim^{*},
Hae Chan Kim^{*,***}, Han Soo Park^{**}, and Dong Hyun Kim^{*,†}

^{*}Materials & Component Convergence R&D Department, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH),
143, Hanggaui-ro, Sangnok-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do, 15588, Republic of Korea

^{**}School of Integrative Engineering, Chung-Ang University, 84, Heukseok-Ro, Dongjak-gu, Seoul 06974, Republic of Korea

^{***}Department of Material Chemical Engineering, Hanyang University, 55, Hanggaui-ro, Sangnok-gu, Ansan-si,
Gyeonggi-do, 15588, Republic of Korea

(Received September 8, 2022, Revised September 20, 2022, Accepted September 27, 2022)

Abstract: Waterborne polyurethane-acrylate(WPUA) dispersions were prepared by surfactant-free emulsion polymerization in a two-step process. In the first step, polytetrahydrofuran, isophorone diisocyanate, dimethylol propanic acid, and 2-hydroxyethyl methacrylate were used to synthesize a vinyl-terminated polyurethane prepolymer. In the second step, styrene, methyl methacrylate, butyl acrylate, and different multi-functional crosslinkers were copolymerized. 1,6-hexanediol diacrylate, trimethylolpropane triacrylate, and pentaerythritol tetraacrylate were used as the crosslinkers, and their effect on the mechanical and thermal properties of WPUA was investigated. Overall, as the number of functional groups of the crosslinker increased, the gel fraction improved to 79.26%, the particle size increased from 75.9 nm to 148.7 nm, and the tensile strength was improved from 5.86 MPa to 12.40 MPa. In thermal properties, the glass transition temperature and decomposition temperature increased by 9.9°C and 18°C, respectively. The chemical structures of the WPUA dispersions were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy. The synthesized WPUA has high potential for applications such as coatings, leather coatings, adhesives, and wood finishing.

Keywords: waterborne polyurethane-acrylate, crosslinker, mechanical properties, thermal stability

Introduction

수계 폴리우레탄(waterborne polyurethane, WPU)과 아크릴 에멀전(acrylic emulsion, AE)은 환경 및 인체에 유해한 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOCs)의 배출량을 감소시킬 수 있는 친환경 소재로 각광받고 있다.¹ 폴리우레탄(polyurethane, PU)은 인성 및 유연성과 같은 물리적 특성이 우수하며, 경질 세그먼트와 연질 세그먼트의 조합과 우레탄 결합 사이 수소결합의 조절을 통해 물성을 쉽게 조절할 수 있다는 장점이 있다.^{2,3} 폴리아크릴레이트(polyacrylate, PA)는 경도, 내후성, 내약품성 및 광택 측면에서 우수한 특성을 나타내지만, 탄성 및 내마모성은 PU에 비해 열악하다.⁴ PU와 PA의 장점을 결합하고 물성을 개선하기 위해 WPU와 AE를 물리적으로 혼합하는 연구들이 있으나, 고분자 블렌드 방법은 PU와 PA 간 상 분리에 의한 불균일성으로 필름의 투과도, 외관특성 등 물성의 저하를 초래할 수 있다.⁵⁻⁷ 이러한 문제점을 개선하기 위해 PU 사슬 말단에 아크릴 단량체를 화

학적으로 결합하여 수성 폴리우레탄-아크릴레이트(waterborne polyurethane-acrylate, WPUA) 하이브리드를 제조하는 연구가 활발히 진행되고 있다. Peruzzo et al.는 PU 및 PA를 물리적 혼합법과 하이브리드 시스템을 이용하여 WPUA를 제조하였고, 그 결과 하이브리드 시스템에서 더 우수한 상용성을 나타내었다.⁸ Deng et al.은 물리적 혼합법, 그래프트 유화 중합법 및 상호침투 네트워크 기반 공법으로 WPUA를 제조하였고, 그 결과 그래프트된 WPUA 필름이 향상된 상용성으로 인해 가장 우수한 기계적 물성 및 내수성을 나타내었다.⁹ WPUA의 상용성 향상을 통해 물성을 개선하기 위한 다양한 연구가 진행됨에도 불구하고, 수 분산을 위해 PU 및 PA 골격에 도입된 이온기가 친수성을 증가시켜 최종 제품의 내수성을 감소시키는 문제가 여전히 남아있다.

가교는 우수한 기계적 특성과 낮은 수분 흡수율을 얻기 위해 폴리머를 변형하는데 자주 사용한다.^{10,11} 일반적으로 WPUA는 선형 구조를 가지고 있어 WPUA에 가교 구조를 부여하기 위한 몇 가지 연구가 진행되었다.¹² Kim et al.은 (3-aminopropyl)triethoxysilane을 사용하여 자가 가교성 WPUA

[†]Corresponding author E-mail: dhkim@kitech.re.kr

를 합성하였고, Xu et al.은 아크릴 단량체의 구성에서 trimethylolpropane triacrylate 가교제의 비율에 따른 WPUA의 물성 변화를 조사하였다.^{13,14}

앞서 언급한 연구와 같이 가교 구조 부여를 위한 연구는 다양하나, 아크릴레이트계 가교제의 관능기 수가 WPUA의 물성에 미치는 영향을 자세히 분석한 연구는 미흡하다. 본 연구에서는 관능기 수가 다른 아크릴레이트계 가교제를 사용하여 WPUA를 제조하고 특성을 고찰하였다. WPUA는 vinyl-terminated PU prepolymer를 시드(seed)로 하여 아크릴 단량체 및 가교제를 첨가하고 에멀전 중합을 통해 합성하였다. WPUA의 화학적 구조는 Fourier-transform infrared spectroscopy(FT-IR)로 확인하였고, WPUA 분산액의 입자크기 분포도, WPUA 필름의 열적 및 기계적 특성에 가교제의 종류가 미치는 영향을 평가하였다.

Experimental

1. 시약 및 재료

Vinyl-terminated PU prepolymer 합성을 위해 polytetrahydrofuran(PTHF), dimethylol propanic acid(DMPA), isophorone diisocyanate(IPDI), triethylamine(TEA), 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)를 사용하였다. Acrylate 단량체로는 styrene(ST), methyl methacrylate(MMA), n-butyl acrylate(BA)를 사용하였다. 우레탄 반응 활성을 유도하는 촉매로 dibutyltin dilaurate(DBTDL)를 사용하였고, acrylate 중합을 위한 개시제로 ammonium persulfate(APS)를 사용하였다. 위 시약들은 모두 Sigma-Aldrich(USA)에서 구입하여 정제없이 사용하였다. DMPA를 용해하기 위한 공용매로는 N-methyl pyrrolidone(NMP)를 Samchun(Korea)에서 구입하여 사용하였다.

2. WPUA 제조

4구 500 mL 반응기에 PTHF(0.02 mol)와 IPDI(0.09 mol)를 투입 후, 70°C까지 가열하고 질소 분위기에서 기계식 교반기로 혼합하였다. 그 후, NMP에 용해된 DMPA(0.04 mol)를 혼합물에 적하하고 80°C에서 30분 교반하였다. 이후, DBTDL을 투입하여 추가로 3시간 반응시켰다. FT-IR 측정을 통해 -NCO 피크가 적정 값에 도달할 때까지 교반하여 반응시킨 후, NCO 말단 PU prepolymer를 합성하였다. 반응기를 60°C로 냉각하고 HEMA(0.06 mol)를 투입하여 3시간 동안 반응시킨 후 vinyl-terminated PU prepolymer를 합성하였다.

Vinyl-terminated PU prepolymer에 아크릴 단량체인 St(10 g), MMA(10 g), BA(15 g)와 다 관능성 가교제인 HDODA(0.003 mol), TMPTA(0.003 mol), PETA(0.003 mol)를 각각 투

입 및 혼합한 후 중화제인 TEA(0.04 mol)를 투입하여 40분 동안 DMPA의 -COOH를 중화하였다. 그 후, 고속 교반(600-700 rpm) 하에 증류수를 dropping funnel로 천천히 투입하였다. 교반 속도를 유지하며 1시간 동안 수 분산 공정을 진행하고 80°C 승온 후 개시제인 APS를 첨가하여 아크릴 단량체의 공중합을 진행하였다. FT-IR 측정을 통해 C=C 피크가 소멸함을 확인한 후 반응을 종결하였으며, 최종적으로 고형분 함량이 30 wt%인 WPUA를 얻었다. WPUA 샘플은 사용된 가교제에 따라 WPUA_H, WPUA_T, WPUA_P로 명명하였으며, 가교제를 사용하지 않은 샘플은 WPUA_C로 명명하였다.

3. WPUA 필름 제조

WPUA 분산액을 유리판에 도포한 후 상온에서 24시간, 55°C에서 6시간 진공 건조하여 잔류 수분을 제거하여 필름을 제조하였다. 모든 필름의 두께는 약 $200 \pm 10 \mu\text{m}$ 이다.

4. 물성 분석

4.1. Gel fraction

WPUA 필름의 겔 함량을 측정하기 위해 샘플을 $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ 크기로 준비하고 48시간 동안 아세톤에 침지하였다(초기 중량, W_0). 이후 60°C 진공 오븐에서 24시간 동안 샘플을 건조하여 잔여 아세톤을 제거하였다(후기 중량, W). 겔 함량(G)은 다음 식에 따라 계산하였다.

$$G = W/W_0 \times 100(\%)$$

4.2. FT-IR

WPUA 필름의 화학 구조를 분석하기 위해 Fourier-transform infrared spectroscopy(Cary 630, Agilent Technologies, USA)을 사용하였다. 해상도는 4 cm^{-1} , 주사 횟수는 64로 650-4,000 cm^{-1} 의 범위에서 측정하였다. 모든 샘플은 attenuated total reflectance(ATR) 모드로 상온에서 측정되었다.

4.3. Particle size

WPUA 분산액의 입자크기 및 zeta potential을 측정하기 위해 particle size analyzer(SZ-100, HORIBA)를 사용하였다. 모든 샘플은 증류수로 희석하고 25°C에서 3회 측정하여 평균값을 계산하였다.

4.4. DMA

WPUA 필름의 동적 기계적 특성은 dynamic mechanical analysis(242C, Netzsch, Germany)를 사용하였다. 각 WPUA 필름은 1 Hz 주파수로 N_2 분위기에서 0.66 K/min의 속도로 -75°C에서 100°C로 가열하였다.

4.5. TGA

WPUA 필름의 열 안정성을 평가하기 위해 thermogravimetric analysis(TA-2000, Dupont, USA)를 사용하였다. 질소 분위기 속에 5-10 mg의 샘플을 30-600°C 범위에서 10 K/min의 승온 속도로 측정하였다.

4.6. DSC

WPUA 필름의 유리전이 온도를 측정하기 위해 differential scanning calorimetry(Q100, TA Instruments, USA)를 사용하였다. 5-10 mg의 샘플을 질소 분위기 하에 -50-200°C 범위에서 10 K/min의 속도로 가열하여 열 이력을 제거 후 샘플을 상온으로 냉각 후 200°C로 재가열하여 그래프의 변곡점을 유리전이온도를 결정하였다.

4.7. Tensile properties

WPUA 필름의 인장 특성을 평가하기 위해 universal testing machine(5ST, Tinius Olsen, USA)을 사용하였다. 시편은 아령 형태로 절단하여 제작하였고, 인장강도와 파단신율의 cross-head speed는 100 mm/min로 상온에서 5회 측정하여 평균값을 계산하였다.

4.8. Pencil hardness

WPUA 필름의 연필경도를 측정하기 위해 연필경도계(HT-6510P, HFBTE, China)를 사용하였다. ASTM D3363 규격에 따라 필름과 연필 사이의 각도를 45°로 고정된 후, 750 g 하중을 가하면서 스크래치가 발생하지 않는 연필 등급 중 가장 단단한 등급으로 평가하였다.

4.9. Gloss

WPUA 필름의 표면 광택을 평가하기 위해 광택 측정기(Micro-TRI-gloss, BYK, Germany)를 사용하였다. 상온에서 20°로 5회 측정하여 평균값을 계산하였다.

4.10. Swelling test

WPUA 필름의 내수성을 평가하기 위해 55°C에서 진공 건조 후 30 mm × 30 mm의 크기로 준비 후 25°C에서 증류수에 침지 시켰다. 24시간 후 film을 여과지로 닦은 후 무게를 측정하였다. 팽윤 정도(ω)는 다음과 같이 계산하였다. 여기서 m_1 은 건조된 필름의 초기 무게이고, m_2 는 팽윤된 샘플의 무게이다.

$$\omega = (m_2 - m_1)/m_1 \times 100\%$$

Results and Discussion

1. Gel fraction

WPUA의 가교구조는 gel fraction 측정을 통해 평가하였다(Table 1). 높은 gel fraction은 용해되지 않은 가교로 얽힌 부분이 많은 것으로, 높은 가교도를 의미한다.¹⁵ 가교가 이루어지지 않은 WPUA_C의 gel fraction은 0%로 측정되었다. 가교제가 포함된 샘플의 gel fraction은 가교제 관능기 수가 증가함에 따라 WPUA_H < WPUA_T < WPUA_P 순으로 증가하는 경향을 보였다. 다만, 많은 관능기 수는 가교밀도를 향상시키지만, 가교밀도의 증가는 분자의 이동성을 감소시킬 수 있다.¹⁶

2. FT-IR

WPUA 필름의 화학적 구조는 FT-IR로 분석하였다(Figure 1). 모든 샘플의 피크는 유사하게 나타났다. 3,300 cm⁻¹ 및 2,250 cm⁻¹ 부근에서 -NCO 및 -OH 그룹에 기인한 피크가 관찰되지 않은 것을 통해 IPDI, PTHF, DMPA 및 HEMA의 완전한 반응을 확인하였다.¹⁷ 우레탄의 N-H 피크는 3,320 cm⁻¹에서 넓게 나타났다.¹⁸ -CH₃ 및 -CH₂의 대칭 및 비대칭 신축진동에 해당하는 피크는 2,955-2,855 cm⁻¹에서 관찰되었다.¹⁹ PTHF의 C-O-C 신축진동 피크는 1,110 cm⁻¹에서 나타난다.²⁰ 우레탄 및 아크릴의 C=O 1,719 cm⁻¹ 부근에서 나타났다. 1,650 cm⁻¹의 C=C 피크는 나타나지 않았는데, 이는 모든 샘플에서 아크릴레이트 모노머의 라디칼 중합이 성공적으로 완결되었음을 의미한다.²¹

Table 1. Gel Fraction of WPUA Films

Sample name	Gel fraction (%)
WPUA_C	0
WPUA_H	52.24
WPUA_T	63.79
WPUA_P	79.26

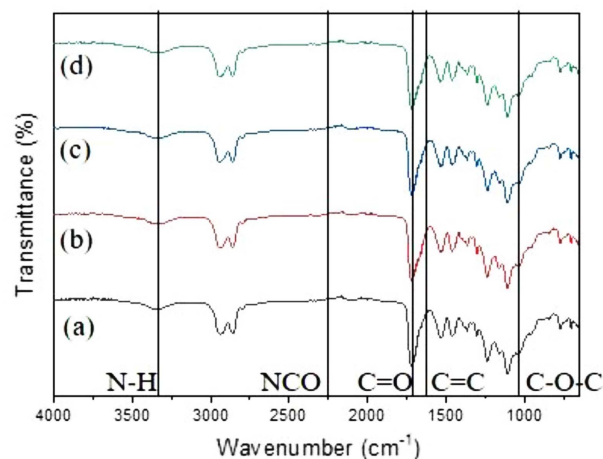


Figure 1. FT-IR spectra of WPUA film (a) WPUA_C, (b) WPUA_H, (c) WPUA_T, and (d) WPUA_P.

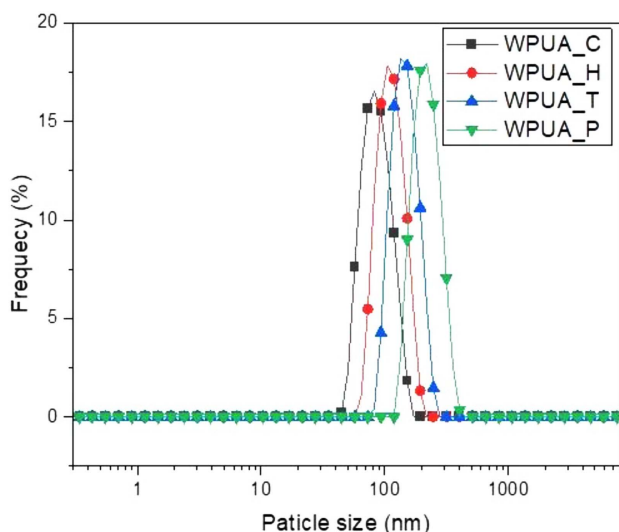


Figure 2. Particle size of WPUA dispersions.

3. Particle size

다양한 아크릴레이트계 가교제가 포함된 WPUA 샘플의 입자 크기 분포를 측정하였다(Figure 2). 가교제를 포함하지 않은 PUAD_C의 평균 입자 크기는 75.9 nm였다. WPUA_H, WPUA_T, WPUA_P의 측정 결과는 각각 109.3, 135.5, 148.7 nm로 측정되었다. 가교제를 사용한 WPUA 샘플의 경우 평균 입자 크기가 증가한 것을 확인할 수 있다. Zeta 전위의 측정 값은 WPUA_C(-83.9 mV), WPUA_H(-80.5 mV), WPUA_T(-42.9 mV), WPUA_P(-44.7 mV)로 측정되었다. PU 사슬에 포함된 TEA로 중화된 DMPA의 COO⁻ 이온에 의해 음의 zeta 전위 값을 갖게 된다. Zeta 전위의 경우 가교제의 관능기 수가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이며, 이는 가교도 증가 시 COO⁻ 이온이 입자 표면으로 배치되기 어렵기 때문이다. 표면층 이온기 부족으로 인해, 불안정한 입자가 안정화되기 위해 가교제가 첨가된 WPUA의 평균 입자 크기가 증가한다.¹⁷

4. DMA

WPUA 필름의 DMA로 측정한 저장탄성률 및 $\tan \delta$ 그래프를 나타내었다(Figure 3). 모든 WPUA 필름의 저장탄성률은 -40~20°C에서 급격히 감소하였다. 이는 해당 온도 구간에서 상변화가 발생한 것을 알 수 있다. 저장탄성률 및 $\tan \delta$ 모두 WPUA_C 대비 상승하였으며, WPUA_P가 가장 우수한 특성을 나타내었다. 아크릴레이트계 가교제가 탄성변형을 막고 필름의 모듈러스를 증가시켰다. 최대 $\tan \delta$ 값은 유리전이온도(T_g)에서 나타났다. $\tan \delta$ 곡선에서 모든 샘플의 단일 피크는 WPUA 시스템에서의 PU와 PA의 우수한 상용성을 의미한다.²²

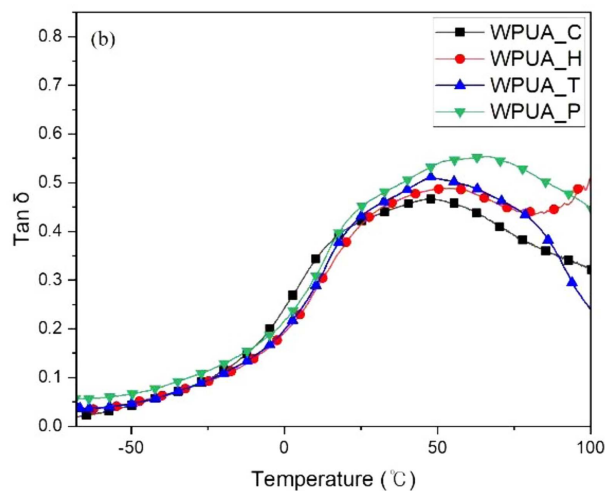
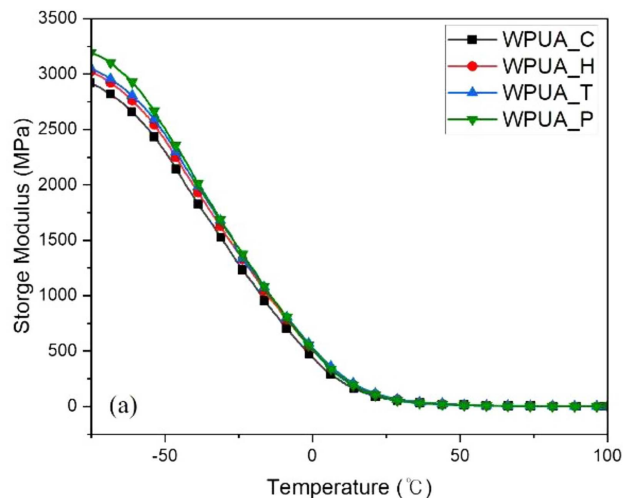


Figure 3. (a) Storage modulus and (b) $\tan \delta$ versus temperature curves of WPUA films.

5. 열 분석

가교제 관능기 수 별로 합성된 WPUA의 TGA 그래프를 나타내었다(Figure 4). WPUA의 중량 손실이 5%($T_{d5\%}$)에 도달하는 240~330°C 범위의 온도는 경질 세그먼트(우레탄 및 요소 결합) 분해 온도이고, 중량손실이 50%($T_{d50\%}$)에 도달하는 350~400°C 범위의 온도는 연질 세그먼트 및 PA의 분해 온도이다.⁹ 샘플의 $T_{d5\%}$ 과 $T_{d50\%}$ 값은 WPUA_C(248°C, 359°C) < WPUA_H(252°C, 366°C) < WPUA_T(263°C, 367°C) < WPUA_P(267°C, 377°C) 순으로 증가하였다. WPUA_C에 비하여 분해온도가 상승한 이유는 가교제 관능기 수가 증가함에 따라 더 큰 가교 네트워크를 형성하였기 때문이다.

WPUA 필름의 DSC 곡선을 나타내었다(Figure 5). WPUA 필름의 T_g 는 아크릴레이트계 가교제 관능기 수의 증가함에 따라 증가하였다. 이유는 가교를 통한 아크릴레이트 및 PU의 움직임이 제한되기 때문이다. T_g 는 WPUA_C(53.9°C), WPUA_H

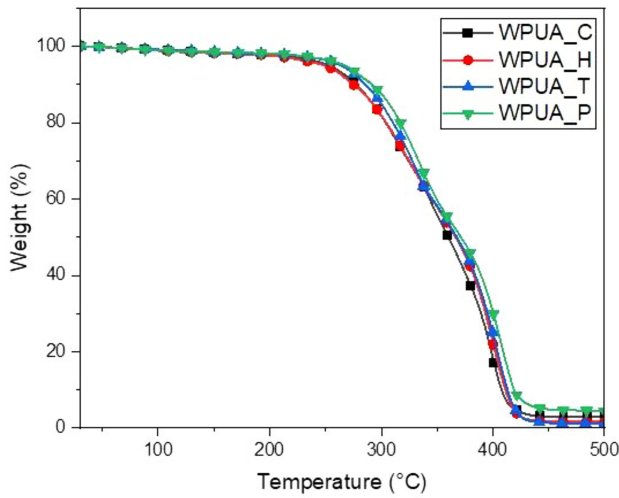


Figure 4. TGA curves of WPUA films.

(55.6°C), WPUA_T(59.4°C), WPUA_P(63.8°C)으로 단일 피크가 측정되었다. 앞서 설명한 DMA 결과와 유사한 해석으로, 단일 T_g 는 WPUA의 우수한 상용성을 의미한다.

6. 기계적 물성

WPUA 필름의 stress-strain 곡선을 Figure 5에 나타냈으며, 주요 결과를 Table 2에 요약하였다. 가교제의 관능기 수의 증가는 WPUA 필름의 인장강도를 증가시키고, 파단신율을 감소시켰다. 이는 가교밀도 증가 및 상호 침투 네트워크를 형성하기 때문이다.

특히, PETA를 사용한 WPUA_P의 경우, 과도한 가교로 인해 인장강도 및 파단신율이 WPUA_T에 비해 감소하였다. 과한 가교밀도 상승은 고분자 사슬의 배향을 방해하고 재료의 구조적 불균일성을 증가시켜 WPUA_P 필름의 기계적 물성

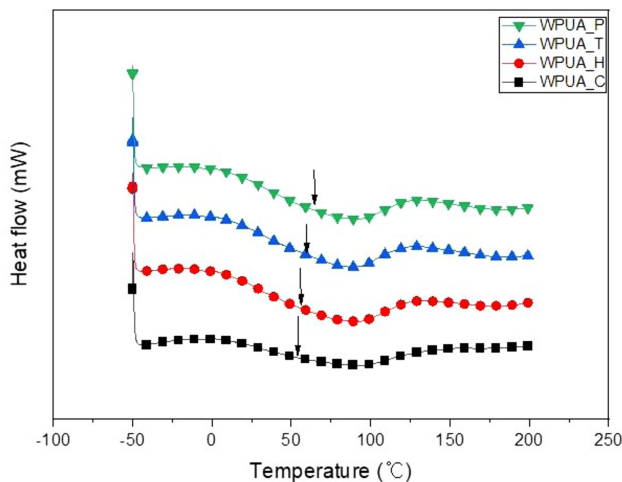


Figure 5. DSC curves of WPUA films.

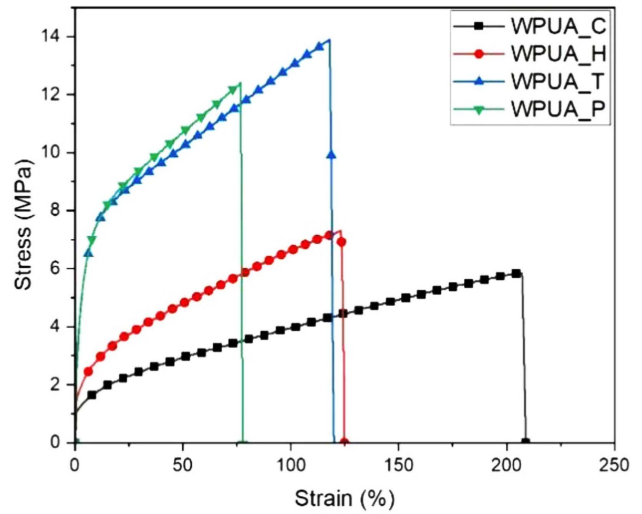


Figure 6. Stress-strain curves of WPUA films.

Table 2. Mechanical Properties of WPUA Films

Sample name	Tensile strength (MPa)	Break strain (%)	Pencil hardness
WPUA_C	5.86	207	2B
WPUA_H	7.29	123	2B
WPUA_T	13.90	118	B
WPUA_P	12.40	77.8	B

의 저하를 초래하였다.

WPUA_C 및 WPUA_H의 연필경도는 2B로 동일한 값으로 측정되었으며, 가교제 관능기 수에 따른 차이가 나타나지 않았다. WPUA_H의 경우 2관능 가교제를 사용하였기 때문에 가교도 향상에 큰 영향을 미치지 않았다. WPUA_T 및 WPUA_P의 연필경도는 B로 동일한 값으로 측정되었으며, 화학적 가교 증가 및 네트워크 구조로 인해 WPUA_C 대비 향상된 값을 보였다.

7. 광택

WPUA 필름의 광택 값을 Figure 7에 나타내었다. WPUA_C (71), WPUA_H(69), WPUA_T(73), WPUA_P(32)로 WPUA_P를 제외한 모든 샘플에서 가교제의 관능기 수에 관계없이 70 정도의 유사한 값을 보였다. WPUA_P에서 광택이 현저히 감소하였는데, 이는 필름 제조 시, 물이 증발하면서 높은 가교도로 인해 입자의 불균일한 수축이 발생하고, 표면 거칠기가 증가하여 광택이 하락하는데 영향을 미친 것으로 판단된다.²³

8. Swelling test

WPUA 필름의 팽윤 실험 결과를 Figure 8에 나타내었다.

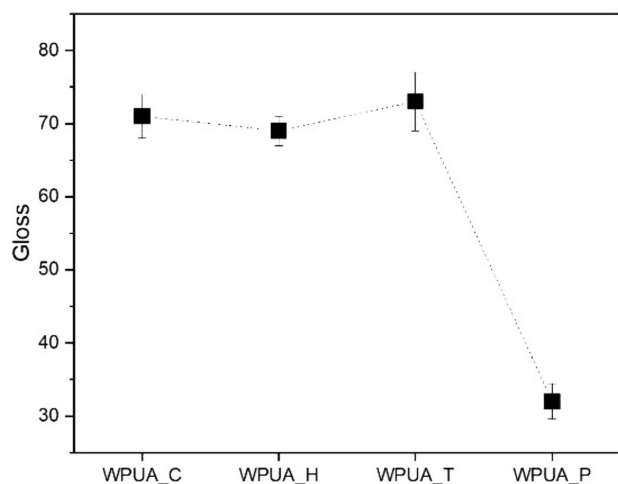


Figure 7. Gloss of WPUA films.

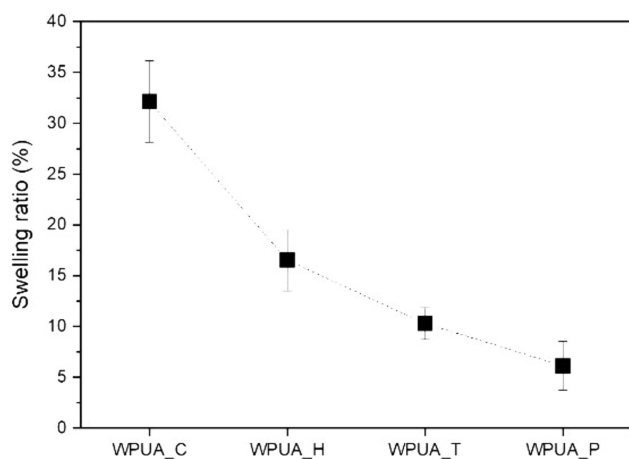


Figure 8. Swelling ratio of WPUA films.

WPUA 필름의 팽윤 실험은 가교제의 관능기 개수에 따라 다른 특성이 나타났다. 관능기 수 증가에 따른 가교밀도 증가 시, 가교점 사이의 사슬 길이가 줄어들어 조밀한 구조를 이루고, 물이 필름으로 침투하는 것을 억제하였다.^{24,25} 또한, zeta potential 측정 결과에서 내수성을 저하시키는 음이온이 내부로 배향되어 WPUA_C < WPUA_H < WPUA_T < WPUA_P 순으로 내수성이 우수하였다.

Conclusions

본 연구에서는 가교제 관능기 수에 따른 수계 폴리우레탄-아크릴레이트를 합성하고 특성을 분석하였다. Gel fraction 측정 결과, 가교제 관능기 수가 가장 많은 WPUA_P가 79.26%로 겔 함량이 가장 높았다. FT-IR 측정 결과, -NCO, -OH 피크 소멸과 C=C 피크 소멸을 통해 vinyl-terminated PU prepolymer와 아크릴레이트의 공중합이 성공적으로 합성되었

음을 확인하였다. 입자크기 및 zeta potential 측정 결과, 가교제의 관능기 수가 증가할수록 COO⁻ 이온을 입자 내부로 더 많이 가두고, 음이온 부족에 의한 불안정성 증가로 인해 입자의 평균 크기가 증가하였다. 가교제 관능기 수 증가는 열적 특성, 기계적 특성 및 내수성 모두 WPUA_C 대비 향상되었다. DSC 및 DMA 측정 결과, 단일 T_g 및 tan δ가 확인되었으며, 이는 PU와 PA의 우수한 상용성을 의미한다. WPUA_P 필름 형성 시, 높은 가교밀도로 인해 불균일한 수축이 발생하여 표면 거칠기가 증가하고 광택이 하락하였다. 결론적으로 기존 WPUA 내부 아크릴레이트 가교를 통해 기계적 및 열적 특성이 향상된 WPUA를 합성할 수 있었으며, 코팅, 가죽 코팅, 접착제 및 목재 마감과 같은 다양한 분야에 응용할 가능성이 높다.

Acknowledgements

본 연구는 산업통상자원부의 지원을 받는 소재부품기술개발사업(20010566, 수송기기용 VOC-free 수계 투명 코팅 바니쉬 소재 및 공정기술 개발)을 통해 수행되었습니다.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

References

1. A. Javadi, A. Cobaj, and M. D. Soucek, "Handbook of waterborne coatings", pp. 303-344, Elsevier, Amsterdam, 2020.
2. H. M. C. C. Somarathna, S. N. Raman, D. Mohotti, A. A. Mutalib, and K. H. Badri, "The use of polyurethane for structural and infrastructural engineering applications: A state-of-the-art review", *Constr. Build. Mater.*, **190**, 995 (2018).
3. H. Xu, F. Qiu, Y. Wang, D. Yang, W. Wu, Z. Chen, and J. Zhu, "Preparation, mechanical properties of waterborne polyurethane and crosslinked polyurethane-acrylate composite", *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 958 (2012).
4. M. He, J. Xu, F. Qiu, and X. Chen, "Preparation, characterization, and property analysis of environmentally friendly waterborne polyurethane-acrylate", *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **18**, 211 (2013).
5. L. Wu, B. You, and D. Li, "Synthesis and characterization of urethane/acrylate composite latex", *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 1620 (2002).
6. C. Wang, F. Chu, C. Graillat, A. Guyot, C. Gauthier, and J. P. Chapel, "Hybrid polymer latexes: acrylics-polyurethane from miniemulsion polymerization: properties of hybrid latexes versus blends", *Polymer*, **46**, 1113 (2005).
7. D. Kukanja, J. Golob, A. Zupančič-Valant, and M. Krajnc, "The structure and properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions and comparison with physical blends", *J. Appl.*

- Polym. Sci.*, **78**, 67 (2000).
8. P. J. Peruzzo, P. S. Anbinder, O. R. Pardini, J. Vega, C. A. Costa, F. Galembeck, and J. I. Amalvy, "Waterborne polyurethane/acrylate: Comparison of hybrid and blend systems", *Prog. Org. Coat.*, **72**, 429 (2011).
 9. Y. Deng, C. Zhou, Q. Zhang, M. Zhang, and H. Zhang, "Structure and performance of waterborne polyurethane-acrylate composite emulsions for industrial coatings: Effect of preparation methods", *Colloid Polym. Sci.*, **298**, 139 (2020).
 10. F. Yu, L. Cao, Z. Meng, N. Lin, and X. Y. Liu, "Crosslinked waterborne polyurethane with high waterproof performance", *Polym. Chem.*, **7**, 3913 (2016).
 11. M. M. Rahman, E. Y. Kim, J. Y. Kwon, H. J. Yoo, and H. D. Kim, "Cross-linking reaction of waterborne polyurethane adhesives containing different amount of ionic groups with hexamethoxymethyl melamine," *Int. J. Adhes. Adhes.*, **28**, 47 (2008).
 12. A. Asif, L. Hu, and W. Shi, "Synthesis, rheological, and thermal properties of waterborne hyperbranched polyurethane acrylate dispersions for UV curable coatings", *Colloid Polym. Sci.*, **287**, 1041 (2009).
 13. H. L. Kim, Y. H. Lee, J. S. Kim, C. C. Park, H. Park, H. H. Chun, and H. D. Kim, "Preparation and properties of cross-linkable waterborne polyurethane and polyurethane-acrylic hybrid emulsions and their crosslinked polymers", *J. Polym. Res.*, **23**, 1(2016).
 14. H. Xu, F. Qiu, Y. Wang, D. Yang, W. Wu, Z. Chen, and J. Zhu, "Preparation, mechanical properties of waterborne polyurethane and crosslinked polyurethane-acrylate composite", *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 958 (2012).
 15. Z. Liu, H. Chen, G. Hu, J. Wang, Y. Xin, C. Xiang, and Y. Zhou, "Excellent water resistance and mechanically robust waterborne polyurethane-acrylate based on dithiol post-chain extension", *J. Coat. Technol. Res.*, **17**, 1065 (2020).
 16. J. Kajtna, J. Golob, and M. Krajnc, "The effect of polymer molecular weight and crosslinking reactions on the adhesion properties of microsphere water-based acrylic pressure-sensitive adhesives". *Int. J. Adhes. Adhes.*, **29**, 186 (2009).
 17. G. A. Alvarez, M. Fuensanta, V. H. Orozco, and L. F. Giraldo, "Martín-Martínez, J. M. Hybrid waterborne polyurethane/acrylate dispersion synthesized with bisphenol A-glicidylmethacrylate (Bis-GMA) grafting agent", *Prog. Org. Coat.*, **118**, 30 (2018).
 18. D. E. Kim, S. O. Kang, and S. H. Lee, "Effect of NCO index on the particle size of polycarbonate diol-based polyurethane dispersion", *Elast. Compos.*, **55**, 20 (2020).
 19. W. Yin, X. Zeng, H. Li, Y. Hou, and Q. Gao, "Synthesis, photopolymerization kinetics, and thermal properties of UV-curable waterborne hyperbranched polyurethane acrylate dispersions", *J. Coat. Technol. Res.*, **8**, 577 (2011).
 20. J. Xu, Y. Jiang, F. Qiu, Y. Dai, D. Yang, Z. Yu, and P. Yang, "Synthesis, mechanical properties and iron surface conservation behavior of UV-curable waterborne polyurethane-acrylate coating modified with inorganic carbonate", *Polym. Bull.*, **75**, 4713 (2018).
 21. G. Chen, S. Ouyang, Y. Deng, M. Chen, Y. Zhao, W. Zou, and Q. Zhao, "Improvement of self-cleaning waterborne polyurethane-acrylate with cationic TiO₂/reduced graphene oxide", *RSC Adv.*, **9**, 18652 (2019).
 22. L. Xu, Z. Wang, G. Yang, G. Zhang, H. Wei, H. Fang, and Y. Ding, "CO₂-triggered hydrophobic/hydrophilic switchable waterborne polyurethane-acrylate with simultaneously improved water resistance and mechanical properties", *J. Coat. Technol. Res.*, **18**, 989 (2021).
 23. Y. Hu, C. Liu, Q. Shang, and Y. Zhou, "Synthesis and characterization of novel renewable castor oil-based UV-curable polyfunctional polyurethane acrylate", *J. Coat. Technol. Res.*, **15**, 77 (2018).
 24. K. Li, Y. Shen, G. Fei, H. Wang, and J. Li, "Preparation and properties of castor oil/pentaerythritol triacrylate-based UV curable waterborne polyurethane acrylate", *Prog. Org. Coat.*, **78**, 146 (2015).
 25. Z. Liu, H. Chen, G. Hu, J. Wang, Y. Xin, C. Xiang, and Y. Zhou, "Excellent water resistance and mechanically robust waterborne polyurethane-acrylate based on dithiol post-chain extension", *J. Coat. Technol. Res.*, **17**, 1065 (2020).
 26. E. J. Kim, Y. R. Kwon, Y. W. Chang, and D. H. Kim, "Effect of NCO/OH Ratio and Chain Extender Content on Properties of Polycarbonate Diol-based Waterborne Polyurethane", *Elast. Compos.*, **57**, 13 (2022).

출판자 공지사항: 한국고무학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.