

Tetraethylorthosilicate를 사용한 수분산 폴리우레탄/실리카 Nanocomposite의 제조

신용탁 · 홍민기 · 최진주 · 이원기* · 이경배* · 유병원* · 이명구** · 송기창†

건양대학교 화공생명학과
320-711 충남 논산시 내동 26
*한진화학주식회사 기술연구소
437-801 경기도 의왕시 고천동 333
**나노스피어(주)
445-872 경기도 화성시 송산면 중송리 95-3
(2010년 3월 20일 접수, 2010년 4월 14일 채택)

Preparation of Waterborne Polyurethane/Silica Nanocomposites Using Tetraethylorthosilicate

Yong Tak Shin, Min Gi Hong, Jin Joo Choi, Won Ki Lee*, Gyoung Bae Lee*, Byung Won Yoo*,
Myung Goo Lee** and Ki Chang Song†

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Konyang University, 26 Nae-dong, Nonsan-si, Chungnam 320-711, Korea

*Technical Research Institute, Hanjin Chemical Co., LTD, 333 Gocheon-dong, Uiwang-si, Gyeonggi 437-801, Korea

**Nanosphere Co., LTD, 95-3 Jongsong-ri, Sonsan-myeon, Hwaseong-si, Gyeonggi 445-872, Korea

(Received 20 March 2010; accepted 14 April 2010)

요 약

Isophorone diisocyanate(IPDI), poly(tetramethylene glycol)(PTMG), dimethylol propionic acid(DMPA), triethylamine (TEA), ethylenediamine(EDA), 3-aminopropyl triethoxysilane(APS)을 출발물질로 하여 수분산 폴리우레탄(Waterborne polyurethane, WPU)이 합성되었다. 이 WPU에 0~8 wt%로 첨가량이 조절된 tetraethylorthosilicate(TEOS)를 첨가한 후 Sol-Gel 반응을 진행시켜 WPU/silica nanocomposite를 제조하였다. WPU/silica nanocomposite의 평균 입경은 TEOS의 첨가량이 증가함에 따라 증가하였다. 또한 제조된 nanocomposite의 열적 안정성은 순수한 WPU보다 우수하였다.

Abstract – Waterborne polyurethane(WPU) was synthesized from isophorone diisocyanate(IPDI), poly(tetramethylene glycol)(PTMG), dimethylol propionic acid(DMPA), triethylamine(TEA), ethylenediamine(EDA) and 3-aminopropyl triethoxysilane(APS) as a coupling agent. Subsequently, WPU/silica nanocomposites with different silica contents(0 to 8 wt%) were prepared by performing sol-gel reactions with tetraethylorthosilicate in the WPU matrix. The average particle size of the nanocomposite solutions increased with increasing TEOS content. Also, the prepared nanocomposites showed better thermal stability than pure WPU.

Key words: Waterborne Polyurethane, Aminopropyl Triethoxysilane, Nanocomposites, Tetraethylorthosilicate, Sol-Gel

1. 서 론

폴리우레탄(Polyurethane, PU)은 다양한 물성으로 인하여 코팅, 접착제, 탄성체, 직물, 합성가죽 등에 광범위하게 사용되고 있다. 폴리우레탄은 폴리올의 강한 소수성으로 인하여 전통적으로 유성으로 제조되어 왔다[1]. 그러나 유성은 제조공정이나 사용과정에서 유기용매의 방출에 따른 화재의 위험성 및 대기오염이 심각하여 환경보존이나 작업환경 개선을 위해 수성으로의 전환이 요구되고 있는 실정이다[2-4].

물을 용매로 사용하는 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane, WPU)의 제조에 있어서는 소수성인 수지를 외부유화제 없이 물에 분

산시키기 위해 폴리우레탄 구조 내에 적절한 극성기의 도입이 필요하며, 가장 효과적인 방법은 폴리우레탄을 아이오노머(ionomer)로 합성하는 것으로 알려져 있다[1,5-9]. 즉, 수분산 폴리우레탄 주쇄 내에 이온기를 도입함으로써 물 중에서 안정한 분산체를 얻을 수 있으며, 또한 수분산 폴리우레탄으로 형성시킨 코팅 도막은 유용성 PU에서와 같이 hard segment(HS)/soft segment(SS)의 상분리 현상을 이용해 다양한 물성을 용이하게 제어할 수 있다[10-12]. 그러나 이러한 수분산 폴리우레탄의 다양한 응용성에도 불구하고 열적안정성 및 기계적 물성이 낮은 단점이 있어 최근 이를 개선하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

수분산 폴리우레탄의 미흡한 열적안정성 및 기계적 물성은 우수한 열적안정성 및 기계적 물성을 보이는 clay, silica, alumina 등의 무기물을 수지 내에 도입함으로써 개선될 수 있다. Yang 등[13]은 수

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: songkc@konyang.ac.kr

분산 폴리우레탄에 colloidal silica를 첨가함에 의해 열적안정성과 기계적 물성이 향상된다고 보고하였다. 또한 Lai와 Liu[14]는 폴리우레탄 엘라스토머에 polysilicic acid를 첨가함에 의해 얻어진 PU/silica hybrid가 우수한 기계적 물성을 보인다고 주장하였다.

본 연구에서는 poly(tetramethylene glycol)를 폴리올로 사용하고 여기에 음이온성기인 dimethylol propionic acid와 이소시아네이트로서 isophorone diisocyanate를 첨가하여 수분산 폴리우레탄을 제조하였다. 이때 prepolymer 단계에서 aminopropyl triethoxysilane을 일정량 첨가하여 주쇄 말단기의 잔여 NCO기를 capping시켜 silane terminated prepolymer로 유도한 후, 아민기로 중화시키고 수분산 및 사슬 연장 과정을 거쳐 수분산 폴리우레탄을 합성하였다. 이 수분산 폴리우레탄에 silica 성분인 tetraethylorthosilicate(TEOS)를 반응시켜 WPU/silica nanocomposite를 제조하였다. 이 과정에서 TEOS 첨가에 따른 nanocomposite의 화학적 구조변화, 입도 크기, 열적 안정성 및 코팅 도막의 연필경도 등의 물성 변화에 대하여 조사하였다.

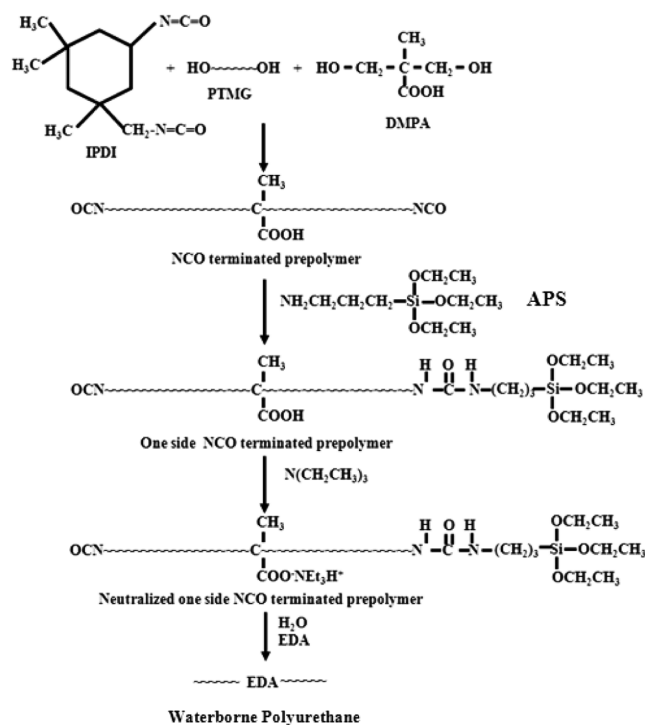
2. 실험 방법

2-1. 시약

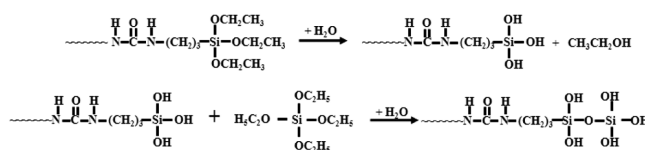
본 연구에서는 이소시아네이트로서 isophorone diisocyanate(IPDI, 98%, Aldrich), 폴리올로서 poly(tetramethylene glycol)(PTMG, MW: 1000, Korea PTG)를 사용하였다. 친수성기를 도입하기 위해 dimethylol propionic acid(DMPA, 98%, Aldrich)를 사용하였으며, DMPA의 용매로 1-methyl-2-pyrrolidinone(NMP, 99%, Aldrich)를 사용하였다. 촉매로서는 dibutyltin dilaurate(DBTL, 95%, Aldrich), 중화제로는 triethylamine(TEA, 99.5%, Aldrich), 사슬연장제로서 ethylenediamine(EDA, 99%, Aldrich)를 각각 사용하였다. Aminopropyl triethoxysilane(APS, 98.5%, Aldrich)을 사용하여 prepolymer의 NCO기를 capping 시켰고, silica 성분으로서 tetraethyl orthosilicate(TEOS, 98%, Aldrich)를 사용하였다. 사용되어진 물은 모든 실험 단계에서 초순수(2차 증류수)를 사용하였다. PTMG는 30 °C 오븐에서 보관 후 사용하였으며 나머지 시약은 정제 및 약품 처리과정 없이 그대로 사용하였다.

2-2. 합성방법

온도계, 냉각기, 교반기가 장치된 500 mL 4-neck 둥근 플라스크에서 PTMG, IPDI와 DMPA를 출발물질로 하여 수분산성 폴리우레탄을 제조하였다. 1차 반응으로 친수성 그룹을 가진 DMPA를 NMP에 용해시켜 PTMG, IPDI, DBTL과 같이 75 °C에서 교반하면서 중합을 하여 NCO terminated prepolymer를 제조하였다. Prepolymer 합성이 끝난 후, 온도를 50 °C로 낮추고 실란커플링제인 APS를 투입하여 120 min 동안 반응하여 잔여 NCO기를 capping시켜 silane terminated prepolymer로 유도하였다. 그 후 중화제인 TEA를 30 min간 투입하여 DMPA의 COOH 그룹을 중화시켰다. 이후 증류수를 서서히 투입하고 1,000 rpm으로 교반하면서 수분산 공정을 수행하였다. 사슬연장 반응은 일정량의 EDA를 소량의 물에 희석한 후 투입하고, 완전히 사슬연장 반응이 끝날 때까지 1 hr 동안 교반하였다. Scheme 1에 PTMG, IPDI, DMPA를 출발물질로 사용하여 prepolymer를 제조한 후 APS를 가해 NCO를 capping 하여 silane terminated prepolymer를 합성한 후 TEA를 사용해 중화하고, 수분산 후 EDA로 사슬 연장하여 얻어진 수분산 PUD의 합성절차를 나타내었다. 또한 Scheme 2에 제



Scheme 1. Overall reaction scheme to prepare waterborne polyurethane.



Scheme 2. The scheme to prepare waterborne polyurethane/silica nanocomposites.

조된 WPU와 TEOS를 반응시켜 WPU/silica nanocomposite를 제조하는 공정을 나타내었다. 그 후 이 용액을 스테인레스 판 위에 스핀 코팅 후 열경화시켜 코팅 도막을 형성하였다. 이때 TEOS의 첨가량에 따른 코팅 도막의 연필 경도, 기재와의 부착성 등의 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 본 연구에 사용된 시료의 첨가량 및 조성을 Table 1로 나타내었다.

2-3. 분석방법

2-3-1. FT-IR

FT-IR(FTIR-8400S, Shimadzu)을 이용하여 제조된 WPU/silica nanocomposite의 구조분석을 하였다. Prepolymer는 KBr판에 얇게 도포하여 필름 상태로 제조한 후 주요 관능기를 확인하였고, 구조분석을 통하여 prepolymer 내에 존재하는 미반응 NCO기의 양을 확인하였다.

2-3-2. TEM

제조된 WPU/silica nanocomposite의 입자 크기와 형상을 조사하기 위해 시료를 물에 희석한 후 TEM grid에 도포하여 상온 건조한 후 TEM(transmission electron micrographs, Jeol 2000-FXII, Japan) 분석을 실시하였다. 이때 80 kV의 가속 전압 조건에서 측정하였다.

Table 1. Recipe for the preparation of waterborne polyurethane/silica nanocomposites

Sample code	Feed								
	Soft segment	Hard segment				Catalyst	Neutralizer	Inorganic material	
	PTMG	IPDI	DMPA	APS	EDA	DBTL	TEA	TEOS	DDI Water
	mol	mol	mol	mol	mol	mol	mol	wt%	g
T0								0	
T3	0.03	0.0585	0.015	0.015	0.006	0.000045	0.015	3	120
T5								5	
T8								8	

2-3-3. 투과율

TEOS의 첨가량에 따른 가시광선 영역에서의 코팅 도막의 투과율 변화를 측정하기 위해 제조된 코팅 용액을 테프론 시트 위에서 상온 건조시켜 투명한 도막으로 제조한 뒤 UV-Visible Spectrometer(UV-2450, Shimadzu)를 사용하여 200부터 800 nm의 파장 범위에서 투과율을 관찰하였다.

2-3-4. 입도분석

여러 조건으로 제조된 WPU/silica nanocomposite 용액의 입도를 light scattering을 이용한 입도분석기(Nicomp, model 380, USA)를 사용하여 측정하였다.

2-3-5. 연필경도

연필경도는 연필경도 측정기(CT-PC1, Coretech.)에 연필경도 측정 용 연필을 45° 각도로 끼우고, 일정한 하중(1 kg)을 가하면서 이것을 밀어 측정하였다. 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였는데, H-9H, F, HB, B-6B 등의 강도를 나타내는 연필을 사용하였다.

2-3-6. 접착력

ASTM D 3359에 근거하여[15] 경화된 코팅 층에 cutter로 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 3 M 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 수회 떼어내어 코팅 층과 기재와의 밀착정도를 관찰하였다. 코팅된 지지체 표면에 1 mm 간격으로 11×11로 십자형으로 칼집을 내어 100개의 정방형을 만들고, 그 위에 테이프(3 M Tape)를 부착한 후 급격히 잡아당겨 표면을 평가하였다. 남은 눈 수의 개수가 100개면 5B, 95개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

2-3-7. 열적안정성 분석

제조된 WPU/silica nanocomposite의 열적안정성을 측정하기 위해서 질소 분위기 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 TGA(SDT2960, TA Instrument) 분석을 실시하였다.

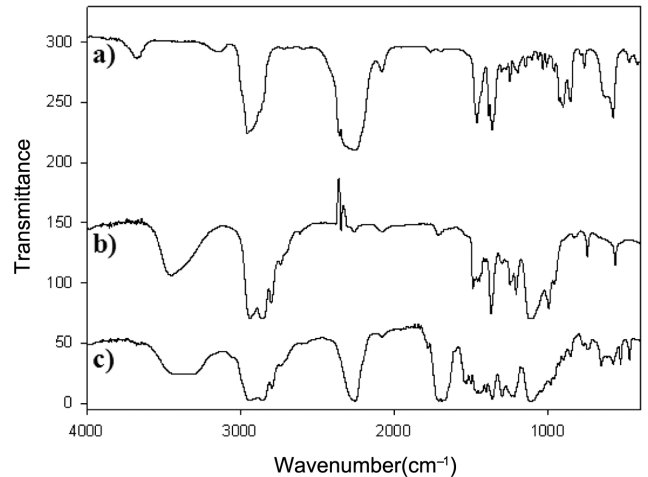
2-3-8. 점도 측정

제조된 WPU/silica nanocomposite 용액의 점도를 측정하기 위하여 회전 점도측정기(LVDV-11+P, Brookfield, USA)를 사용하였다. 이때 spindle은 62 °C를 사용하였으며 6, 12, 30, 60 rpm의 조건에서 점도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

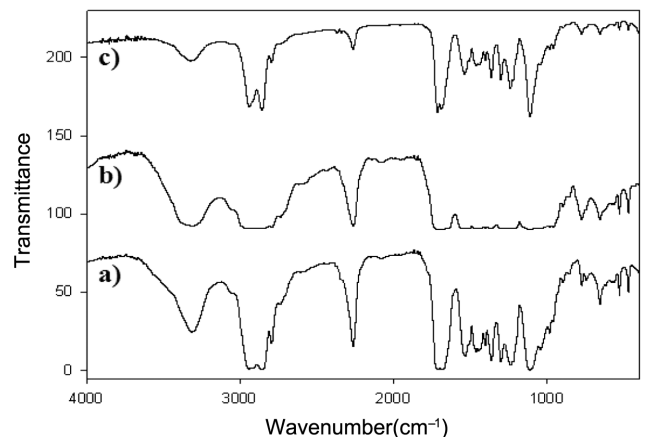
3-1. Silane terminated 폴리우레탄의 구조 확인

Fig. 1은 출발물질인 IPDI, PTMG와 이것들을 1 hr 동안 반응시켜 얻어진 폴리우레탄 prepolymer의 FT-IR spectra 측정 결과를 나타낸 것이다. Fig. 1(a)의 IPDI는 2,270 cm⁻¹에서 N=C=O stretch를 보이며, Fig. 1(b)의 PTMG는 3,400 cm⁻¹에서 OH stretching 및 1,750~1,760 cm⁻¹에서 polyester의 C=O stretch를 나타냈는데, Fig. 1(c)의 NCO/OH

**Fig. 1. FT-IR spectra of a) IPDI, b) PTMG and c) prepolymer.**

비를 1.3으로 고정하여 얻어진 폴리우레탄 prepolymer의 경우에는 3,300 cm⁻¹에서의 NH bending과 1,610~1,560 cm⁻¹에서의 COO stretch를 나타냄으로써 우레탄이 형성되었음을 알 수 있었다. 그러나 충분히 못한 반응시간으로 인해 2,270 cm⁻¹에서의 N=C=O stretch 피크가 아직 많이 남아 있음을 알 수 있었다.

Fig. 2는 폴리우레탄 prepolymer에 남아 있는 N=C=O stretch 피크를 capping하기 위해 실란커플링제인 aminopropyl triethoxysilane(APS)을 일정시간 동안 반응시켜 얻어진 silane terminated prepolymer의 FT-IR spectra 측정 결과이다. Fig. 2(a)는 IPDI와 PTMG를 3 hr 동안 반응시킨 후 APS를 첨가하지 않고 얻어진 prepolymer의 FT-IR spectra

**Fig. 2. FT-IR spectra of silane terminated polyurethane obtained after reacting during different reaction time with aminopropyl triethoxysilane. a) 0 hr, b) 1 hr, c) 2 hr.**

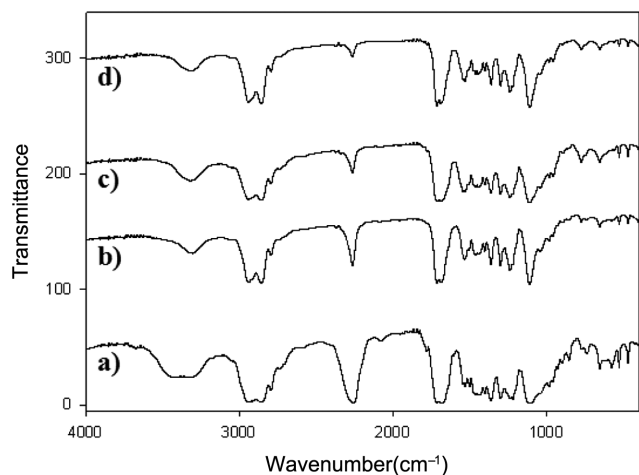


Fig. 3. FT-IR spectra of silane terminated polyurethane prepared from different APS/PTMG molar ratios. a)APS/PTMG molar ratio of 0, b)APS/PTMG molar ratio of 1/5, c)APS/PTMG molar ratio of 1/3 and d)APS/PTMG molar ratio of 1/2.

로 $2,270\text{ cm}^{-1}$ 에서의 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ stretch 피크가 APS로 capping되지 않았으므로 많이 존재함을 알 수 있었다. 반면 Fig. 2(b-c)는 IPDI와 PTMG를 3 hr 동안 반응시켜 얻어진 prepolymer에 APS를 각각 1 hr 또는 2 hr 동안 반응시켜 얻어진 silane terminated prepolymer의 FT-IR spectra로 반응시간이 길어짐에 따라 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ stretch 피크의 강도가 줄어들며, 특히 2 hr 반응 후에는 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ stretch 피크의 상당량이 APS로 capping되어 강도가 많이 줄어들었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 IPDI와 PTMG를 3 hr 동안 반응시켜 얻어진 prepolymer에 APS를 첨가 시 APS의 첨가량을 변화시켜(APS/PTMG 몰비 0, 1/5, 1/3, 1/2) 2 hr 동안 반응 후 얻어진 silane terminated prepolymer의 FT-IR spectra 결과이다. APS의 첨가량이 많아질수록 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ stretch 피크의 강도가 약해져 prepolymer의 측쇄가 APS로 capping되었음을 알 수 있었다.

3-2. 입도분석

위에서 APS/PTMG 몰비 1/2의 조건으로 얻어진 silane terminated prepolymer에 아민중화제인 TEA를 반응시켜 음이온화한 후 증류수를 첨가해 수분산시키고, 사슬연장제인 EDA를 반응시켜 수분산 PUD를 합성하였다. 합성된 PUD에 silica 성분인 tetraethylorthosilicate (TEOS) 첨가량을 Table 2와 같이 다양하게 변화하여 1 hr 동안 반응시켜 WPU/silica nanocomposite를 제조하였다. Fig. 4는 TEOS의 첨가량에 따라 제조된 WPU/silica nanocomposite의 입자 크기 변화를 측정한 것으로 T0, T3, T5, T8 시료의 경우 평균 입자 크기가 각각 43.3, 52.5, 56.7, 60.3 nm로 TEOS의 첨가량이 증가할수록 입자 크기가 증가하는 것을 알 수 있다. 본 실험에서는 Scheme 1과 같이

Table 2. Properties of coating films prepared from WPU with different amount of TEOS

Sample code	Amount of WPU (g)	Amount of TEOS (g)	Pencil Hardness	Adhesion
T0	40	0	3H	5B
T3	40	1.22	3H	5B
T5	40	2.04	3H	5B
T8	40	3.27	3H	5B

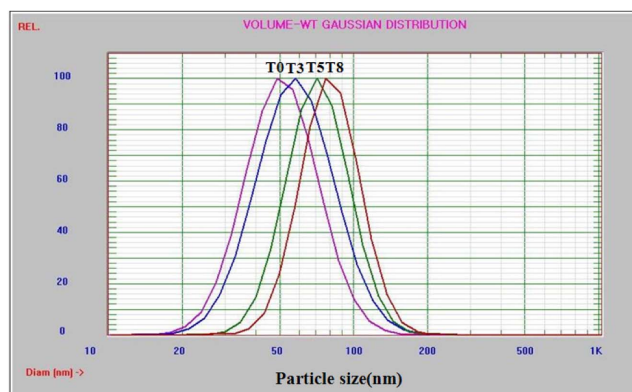


Fig. 4. Particle size analysis of WPU/silica nanocomposites prepared with different amounts of TEOS in Table 2.

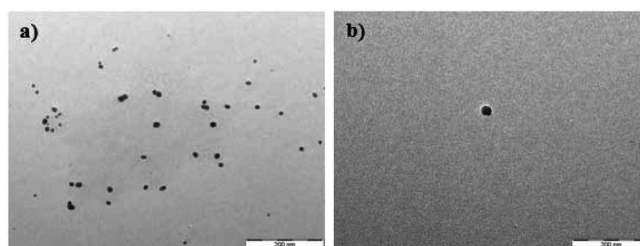


Fig. 5. TEM analysis of WPU/silica nanocomposites prepared with different amounts of TEOS in Table 2. a)T0 and b)T8.

NCO terminated prepolymer에 APS를 첨가하게 되면 prepolymer의 말단기가 APS로 capping되게 된다. 그 후 수분산 단계에서 Scheme 2와 같이 APS의 에톡시(ethoxy) 그룹이 물과 가수분해 반응을 통해 실라놀(silanol) 그룹으로 변화되며, 이것이 다시 첨가된 TEOS와 반응하여 가수분해 및 물 응축 과정을 통해 실록산(siloxane) 결합을 형성하게 된다. 따라서 TEOS의 첨가량이 많아질수록 형성된 실록산 결합이 많아지므로 WPU/silica nanocomposite의 평균 입자크기가 커지게 된다고 판단된다.

Fig. 5는 TEOS의 첨가량을 달리하여 제조된 WPU/silica nanocomposite의 입자 크기와 형상을 알아보기 위한 TEM 측정 결과이다. 그림과 같이 T0와 T8 시료의 평균입자 크기는 각각 30, 43 nm로 TEOS가 첨가 되지 않은 T0보다 TEOS가 첨가된 T8 시료의 평균 입자 크기가 더 큰 것을 알 수 있었다. 그러나 TEM 측정 결과는 Fig. 4의 입도 분석기를 통해 측정한 수치보다는 약간 작은 경향을 보였다. 또한 WPU/silica nanocomposite의 입자 형상은 비교적 둥근 모양을 나타내었다.

3-3. 점도분석

Fig. 6은 제조된 WPU/silica nanocomposite 용액의 점도를 Brookfield 점도계를 이용해 측정한 결과이다. 측정온도는 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 고정하였으며, TEOS가 첨가되지 않은 T0 시료는 spindle의 회전속도가 6 rpm에서 60 rpm으로 증가함에 따라 점도가 241.6 cp에서 167.0 cp로 크게 감소하는 슈도플라스틱(pseudoplastic) 거동을 보였다. 반면에 TEOS가 첨가된 T8 시료는 spindle의 회전속도가 6 rpm에서 60 rpm으로 증가함에 따라 점도가 45 cp에서 35 cp로 상대적으로 점도가 적게 감소되었다. 이 실험에서 TEOS가 첨가되면 용액의 점도가 낮아지는 경향을 보였는데 이것은 수분산 PUD 자체의 점도는 높지만

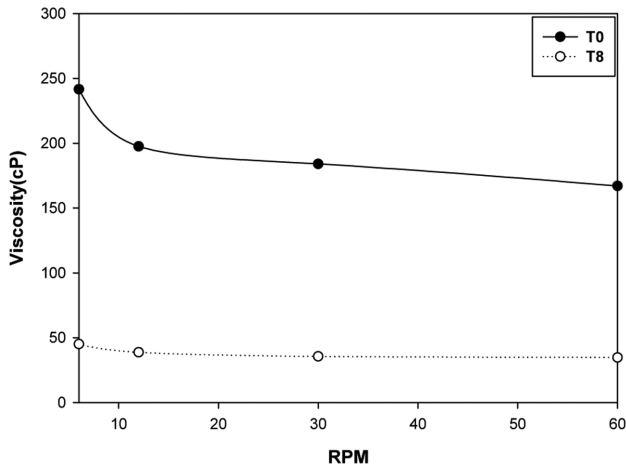


Fig. 6. Viscosity variation as a function of spindle rpm in the WPU/silica nanocomposites with different TEOS content in Table 2.

TEOS 같은 저점도의 용액이 혼합되면 용액의 점도가 감소되는 것을 의미한다.

3-4. 열적 안정성

Fig. 7은 Table 2의 T0와 T3 시료의 열적 안정성을 TGA를 이용해

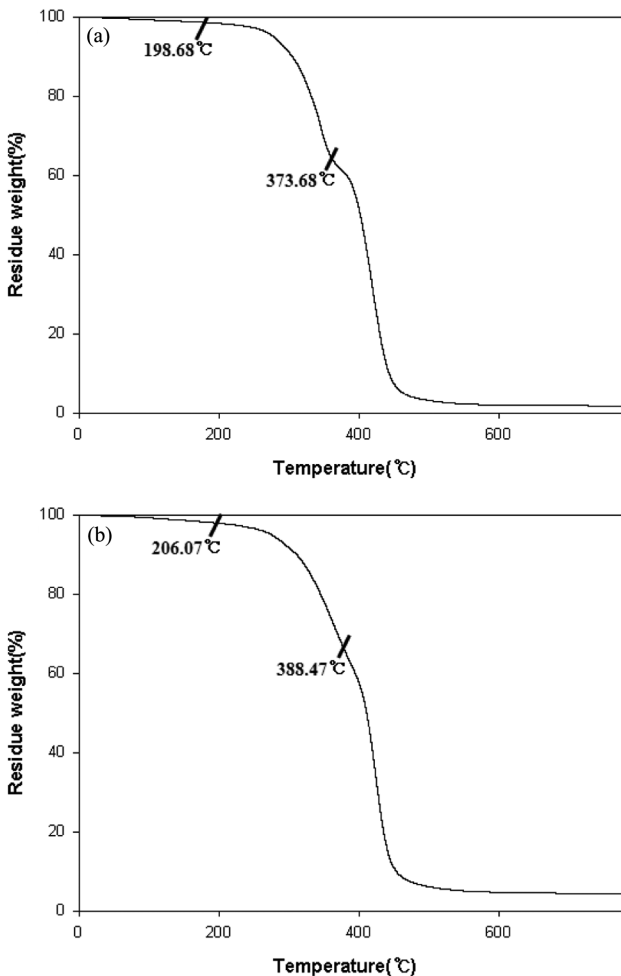


Fig. 7. TGA thermograms of (a) T0 and (b) T3 in Table 2.

측정한 결과이다. 대체적으로 200~400 °C에서 열분해가 크게 일어났다. TEOS를 첨가하지 않은 T0 시료의 경우는 Fig. 7(a)의 TGA curve에서 알 수 있듯이 초기 분해온도는 198.68 °C로 나타났으며, 중량 감소율이 약 40%일 때의 분해온도는 373.68 °C로 나타났다. 그러나 TEOS가 첨가된 T3시료는 Fig. 7(b)에서 알 수 있듯이 206.07 °C가 초기 분해온도로 TEOS를 첨가하지 않은 T0보다 약간 상승하였으며, 중량 감소율이 약 40%일 때의 분해온도는 388.47 °C로 T0보다 높은 것을 관찰할 수 있었다. 또한 TGA 테스트 후의 시료의 잔존량에서도 차이를 보였는데 T0는 1.7%이고 T8은 4.3%였다. 따라서 TEOS가 첨가되면 열적 안정성이 증가되는 것으로 보이며, 이는 분자쇄간의 분자간 상호인력에 의한 열안정성 효과보다는 TEOS의 Si-O-Si 결합이 열안정성에 더 큰 영향을 주기 때문으로 사료된다 [16].

3-5. 코팅 도막의 특성

Table 2에서 TEOS 첨가량에 따라 달리 제조된 WPU/silica nanocomposite들을 스테인레스 판 위에 스핀 코팅하여 도막을 형성하였다. 모든 시료의 코팅 도막 상태는 깨끗하였으며 외관상 큰 차이점이 없었다. Table 2에 제시된 것처럼 코팅된 도막들의 연필경도는 모두 3H로 TEOS 증가량 변화에도 불구하고 큰 차이가 없었다. 그러나 NCO/OH비가 1.3으로 제조되었으나 APS가 첨가되지 않고 제조된 도막의 연필경도 2H보다는 연필경도가 향상된 결과를 보였다. 이것은 prepolymer에 APS만 첨가해도 도막의 연필 경도가 향상된다는 것을 의미한다. 본 연구에서는 APS가 첨가된 시료는 예상과는 달리 TEOS 첨가량이 도막의 연필 경도 향상에 큰 영향을 미치지 못했으나 이것에 대해서는 추후 더 많은 연구가 필요하다고 판단된다. 한편 도막들의 부착력은 5B로 모두 우수한 결과를 보였다.

Fig. 8은 Table 2의 WPU/silica nanocomposite들을 테프론 판 위에 캐스팅하여 얻어진 코팅 필름들의 투과율을 측정한 것으로써 가시광선(400~800 nm) 영역에서 전체적으로 90%의 높은 평균 투과율을 보였다. TEOS의 첨가량이 증가됨에 따라 투과율이 약간 감소하는 경향을 보였는데 이는 TEOS의 첨가량이 증가할수록 코팅 필름 중에 무기물인 SiO₂가 더 많이 생성되기 때문에 건조 필름의 투과율이 감소되었다고 사료된다.

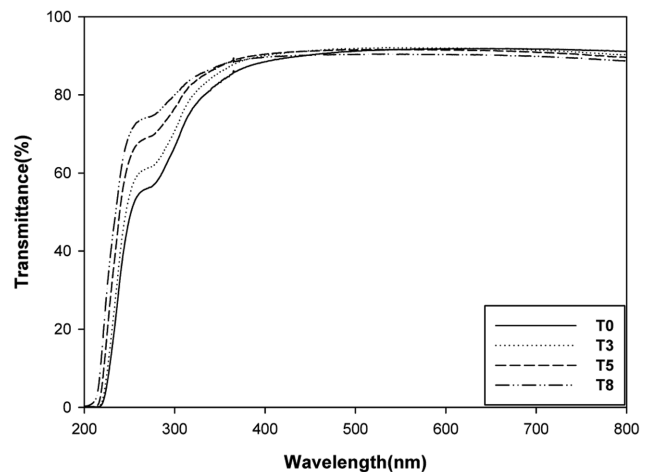


Fig. 8. UV-visible transmission spectra of coating films prepared with different amounts of TEOS in Table 2.

4. 결 론

참고문헌

Poly(tetramethylene glycol)(PTMG), isophorone diisocyanate(IPDI)와 dimethylol propionic acid(DMPA)를 출발물질로 하여 NCO terminated prepolymer를 제조한 후 잔여 NCO기를 실란커플링제인 aminopropyl triethoxysilane(APS)로 capping시켜 silane terminated prepolymer를 합성하였다. 그 후 TEA로 중화 및 수분산 시킨 후 EDA를 첨가해 사슬연장시켜 수분산 PUD(WPU)를 합성하였다. 이것을 silica 성분인 tetraethylorthosilicate(TEOS)와 반응시켜 WPU/silica nanocomposite를 제조하였다. 이때 TEOS의 첨가량에 따른 WPU/silica nanocomposite의 화학적 구조 변화, 평균 입자 크기 변화, 용액의 점도 변화, 코팅 도막의 물성 등에 대해 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) NCO/OH 비를 1.3으로 고정하여 1 hr 동안 반응하여 얻어진 폴리우레탄 prepolymer의 경우에는 $3,300\text{ cm}^{-1}$ 에서의 NH bending과 $1,610\sim 1,560\text{ cm}^{-1}$ 에서의 COO stretch를 나타냄으로써 우레탄이 형성되었음을 알 수 있었다. 그러나 충분치 못한 반응시간으로 인해 $2,270\text{ cm}^{-1}$ 에서의 N=C=O stretch 피크가 아직 많이 남아 있음을 알 수 있었다.

(2) IPDI와 PTMG를 3 hr 동안 반응시켜 얻어진 prepolymer에 APS를 각각 1 hr 또는 2 hr 동안 반응시켜 얻어진 silane terminated prepolymer의 FT-IR spectra 결과로부터 반응시간이 길어짐에 따라 N=C=O stretch 피크의 강도가 줄어들며, 특히 2 hr 반응 후에는 N=C=O stretch 피크의 상당량이 APS로 capping되어 강도가 줄어들었음을 알 수 있었다.

(3) TEOS의 첨가량에 따라 제조된 WPU/silica nanocomposite의 평균 입자는 $43.3\sim 60.3\text{ nm}$ 의 크기를 보였으며, TEOS의 첨가량이 증가할수록 평균 입자 크기는 증가하였다.

(4) WPU/silica nanocomposite의 열적 안정성은 순수한 수분산 폴리우레탄 보다 증가했으며, 이는 분자쇄 간의 분자간 상호인력에 의한 열안정성 효과보다는 TEOS의 Si-O-Si 결합이 열안정성에 더 큰 영향을 주기 때문으로 사료된다.

(5) WPU/silica nanocomposite 용액을 스테인레스 판 위에 코팅하여 형성된 도막들의 연필경도는 모두 3H로 TEOS 증가량 변화에도 불구하고 큰 차이가 없었다. 그러나 NCO/OH비가 1.3으로 제조되었으나 APS가 첨가되지 않은 도막의 연필경도 2H보다는 연필경도가 향상된 결과를 보였다.

감 사

본 연구는 지식경제부의 산업원천기술개발 사업의 일환으로 연구되었습니다.

1. Yoo, J. S. and Chun, H. J., "Application of Polyurethane Adhesives," *Polym. Sci. Technol.*, **10**(5), 578-588(1999).
2. Dieterich, D., "Aqueous Emulsions, Dispersions and Solution of Polyurethanes; Synthesis and Properties. I," *Angew. Makromol. Chem.*, **98**, 281-340(1981).
3. Hepburn, C., "Polyurethane Elastomer," Elsevier, London, 1982.
4. Cooper, S. L. and Tobosky, A. V., "Properties of Linear Elastomer Polyurethane," *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1837-1844(1966).
5. Szycher, M., "Szycher's Handbook of Polyurethanes," CRC Press, New York, 1999.
6. Dieterich, D., "Aqueous Emulsions, Dispersions and Solution of polyurethanes; Synthesis and Properties," *Prog. Organic Coatings*, **9**, 281-340(1981).
7. Lee, S. Y., Lee, J. S. and Kim, B. K., "Preparation and Properties of Waterborne Polyurethanes," *Polym. Int.*, **42**, 609-735(1996).
8. Thapliyal, B. P., "Advances in Photodegradation and Stabilization of Polyurethanes," *Prog. Polym. Sci.*, **15**(5), 735-750(1990).
9. Kim, B. K. and Lee, J. C., "Dynamic Analysis of Microphase Separations in Polyurethane Ionomers," *Polymer*, **19**(2), 223-228(1995).
10. Ahn, J. B., Cho, H. K., Jeong, C. N. and Noh, S. T., "Preparation of Anionomeric Polyurethane Dispersions and Effects of Mixed Polyol on the Properties of Polyurethane," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**(2), 230-236(1997).
11. Lee, K. H. and Kim, B. K., "Structure-Property Relationships of Polyurethane Ionomer Acrylates," *Polymer*, **37**(11), 2251-2257(1996).
12. Kim, T. K., Kim, S. J. and Kim, B. K., "Effect of Polyol Type and Composition in Segmented Polyurethane Ionomers," *Polym. (Korea)*, **16**(5), 604-608(1992).
13. Yang, C. H., Liu, F. J., Liu, Y. P. and Liao, W. T., "Hybrids of Colloidal Silica and Waterborne Polyurethane," *J. Colloid Interface Sci.*, **302**, 123-132(2006).
14. Lai, S. M. and Liu, S. D., "Properties and Preparation of Thermoplastic Polyurethane/Silica Hybrids Using a Modified Sol-Gel Process," *Polym. Eng. Sci.*, **47**(2), 77-86(2007).
15. ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," ASTM International, 927-929(1997).
16. Lin, M. F., Tsen, W. C., Shu, Y. C. and Chuang, F. S., "Effect of Silicon and Phosphorus on the Degradation of Polyurethanes," *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**(5), 881-899(2001).