

금속 코팅용 아크릴 올리고머 에멀전의 합성에 관한 연구

이 수[†] · 박근호 · 진석환 · 박신규

창원대학교 공과대학 화공시스템공학과
(2008년 8월 12일 접수 ; 2008년 11월 28일 채택)

In situ synthesis of acrylic emulsion for improvement of anti corrosion property on steel plate

Soo Lee[†] · Keun-Ho Park · Seok-Hwan Jin · Shin-Kyu Park

*Department of Chemical Engineering, Changwon National University, Changwon, Korea
(Received August 12, 2008 ; Accepted November 28, 2008)*

Abstract : The acrylic coating emulsions were prepared by the emulsion polymerization to protect the surface of steel plate from the corrosion chemicals like acid, base and salt water. MMA(methyl methacrylate), styrene, BA(butyl acrylate), and 2-HEMA(2-hydroxyethyl methacrylate) were used as monomer. KPS(potassium persulfate) and SBS(sodium bisulfite) as redox initiator and SDBS(sodium dodecylbenzene sulfonate) as emulsifier were used on the emulsion polymerization reaction. The most stable in-situ coating was obtained when 10% of MMA was added. Both particle size and quantity in emulsion were decreased as increasing the mount of SDBS. the most stable prepared coating emulsion with polyisocyanate crosslinker showed very high anticorrosion properties on the coated steel layer to salt water, whereas no significant improvement of anticorrosion property to acidic and basic condition it showed.

Keywords : acrylic emulsion, steel, anticorrosion, in situ, polyisocyanate.

1. 서 론

모든 금속은 공기 중에 노출되면 공기 중의 습기, 염소이온과 같은 음이온, 질소와 유황의 기체 산화물 등에 의해 표면의 산화막이 형성되어 금속의 물성이 현저하게 저하되며, 금속을 보호하는 일반적인 방법에는 도장이나 금속 도금 등이 이용된다. 예로 크롬이나 주석은 견

고한 산화막을 형성하여 강판을 도금하는데 많이 사용되고 있으며 특히 아연은 전기도금법을 이용해 강판 표면에 희생막을 형성시켜 강판의 부식을 방지하는 역할을 한다. 하지만 아연도금의 경우 내식성은 향상되나 도막표면이 견고하지 못하고, 최근 다양한 특성을 요구하기 때문에 인산염 또는 크로메이트 처리를 통해 도금 강판 자체만으로 확보하기 어려운 점을 보완하려는 연구가 진행되어 왔다.[1-2]

이 중 크로메이트 처리는 외관이 깨끗하고 우수한 내식성과 내마모성 등의 특성을 가지고

[†] 주저자 (e-mail : slee@changwon.ac.kr)

있어 널리 사용되고 있다. 크롬산 및 크롬산염은 우수한 부식 억제제로 아연, 카드뮴, 동, 알루미늄, 은 등의 방청, 변색방지 등의 목적으로 강판의 표면 처리에 널리 사용되고 있다. 그러나 크롬 피막 중에 함유된 6가 크롬은 기화되기 쉽고 강한 산화성 및 맹독성을 보유하기 때문에 인체와 접촉 시 호흡 곤란, 비점막 염증, 출혈성 신장 장애, 혈뇨증의 급성중독 및 기관지 암, 폐암유발 위험성이 있다. 그리고 체내에서 강력한 산화력에 의한 독성을 발휘한 후는 환원되어 독성이 적고 안정한 3가 크롬으로 변화되어 인체에 잔류하게 될 뿐만 아니라 수질, 토양 등 환경에 심각한 피해를 미친다. 이로 인해 세계 여러 나라에서는 6가 크롬에 대한 환경 기준치와 사용 제한치를 설정하여 규제를 강화하고 있다. 따라서 크롬을 포함하지 않은 강판용 표면 처리제의 개발이 필요한 실정이다.[3-9]

고분자의 중합방법에는 벌크중합, 용액중합, 분산중합, 유화중합 등이 있다. 이 중 용액중합은 용제의 사용에 따른 화제의 위험성과 유기용제 처리문제로 인하여 점차 법률적으로 규제의 대상이 되고 있기 때문에 용제를 사용하지 않는 수분산계 유화 중합을 이용한 고분자의 합성이 가장 중요하게 대두되고 있다. 유화중합은 서로 용해하지 않거나 거의 용해되지 않는 단량체와 분산매를 계면활성제를 이용하여 미셀 형태의 콜로이드 상 입자를 만들어 원하는 단량체를 유화분산 시켜 중합하는 방법이다. 반응액은 유동성이 좋은 상태로 유지되고 중합열 제거가 용이하며 고분자 중합체를 빠른 시간 내에 생산할 수 있다. 개시반응, 정지반응 및 연쇄이동 반응 등을 조절하여 분자량의 조절이 용이하고 물을 사용함으로써 폴리머취급공정이 비교적 단순하다. 하지만 유화제와 기타 첨가제가 잔존하므로 폴리머의 순도가 낮아지고 정교한 고분자를 얻기가 힘든 단점이 있다.[11-13]

본 연구에서는 유화중합을 이용하여 크롬을 포함하지 않은 강판 표면 처리용 코팅액을 제조하고, 아크릴 단량체의 함량, 유화제, 개시제와 중합시간에 따른 코팅액의 안정성을 확인하고 이를 강판에 도입하여 코팅도막의 성능과 특성에 대해 연구 하였다.

2. 실험

2-1. 시약

본 연구에 사용된 아크릴 단량체로는 일본 Junsei Chemical Co.의 1급 시약인 butyl acrylate(BA), 2-hydroxyethyl methacrylate(2-HEMA), styrene과 methyl methacrylate(MMA)를 정제 없이 사용하였다. Recox 개시제로는 대정화학의 1급 시약인 potassium persulfate(KPS)와 sodium bisulfite(SBS)를 정제 없이 그대로 사용하였다. 중합에 사용된 계면활성제로는 일본 Junsei Chemical Co.의 sodium dodecylbenzenesulfonate(SDBS)를 사용하였고, 도막의 내약품성을 확인하기 위해 대정화학의 1급시약인 염산(HCl)과 가성소다(NaOH) 및 염화나트륨(NaCl)을 정제없이 사용하였다. 기타 유기용제인 THF와 아세톤은 일본 Junsei Chemical Co.의 시약을 정제없이 사용하였다. 또한 코팅액의 가교도를 높이기 위해 국산 Nanux사의 수용성 polyisocyanate(NCO 18±1%)를 사용하였다.

2-2. 유화 코팅액의 제조

300 mL 비이커에 정량된 증류수, 유화제, 개시제 20%를 각각 주입하여 완전 용해시킨 후 교반기와 냉각기가 부착된 500 mL 3구 플라스크에 넣고 60°C 질소기류 하에서 30분간 반응시킨 다음 아크릴 단량체 100%와 나머지 개시제, 유화제, 증류수 80%를 dropping funnel를 이용하여 30분에 걸쳐 조금씩 적가한 후 중합수율을 높이고 반응기 속에 남아 있는 미반응 단량체를 소진시키기 위해 6시간의 추가반응을 더 진행시킨 후 반응을 종결하였다. 이때 SDBS는 모노머의 1 mol%로 하였고, KPS와 SBS는 각각 단량체의 0.5 mol%로 고정하였다 [14].

2-3. 강판에의 코팅

아연도금 강판($t=300 \mu\text{m}$)을 $40 \times 60 \text{ mm}$ 의 크기로 절단하고 이를 50% HCl 수용액에 담궈 도금층을 완전히 제거한 후 다시 물로 씻고 100°C로 건조하여 준비하여 강판 시편으로 사용하였다. 100 mL 비이커에 *in situ* 유화 중합으로 제조한 코팅액 50 g을 넣고 준비된 강판을 1분 동안 침지하여 도포한 후 200°C 전기로에서 2분간 열처리하여 코팅하였다.

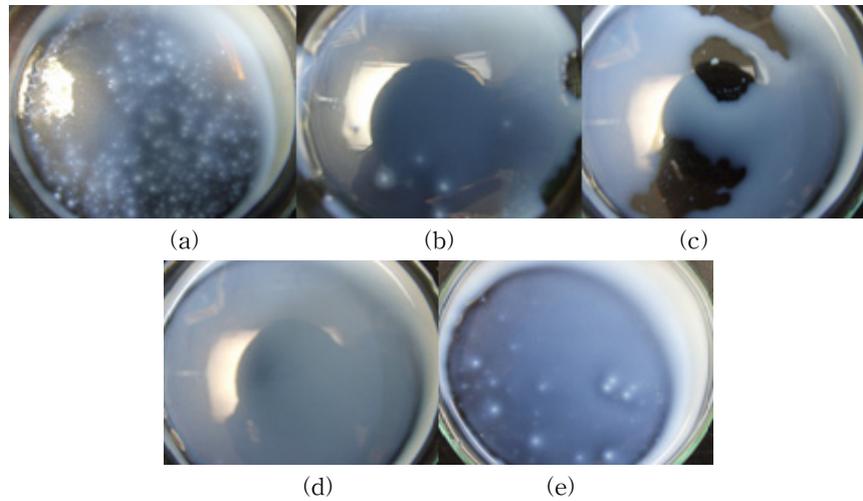


Fig. 1. Photographs of acrylic emulsions with different monomer compositions: (a) E-1, (b) E-2, (c) E-3, (d) E-4, and (e) E-5.

2-4. 분석

2-4-1. 유화 코팅액의 분석

제조된 코팅액을 유리판에 도포하고 건조하여 필름을 제조하고 이를 FT-IR spectroscopy(Shimadzu, FT-IR B800, ATR)를 사용하여 분석하였다. 코팅액 중 아크릴 수지의 중합도는 먼저 유화 코팅액을 상온 및 진공오븐에서 건조시켜 수지를 얻어 Gel Permeation Chromatography(Waters, GPC 2414)를 사용하여 측정하여 수평균분자량(\overline{M}_n)과 중량평균분

자량(\overline{M}_w)을 계산하였다. 유화 코팅액의 안정성을 확인하기 위해 디지털카메라(Fuzi, FinePix S9500)를 사용하였다[15-17].

2-4-2. 아크릴 도막의 부착성

코팅된 도막과 강판과의 부착성을 확인하기 위해 ASTM D3359 방법을 이용하여 2mm 간격으로 cross-cut하여 형성된 25칸에 3M사의 접착 테이프를 붙인 후 탈착하여 남아있는 도막의 개수를 확인하여 도막의 부착성을 확인하였다.

Table 1. The polymerization conditions of acrylic emulsion*

Sample No.	Monomer Feed Ratio				Particle in Emulsion	
	MMA	Styrene	BA	HEMA	Size	Quantity
E-1	40	40	20	5	△	◎
E-2	40	20	40	5	○	△
E-3	20	40	40	5	×	×
E-4	10	45	45	5	×	×
E-5	10	70	20	5	△	△

* Initiator and emulsifier is 1 mol%/monomer (H₂O: 210 g)

Particle size ◎: 1 mm over, ○: 1~0.5 mm, △: 0.5~0.1 mm, ×: under 0.1 mm

Particle quantity ◎: 30 EA over, ○: 30~10ea, △: 10~5ea, ×: under 5ea

2-4-3. 아크릴 도막의 내식성, 내산성 및 내염기성

강판의 내식성은 ASTM D117의 방법에 준하여 실시하였다. 즉 미처리 강판과 유화 코팅액으로 코팅된 강판의 표면에 10% NaCl 수용액을 분무하여 7일 동안 도막의 표면 상태를 디지털카메라로 촬영하고, 무게의 변화를 측정하여 확인하였다. 그리고 강판의 내산성 및 내염기성은 ASTM D543에서와 같이 10% HCl 수용액과 10% NaOH 수용액에 각각 7일간 침지하여 시편의 무게변화와 도막 표면의 변화를 확인하였다[18].

2-4-4. 아크릴 도막의 내용제성

열처리 전후와 가교 유무에 따른 코팅도막의 내용제성을 확인하기 위해 THF와 아세톤에 각각 1시간 동안 침지한 후 꺼내어 시편의 무게 변화와 표면의 상태 변화를 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 유화 코팅액의 합성

3-1-1. 단량체의 함량에 따른 코팅액의 특성

아크릴 단량체의 함량에 따른 영향을 확인하기 위해 Table 1에 나타낸 것과 같이 *in situ* 유화 중합시켜 유화 코팅액을 제조였다. 제조된 코팅액과 증류수를 1:2의 비율로 희석하여 이중 2 mL를 채취하여 배양 접시에 도포한 후 코팅액 중에 포함되어 있는 입자형 수지의 크기와 단위면적(cm^2)당 입자의 갯수를 확인하여 그 결과도 Table 1에 나타내었다. 각 유화 코팅

액의 상태를 디지털사진으로 측정하여 Fig. 1에 나타내었다.

Table 1과 Fig. 1의 결과를 보면 MMA의 양이 감소함에 따라 코팅액 중 입자의 수와 크기가 감소하였고, Styrene의 양이 70 g으로 많아짐에 따라 입자의 수와 크기가 증가하였다. 아크릴 단량체의 양에 따라 유화 중합한 결과 E-4(MMA:ST:BA=10:45:45)에서 입자의 개수와 크기가 가장 적고 안정된 유화 코팅액을 얻을 수 있었다.

Table 2. Average molecular weight and dispersity of polyacrylates

Sample No.	Mn	Mw	Dispersity
E-1	32834	82930	2.53
E-3	23056	66373	2.88
E-4	31298	81093	2.59

제조된 유화 코팅액 중의 아크릴 중합체를 분이하여 GPC로 분자량을 측정한 결과를 Table 2에 나타내었다. In-situ로 제조된 중합체는 단량체 조성에 관계없이 2-3만 정도의 수평균 분자량과 2.5 정도의 분산도를 나타내었다.

3-1-2. 유화제의 함량에 따른 코팅액의 상태

Table 3에 유화제의 양에 따른 코팅액의 수율과 유화 안정도를 나타내었고 유화 코팅액의 상태를 Fig. 2에 나타내었다. 유화제의 양이 늘어남에 따라 코팅액 중 입자의 크기와 개수가 감소하여 안정한 코팅액을 제조할 수 있었다.

Table 3. Emulsion polymerization with various amounts of emulsifier*

Sample No.	Monomer Feed Ratio				emulsifier	Particle in Emulsion	
	MMA	Styrene	BA	HEMA		Size	Quantity
E-6	40	20	40	5	1.39	○	◎
E-2	40	20	40	5	2.77	○	△
E-7	40	20	40	5	5.55	×	△

* Initiator and emulsifier is 1 mol%/monomer (H_2O : 210 g)

Particle size ◎: 1 mm over, ○: 1~0.5 mm, △: 0.5~0.1 mm, ×: under 0.1 mm

Particle quantity ◎: 30 EA over, ○: 30~10ea, △: 10~5ea, ×: under 5ea

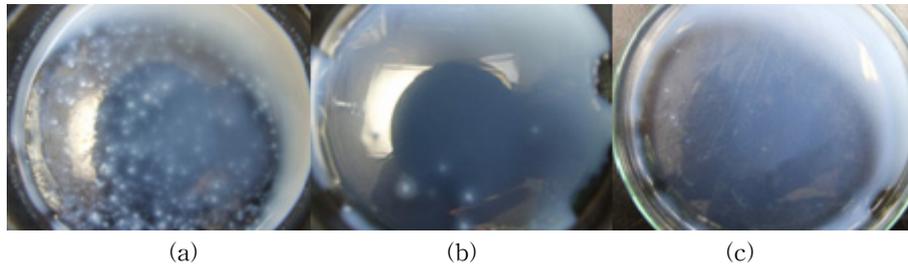


Fig. 2. Photographs of acrylic emulsions with various amounts of emulsifier; (a) E-6, (b) E-2, and (c) E-7.

3-2. 열처리 후 아크릴 도막의 화학적 구조변화

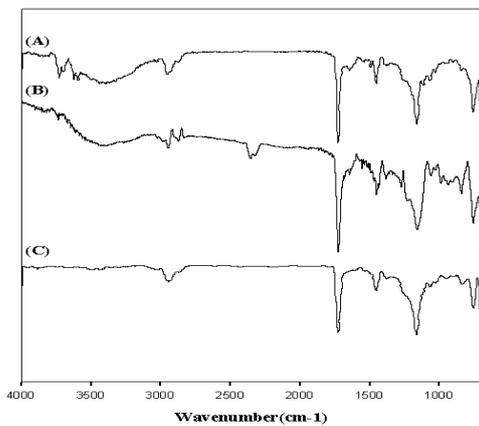


Fig. 3. FT-IR spectrum of E-4; (A) before heat treatment, (B) after heat treatment without crosslinker, and (C) after heat treatment with crosslinker.

열처리 전후의 아크릴 도막의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 Fig. 3에서 보이는 것과 같이 상온에서 건조한 아크릴 도막(Fig. 3A)은 3400 cm⁻¹에서 HEMA의 O-H 신축진동 peak가 나타나

고, 2960 cm⁻¹에서 aliphatic C-H 신축진동과 1450 cm⁻¹에서 CH₂ 변각진동 peak가 각각 나타난다. 1750 cm⁻¹에서 acrylate의 C=O 신축진동, 그리고 1250cm⁻¹ 과 1150cm⁻¹에서 acrylate의 C-O 신축진동 peak가 나타나는 것을 확인하였다. 가교제를 첨가하지 않고 200℃에서 2분간 열처리만 한 경우(Fig. 3B) 상온에서 건조한 경우와 같은 FT-IR spectrum을 나타내었다. 그리고 가교제로 수용성 polyisocyanate를 소량 첨가하여 열처리한 경우(Fig. 3C)는 유화 코팅액 중의 -OH와 가교제의 -NCO가 결합하여 urethane기를 형성하였음을 3400cm⁻¹ 부근에서 존재하던 O-H 신축진동 peak가 사라지는 것으로 확인할 수 있었다. 이는 아크릴 도막의 내용제성의 결과와도 일치되는 결과이다.

3-4. 코팅액의 종류에 따른 아크릴 도막의 성능

강판 표면에 코팅된 각 도막의 부착성과 표면광택도를 측정하여 그 결과를 아래 Table 4에 나타내었다. 여기서 보이는 것과 같이 강판 표면에 대한 아크릴 도막의 부착성은 모든 코팅액에서 25개 중 24개 이상이 탈리되지 않을 정도로 매우 우수한 성능을 보였으며, 표면광택도 또한 모든 코팅액에서 110이상으로 높은 표면광택도를 보였다.

Table 4. Adhesion and glossiness of coating surfaces with different coating emulsions after heat treatment

Property	E-1	E-2	E-3	E-4	E-5
Adhesion(EA)	25/25	25/25	24/25	25/25	25/25
Glossness(60°)	110	115	105	116	117

3-5. 아크릴 도막의 염수에 대한 내식성

코팅액 중에서 가장 우수한 유화 안정도를 나타낸 E-4 코팅액을 사용하여 강판 표면에 코팅하여 시편을 제작한 후 상온에서 10% NaCl 수용액을 3시간 마다 시편에서 20 cm 떨어진 곳에서 분무하여 7일간 시편의 무게와 표면 상태를 관찰하여 내식성을 측정하였다. 그 결과를 Fig. 4와 Fig. 5에 각각 나타내었다.

Fig. 4에서 보면 상온에서 건조한 시편(a)의 경우 시간이 지남에 따라 시편 표면이 급격하게 부식되어 7일이 경과 되었을 때 발청 정도가 더욱 심해진 것을 확인 할 수 있었다. 그리고 열처리를 실시한 시편(b)의 경우 3일 이후 표면이 산화되어 서서히 발청이 일어나는 것을 확인 할 수 있었고, 가교제를 첨가하여 열처리를 실시한 시편(c)의 경우 5일 경과 후 시편 가장자리로부터 서서히 발청이 시작 되어 시편이 변색되는 것을 확인할 수 있었다.

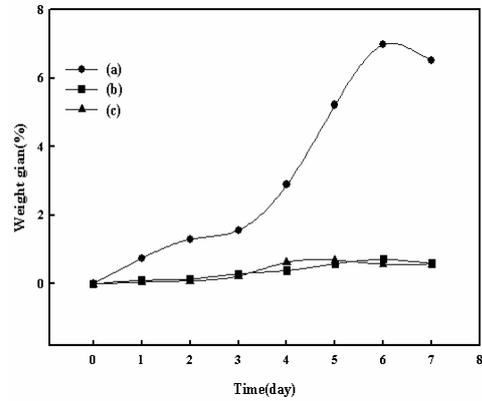


Fig. 5. Weight gains of E-4coated steel plate after salt spray test; (a) drying at RT., (b) heat treatment without crosslinker at 200°C, and (c) heat treatment with crosslinker at 200°C.

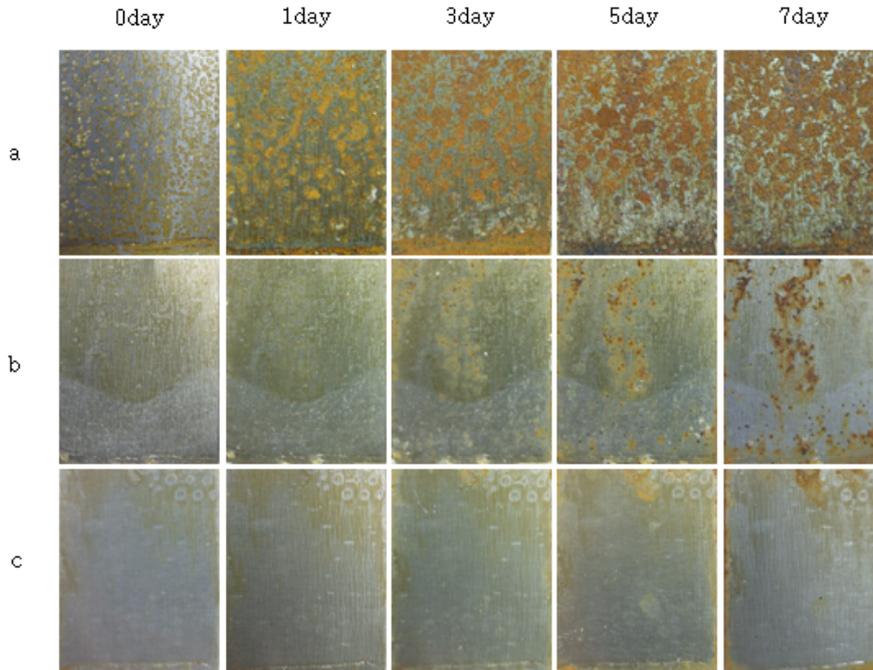


Fig. 4. Photographs of surfaces of coated steel plates after salt spray(fog) test; (a) drying at RT., (b) heat treatment without crosslinker at 200°C, and (c) heat treatment with crosslinker at 200°C.

또한, Fig. 5에서 보는 바와 같이 열처리를 하지 않고 상온에서 건조한 시편(a)의 경우 염수가 아크릴 도막에 침투하여 강판 표면을 급격히 산화시켜 무게가 늘어나는 것을 확인할 수 있었다. 열처리를 실시한 시편(b와 c)은 가교제의 첨가 유무에 관계없이 시편의 무게변화가 거의 없었다. 이는 열처리를 통해 강판 표면과의 밀착성이 증가하여 염수의 침투가 용이하지 못하여 시편의 산화반응이 활발하지 못한 것으로 판단된다.

3-6. 아크릴 도막의 내산성

10% HCl 수용액에 코팅된 시편을 담귀 상온에서 7일간 시편의 표면변화와 무게변화를 측정하여 아크릴 도막의 내산성을 평가하였으며, 그 결과를 Fig. 6와 Fig. 7에 각각 나타내었다.

Fig. 6에 나타낸 바와 같이 기준시편(a)의 경우 측정 1일째 벌써 부식이 진행되어 강판의 두께가 감소하고 변색되기 시작함을 확인하였다. 가교제를 첨가하지 않고 코팅액으로 코팅한

시편(b)의 경우는 측정 1일째 시편 가장자리부터 조금씩 도막의 강판 표면으로부터 박리와 부식에 의한 변색이 관찰되고, 3일 경과 후 도

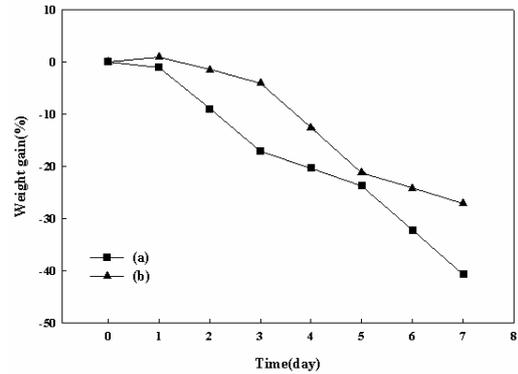


Fig.7. Weight gains of E-4 coated steel plate after acid-resistance test ; (a) heat treatment without crosslinker at 200℃, and (b) heat treatment with crosslinker at 200℃.

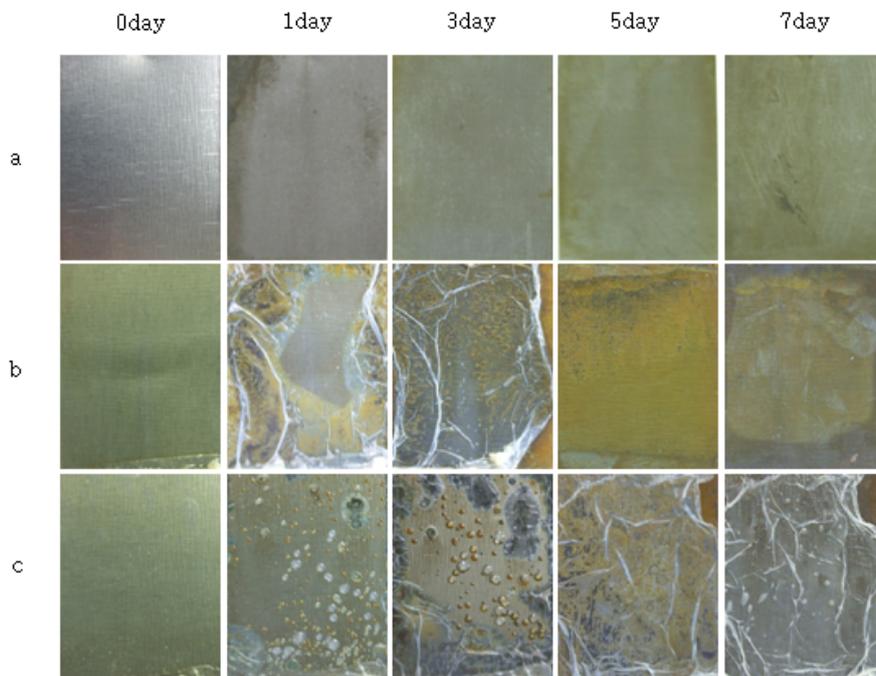


Fig. 6. Photographs of surfaces of coated steel plates after acid-resistance test ; (a) steel plate, (b) heat treatment without crosslinker at 200℃, and (c) heat treatment with crosslinker at 200℃.

막이 강판 표면으로부터 완전히 박리되어 급격한 부식이 발생되었다. 그리고 가교제를 첨가하여 코팅한 경우(c) 3일까지는 별다른 변화가 없었지만 3일 경과 후 도막 표면에 수포가 발생됨을 확인하였고, 5일이 경과하였을 때 가장자리로부터 도막의 박리가 일어나고 부식에 의한 변색이 발생됨을 확인하였다. 즉, 10% 염산 수용액에서는 아크릴 도막은 내산성은 있으나 철판과의 부착력이 약해 박리 현상을 쉽게 일으키기 때문에 이의 보완이 중요하다고 판단된다. Fig. 7에서 보면 염산 수용액에서의 침지시간이 증가함에 따라 가교제를 첨가하여 코팅한 시편(b)이 가교제를 첨가하지 않은 시편(a)에 비해 무게 감량이 적었다. 결과적으로 가교결합에 의해 아크릴 도막의 내산성이 약간 향상되었다는 간접 증거이다.

3-7 아크릴 도막의 내염기성

아크릴 도막의 내염기성을 확인하기 위해 10% NaOH 수용액에 코팅된 시편을 상온에서

7일간 침지하여 표면변화와 무게변화를 측정하여, Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 8에 나타낸 것과 같이 시간의 경과에 따른 각 시편의 도막표면은 가교제의 첨가 유무에 관계없이 비교적 부식이 잘 일어나지 않았다.

3-8 아크릴 도막의 내용제성

코팅액으로 코팅한 각각의 시편을 THF와 아세톤이 들어있는 비이커에 넣고 1시간 후 꺼내어 시편의 표면을 관찰하여 강판 표면에 코팅된 아크릴 도막의 내용제성을 확인하였으며, 그 결과를 아래 Table 5에 나타내었다.

가교제를 첨가하지 않고 열처리로만 강판 표면을 코팅한 시편의 경우 아크릴 도막이 유기용제인 THF와 아세톤에 모든 코팅 도막이 용해되었으나, 가교제인 polyisocyanate를 첨가하였을 경우 모든 코팅 도막은 불용이었다. 단지 아세톤을 용제로 사용한 경우 가교제를 첨가한 E-5코팅 도막에서만 부분적으로 용해되었다.

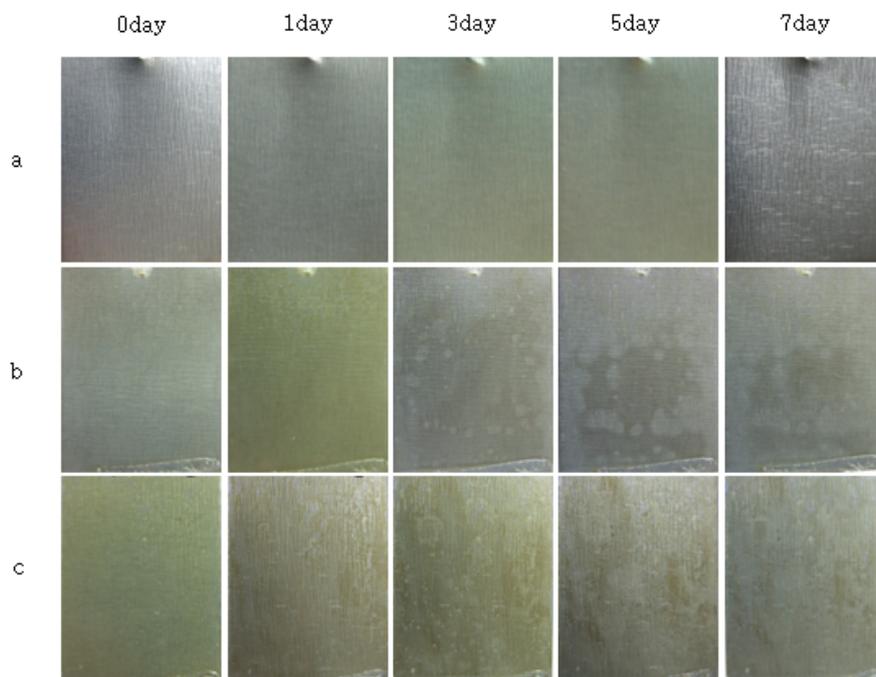


Fig. 8. Photographs of surfaces of coated steel plates after alkaline-resistance test; (a) no treatment (b) heat treatment without crosslinker at 200°C, and (c) heat treatment with crosslinker at 200°C.

Table 5. Chemical resistance of acrylic emulsion coated steel plate

Sample No.	without crosslinker		with crosslinker	
	THF	acetone	THF	acetone
E-1	soluble	soluble	non soluble	non soluble
E-2	soluble	soluble	non soluble	non soluble
E-3	soluble	soluble	non soluble	non soluble
E-4	soluble	soluble	non soluble	non soluble
E-5	soluble	soluble	non soluble	partially soluble

4. 결론

본 연구에서는 유화중합을 이용한 강판 방식용 아크릴 유화 코팅액을 *in-situ*로 제조하여, polyisocyanate 가교제를 첨가한 후 강판에 도포하여 내부식성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. MMA와 styrene의 양이 줄어들수록, BA와 유화제의 양이 늘어날수록 안정한 코팅액을 얻을 수 있었고, 단량체의 비가 MMA:ST:BA=10:45:45일 때 가장 안정한 코팅액을 얻을 수 있었다.
2. 열처리 시 polyisocyanate 가교제를 소량 첨가한 코팅액의 경우 10% 염수에 대한 방식성은 가교제를 첨가하지 않은 코팅액보다 향상되었으며, 내산성은 도막의 강판에 대한 부착력이 낮아 박리 현상을 보였다. 내염기성은 가교제의 첨가유무에 관계없이 안정하였다.
3. Polyisocyanate 가교제를 첨가한 후 200℃에서 2분간 열처리하였을 때 코팅도막은 THF와 아세톤에서 우수한 내유기용제성을 나타내었다.

감사의 글

이 논문은 2007년도 창원대학교 연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. C. S. Park, Y. G. Jung, and S. K. Chang, Manufacturing and application of polymer coated steel sheets, *J. Polym. Sci. Tech.* **12(5)**, 660 (2001).
2. W. K. Lee, and C. Y. Park, Surface treatments of environmentally friendly Cr-free organic compounds for corrosion protection of metals, *J. Environ. Sci.*, **7(12)**, 801 (2003).
3. N. B. Park, K. D. Park, H. J. You, K. J. Han, Y. S. Jin, and S. K. No, *Kor. Patent* 10-0742872 (2007).
4. T. Hara, M. Ogawa and M. Yamashita, Chromium-free type chemical conversion treatment for galvanized steel sheet, *Nippon Kokan Tech. Report*, **34**, 49 (1982).
5. H. J. Kim, Development of a new organic composite coated steel sheet with high corrosion resistance, *Surf. Coatings Technol.*, **70**, 37 (1994).
6. S. E. Honstro, J. Karlsson, W. J. Van Ooij, N. Tang and H. Klang,, Paint adhesion and corrosion performance of chromium-free pre-treatment of 55% Al/Zn coated steel, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **10**, 883 (1996).
7. Aramaki, K, 2000, The healing effect of polymer films containing a non-chromate inhibitor on iron corrosion at scratched surfaces, *J. Corros. Sci.* **42**, 1975 (2000).

8. C. H. Lee, C. S. Shin, H. I. Lee, M. K. Chung, and K. K. Baek, Effect of retained pre-construction primer on the corrosion protection properties of epoxy coatings, *Corros. Sci. Tech.*, **6(5)**, 219 (2007).
9. D. J. Guhde, water-reducible coating composition for providing corrosion protection, *U. S. Patent* 6,270,844 B1 (2001).
10. D. Y. Lee, J. T. Kim, J. H. Ryou, and T. S. Oh, Emulsion polymers for steel insulation coating, *RIST Reseach Bulletin*, **14(2)**, 240 (2000).
11. K. Y. Moon, S. Lee, T. I. Min, and G. D. Suh. Study on soap-free emulsion copolymerization of styrene and acrylonitrile, *Polymer(Korea)*, **5(2)**, 122 (1981).
12. M. F. Cunningham, Controlled/living radical polymerization in aqueous dispersed system, *Prog. Polym. Sci.* **33**, 365 (2008).
13. E. Armelin, R. Pla, F. Liesa, X. Raims, J. I. Iribarren, and C. Aleman, Corrosion protection with polyaniline and polypyrrole as anticorrosive additives for epoxy paint, *Corros. sci.* **50(3)**, 721 (2008).
14. Y. C. Kwak, J. Y. Hwang, S. H. Ahn, M. S. Kim, H. S. Park, and H. S. Hahm, Synthesis and adhesion characteristics of water-borne acrylic pressure sensitive adhesives(PSAs), *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **22(2)**, 191 (2005).
15. M. C. Kim, C. S. Lee, and H. K. Park, Emulsion stability of water/oil emulsified fuel by associated with emulsifiers, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **25**, 395 (2008).
16. M. C. Kim, Korean Patent 288,985 (2001).
17. M. C. Kim, Korean Patent 351,032 (2002).
18. Y. C. Kwak, J. Y. Hwang, S. H. Ahn, M. S. Kim, H. S. Park, H. S. Hahm, C. H. Yoon, and K. C. Sung, Resistant properties of water-borne acrylic pressure sensitive adhesives for automobile protection, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **22(3)**, 289 (2005).