Korean Chem. Eng. Res., Vol. 50, No. 2, April, 2012, pp. 191-197

Pentaerythritol Triacrylate와 실란커플링제의 첨가가 수분산 폴리우레탄의 물성에 미치는 영향

신용탁 · 홍민기 · 김병석 · 이원기* · 유병원* · 이명구** · 송기창†

건양대학교 화공생명학과
320-711 충남 논산시 내동 26
*한진화학주식회사 기술연구소
437-801 경기도 의왕시 고천동 333
**케이엘텍
445-872 경기도 화성시 봉담읍 유리 68
(2011년 7월 8일 접수, 2011년 8월 13일 채택)

Effect of Addition of Pentaerythritol Triacrylate and Silane Coupling Agents on the Properties of Waterborne Polyurethane

Yong Tak Shin, Min Gi Hong, Byung Suk Kim, Won Ki 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-do 437-801, Korea*
***K. L. Tech Co., LTD, 68 Yu-ri, Bongdam-eup, Hwaseong-si, Gyeonggi-do 445-872, Korea*
(Received 8 July 2011; accepted 13 August 2011)

요 약

Isophorone diisocyanate(IPDI), polycarbonate diol(PCD), dimethylol propionic acid(DMPA)를 출발물질로 하여 제조된 폴리우레탄 prepolymer의 미반응 NCO기를 아크릴 단량체인 pentaerythritol triacrylate(PETA)로 capping시켜 acrylic terminated polyurethane prepolymer를 합성하였다. 그 후 이 prepolymer의 잔여 NCO기를 실란커플링제인 aminopropyl triethoxysilane(APS) 또는 glycidoxypropyl trimethoxysilane(GPTMS)와 반응시켜 silylated acrylic terminated waterborne polyurethane을 제조하였다. 동적 빛 산란법에 의해 측정된 순수한 수분산 폴리우레탄의 평균 직경은 PETA와 APS가 첨가됨에 따라 14.3 nm에서 208.6 nm로 크게 증가하였다. 또한 silylated acrylic terminated waterborne polyurethane 코팅 도막의 연필경도 및 내마모성은 순수한 수분산 폴리우레탄보다 우수하였다.

Abstract – Acrylic terminated polyurethane prepolymers were synthesized by capping the NCO groups of polyurethane prepolymers, prepared from isophorone diisocyanate (IPDI), polycarbonate diol (PCD) and dimethylol propionic acid (DMPA), with pentaerythritol triacrylate (PETA). Subsequently, silylated acrylic terminated prepolymers were prepared by capping the NCO groups of acrylic terminated polyurethane prepolymers with different types of silane coupling agents, glycidoxypropyl trimethoxysilane (GPTMS) or aminopropyl triethoxysilane (APS). The average particle size of pure waterborne polyurethane solution, measured by the dynamic light scattering method, was increased from 14.3 nm to 208.6 nm by adding PETA and APS. Also, the coating film of silylated acrylic terminated waterborne polyurethane showed better abrasion resistance and pencil hardness than that of pure waterborne polyurethane.

Key words: Waterborne Polyurethane, Pentaerythritol Triacrylate, Glycidoxypropyl Trimethoxysilane, Aminopropyl Triethoxysilane, Silylated Acrylic Terminated Waterborne Polyurethane

1. 서 론

폴리우레탄은 화학적으로 우레탄 결합(NHCOO)을 일정량 이상 함유하고 있는 고분자 화합물로서 이소시아네이트기(NCO)를 갖고 있는 이소시아네이트와 활성 수산화기(OH)를 갖고 있는 폴리올이 반응하여 형성된다[1]. 그러나 국제적으로 휘발성 유기화합물(volatile organic compound, VOC)에 대한 규제가 확대됨에 따라 유기 용제 타입의 폴리우레탄의 수성으로의 전환이 요구되고 있는 실정이다[2,3]. 이러한 배경으로 개발된 수분산 폴리우레탄은 폴리우레탄 수지가 물에 분산되어 있는 형태이기 때문에 환경 친화적인 고분자 화합물이라는 장점을 가지고 있지만, 기존의 유성으로 제조되어 왔던 폴리우레탄에 비해 늦은 경화 속도와 내수성 및 내약품성

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

등에 취약한 물성을 지니고 있다[4,5]. 또한 수분산 폴리우레탄은 화학적 가교구조를 형성하지 않았을 경우에는 내열성, 접착성, 표면 친수성 및 기계적 강도 등의 성질이 현저히 저하되는 단점이 있으므로 이러한 단점을 극복하기 위해 다양한 방면으로 연구가 진행되고 있다[6].

수분산 폴리우레탄의 미흡한 기계적 물성 및 열적 안정성을 보완하기 위하여 일반적으로 우수한 기계적 물성을 보이는 alumina나 silica 등의 무기물을 수분산 폴리우레탄 수지 내에 도입함으로써 개선하고자 하는 연구들이 수행되고 있다[7]. Shin 등은 수분산 폴리우레탄에 silica 성분인 tetraethylorthosilicate를 첨가함에 의해 열적 안정성이 향상된다고 보고하였으며, 졸-겔공정을 적용할 경우 폴리우레탄의 기계적 강도를 보완할 수 있다고 보고하였다[8,9]. 또한 Hong 등[10]은 수분산 폴리우레탄을 제조한 후 colloidal silica와 혼합하여 얻어진 nanocomposite의 열적 안정성이 순수한 수분산 폴리우레탄보다 우수한 것을 발견하였다. 또한 우레탄 영역과 아크릴 영역으로 구성된 core-shell형 수분산 폴리우레탄 아크릴 하이브리드로부터 에멀젼 입자의 다상구조 및 입자 형태에 따른 기계적 강도의 시너지 효과에 대한 연구가 다양한 분야에서 진행되고 있다[11-13].

일반적으로 아크릴 수지는 비교적 가격이 저렴하며, 속건성, 내후성, 내오염성, 내약품성 및 부착성 등의 물성이 우수하다고 알려져 있다[14]. 따라서 pentaerythritol triacrylate(PETA) 등과 같은 수산화기를 포함하고 있는 아크릴 단량체를 수분산 폴리우레탄의 NCO 말단기에 결합시킬 경우에는 치밀한 가교밀도를 얻게 되어 코팅 도막의 연필경도와 내마모성이 향상된다고 알려져 있다[14,15]. 또한 폴리우레탄 prepolymer의 잔여 NCO기를 다양한 실란커플링제인 glycidoxypropyl trimethoxysilane(GPTMS), methacryloxypropyl trimethoxysilane(MPTMS) 또는 aminopropyl triethoxysilane(APS)으로 capping 시켜 제조된 코팅 막은 순수한 폴리우레탄 코팅 막보다 연필경도를 향상시킬 수 있다고 보고되고 있다[16].

본 연구에서는 수분산 폴리우레탄의 미흡한 열적 안정성 및 기계적 물성을 보완하기 위해 일반적으로 사용되는 무기물 대신에 아크릴 단량체와 실란커플링제를 같이 사용하였다. 즉 IPDI, PCD, DMPA를 출발물질로 사용하여 NCO terminated prepolymer를 제조한 후, 이 prepolymer에 아크릴 단량체인 PETA를 반응시켜 prepolymer 주쇄 말단기의 잔여 NCO기를 capping하여 acrylic terminated prepolymer로 유도하였다. 그 후 실란커플링제인 APS 또는 GPTMS를 첨가하고 사슬연장 과정을 거쳐 silylated acrylic terminated waterborne polyurethane을 제조 하였다. 이 과정에서 PETA, GPTMS, APS 등의 반응물 종류가 얻어진 용액의 입도 및 점도 변화와 코팅 막의 내마모성, 연필경도 및 부착성 등의 물성 변화에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

2-1. 시약

본 연구에서는 이소시아네이트로서 isophorone diisocyanate (IPDI, 98%, Aldrich)와 폴리올로서 polycarbonate diol(PCD, Mw: 1000, Asahi Kasei)을 사용하였다. 친수성기를 도입하기 위해 dimethylol propionic acid (DMPA, 98%, Aldrich)를 사용하였으며, DMPA의 용매로서 1-methyl-2-pyrolidinone(NMP, 99%, Aldrich)을 사용하였다. 촉매로서는 dibutyltin dilaurate(DBTL, 95%, Aldrich), 중화제로는 triethylamine(TEA, 99.5%, Aldrich), 사슬연장제로서 ethylene diamine (EDA, 99%, Aldrich)을 각각 사용하였다. Pentaerythritol triacrylate (PETA, Miwon Commercial, Korea)를 사용하여 폴리우레탄 prepolymer의 NCO기를 capping시킨 후 aminopropyl triethoxysilane(APS, 98.5%, Aldrich)을 사용하여 prepolymer의 잔여 NCO기를 추가로 capping 시키거나 또는 수분산 후에 glycidoxypropyl trimethoxysilane (GPTMS, 98%, Aldrich)을 반응시켰다. 사용되어진 물은 모든 실험 단계에서 초순수수(2차 증류수)를 사용하였다. PCD는 30 ºC 오븐에서 보관 후 사용하였으며, 나머지 시약은 정제 및 약품 처리과정 없이 그대로 사용하였다.

2-2. 합성방법

온도계, 냉각기, 온도 조절기, 교반기가 연결된 500 mL 4-neck 둥근 플라스크에 PCD, IPDI와 DMPA를 출발물질로 하여 수분산 폴리우레탄을 제조하였다. 1차 반응으로 친수성 그룹을 가진 DMPA를 NMP에 용해시켜 PCD, IPDI, DBTL과 같이 75 ºC에서 교반하면서 중합하여 NCO terminated prepolymer를 제조하였다. Prepolymer 합성이 끝난 후, PETA를 첨가하여 prepoymer의 NCO기를 capping 하여 acrylic terminated prepolymer로 유도하였다. 그 후 온도를 50 ºC로 낮추고 중화제인 TEA를 1 hr 동안 투입하여 DMPA의 COOH 그룹을 중화시켰다. 이후 증류수를 서서히 투입하고 1,000 rpm으로 교반하면서 수분산 공정을 수행하였다. 수분산이 끝난 후 실란커플링제인 GPTMS를 첨가하여 silylated acrylic terminated prepolymer로 유도하였다. 사슬연장 반응은 일정량의 EDA를 소량의 물에 희석한 후 투입하고, 완전히 사슬연장 반응이 끝날 때까지 1 hr 동안 교반시켰다. Fig. 1에 PETA와 GPTMS의 사용에 의한 silylated acrylic terminated waterborne polyurethane의 합성절차를 나타내었다.

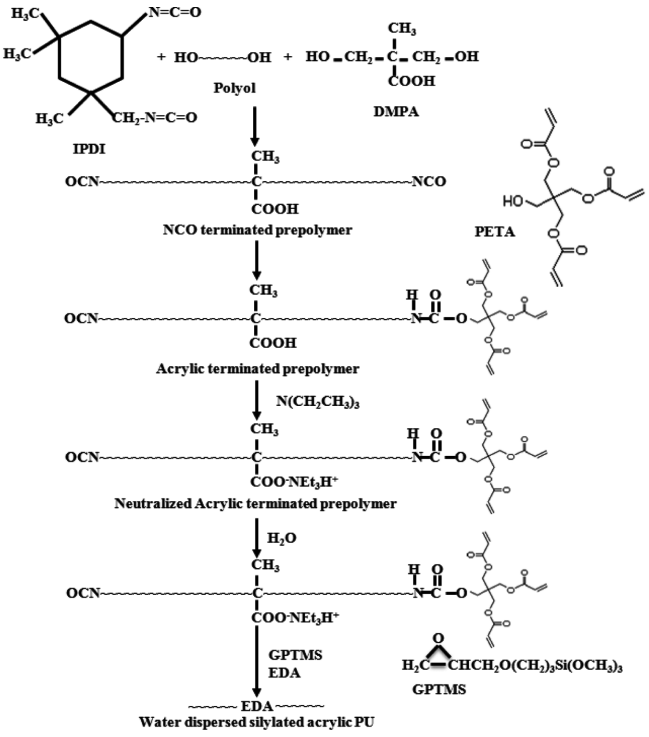

Fig. 1. Overall reaction scheme to prepare silylated acrylic terminated waterborne polyurethane using PETA and GPTMS.

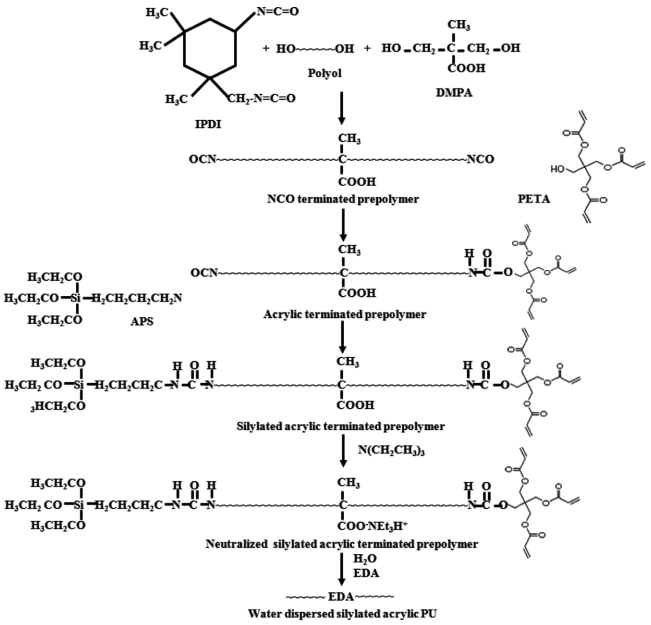

Fig. 2. Overall reaction scheme to prepare silylated acrylic terminated waterborne polyurethane using PETA and APS.

또한 PETA를 NCO terminated prepolymer에 첨가하여 제조된 acrylic terminated prepolymer에 실란커플링제인 APS를 50 ºC에서 1 hr 동안 반응하여 잔여 NCO기를 capping시켜 silylated acrylic terminated prepolymer로 유도하였다. 그 후의 수분산 및 사슬연장 공정은 위에서 제시된 바와 동일하게 하였다. Fig. 2에 PETA와 APS의 사용에 의한 silylated acrylic terminated waterborne polyurethane의 합성절차를 나타내었다.

그 후 제조된 폴리우레탄 용액을 스테인레스 판 위에 스핀 코팅 후 140 ºC에서 30 min 동안 열경화시켜 코팅 막을 형성하였다. 이때 PETA, GPTMS, APS 등의 반응물 종류에 따른 코팅 막의 연필경도 및 기재와의 부착성 등의 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 본 연구에 사용된 시료의 조성을 Table 1로 나타내었다.

2-3. 분석방법

2-3-1. 구조분석

FT-IR(FTIR-8400S, Shimadzu)을 이용하여 제조된 silylated acrylic terminated prepolymer의 구조분석을 하였다. 시료는 KBr 판에 얇게 도포하여 필름 상태로 제조한 후 주요 관능기를 확인하였고 구조분석을 통하여 prepolymer 내에 존재하는 미반응 NCO기의 반응 진행 여부를 확인하였다.

2-3-2. 투과율

제조된 용액의 투명성 변화를 측정하기 위해 제조된 코팅 용액들을 석영 셀에 투입한 후, UV-Visible Spectrometer(UV-2450, Shimadzu)를 사용하여 200부터 800 nm의 파장에서 투과율을 관찰하였다.

2-3-3. 입도

여러 조건으로 제조된 silylated acrylic terminated waterborne polyurethane 용액의 입도를 dynamic light scattering을 이용한 입도분석기(Nicomp, model 380, USA)를 사용하여 측정하였다.

2-3-4. TEM

제조된 silylated acrylic terminated waterborne polyurethane의 입자 크기와 형상을 조사하기 위해 시료를 물에 희석하여 TEM grid 위에 도포하여 상온 건조한 후, TEM(transmission electron micrographs, Jeol 2000-FXII, Japan)을 이용하여 80 kV의 가속 전압 조건에서 측정하였다.

2-3-5. 내마모성

기재인 두께 2 mm의 PC 시트(Shinwha Banding, Korea) 위에 코팅된 막의 내마모성을 측정하기 위하여 Taber abraser(QM600T, Qmesys, Korea)를 사용하여 500 g의 질량 하에서, 70 rpm의 속도로 100회 마모시켰다. Taber abraser 시험 후 Haze meter(NDH-300A, Nippon Denshoku)를 사용하여 PC 시트의 투과율 손실(Haze %)을 측정하여 코팅 막의 내마모성을 비교 관찰하였다.

2-3-6. 점도

제조된 silylated acrylic terminated waterborne polyurethane 용액의 점도를 회전 점도측정기(LVDV-11+P, Brookfield, USA)를 사용하여 측정하였다. 이때 spindle은 62 또는 64를 사용하였으며 6, 12, 30, 60 rpm의 조건에서 점도를 측정하였다.

2-3-7. 연필경도

연필경도는 경도 측정기(Core Tech., Korea)에 연필경도 측정용 연필을 45º 각도로 끼우고, 일정한 하중(1 kg)을 가하고 이것을 밀면서 측정하였다. 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였는데 H-9H, F, HB, B-6B 등의 강도를 나타내는 연필을 사용하였다.

2-3-8. 접착력

ASTM D 3359[17]에 근거하여 경화된 코팅 층에 cutter로 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 3 M 테이프를 밀착시켜 일정한 힘으로 떼어내어 코팅 층과 기재와의 밀착정도를 관찰하였다. 코팅된 지지체 표면에 1 mm 간격으로 11×11로 십자형으로 칼집을 내어 100개의 정방형을 만들고, 그 위에 테이프(3M Tape)를 부착한 후 급격히 잡아당겨 표면을 평가하였다. 이때 남은 눈 수의 개수가 100개면 5B, 95개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

3. 결과 및 토론

3-1. Silylated acrylic terminated prepolymer의 구조 확인

Fig. 3은 Fig. 2의 NCO/OH 몰 비를 1.3으로 고정하여 제조된 silylated acrylic terminated waterborne polyurethane 합성 공정에서 출발물질인 IPDI, PCD, DMPA를 2 hr 동안 반응시켜 NCO terminated prepolymer를 합성한 후 Table 1과 같이 아크릴 단량체인 PETA와

Table 1. Recipe for the preparation of silylated acrylic terminated waterborne polyurethane

Sample code	PCD (mol)	IPDI (mol)	DMPA (mol)	PETA (mol)	GPTMS (mol)	APS (mol)	EDA (mol)	TEA (mol)	DDI water (g)
SAU0	0.03	0.0585	0.015	0	0	0	0.0135	0.015	120
SAU1				0.015	0	0	0.006		
SAU2				0.015	0.01	0	0.006		
SAU3				0.015	0	0.01	0.001		

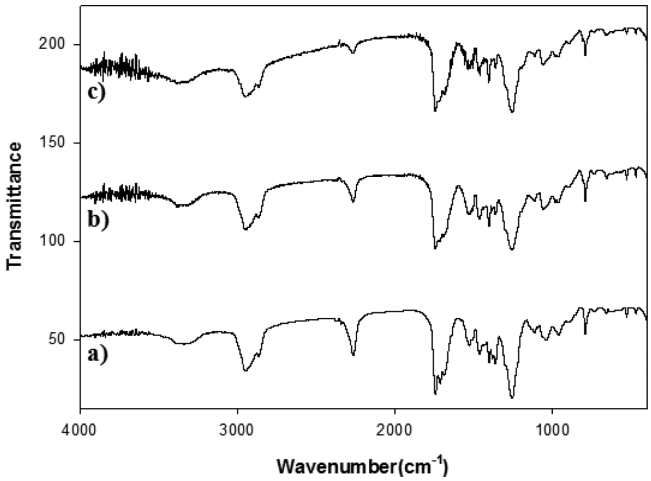

Fig. 3. FT-IR spectra of polyurethane prepolymers obtained after being reacted with different reactants in Table 1. (a) SAU0, (b) SAU1 and (c) SAU3.

실란 커플링제인 APS를 첨가하여 합성된 prepolymer의 FT-IR spectra 측정 결과이다. Fig. 3(a)의 IPDI, DMPA와 PCD를 2 hr 동안 반응시켜 얻어진 prepolymer에서는 3,300 cm^{-1}에서의 NH bending과 1,610~1,560 cm^{-1}에서의 COO stretch를 나타냄으로써 폴리우레탄이 형성되었음을 알 수 있었으며 또한 2,270 cm^{-1}에서의 NCO 관능기가 많이 남아 있음을 알 수 있었다. Fig. 3(b)는 IPDI, DMPA와 PCD를 2 hr 동안 반응시켜 얻어진 prepolymer에 PETA를 첨가한 후 4 hr 동안 반응시켜 얻어진 acrylic terminated prepolymer의 FT-IR spectra이다. 이 그림으로부터 PETA가 첨가됨에 따라 NCO stretch 피크의 강도가 약해지는 것으로부터 prepolymer의 NCO 관능기가 PETA로 capping되었음을 알 수 있었다.

또한 Fig. 3(c)는 PETA를 첨가하여 얻어진 acrylic terminated prepolymer에 APS를 첨가한 후 1 hr 동안 반응시켜 얻어진 silylated acrylic terminated prepolymer의 FT-IR spectra이다. 이 그림으로부터 APS가 첨가됨에 따라 NCO stretch 피크의 강도가 많이 약해지는 것으로부터 acrylic terminated prepolymer의 잔여 NCO 관능기가 APS로 capping되었음을 알 수 있었다. 여기에 아민중화제인 TEA를 반응하여 음이온화된 silylated acrylic terminated prepolymer를 얻은 후 증류수를 첨가해 수분산시키고, 사슬연장제인 EDA를 반응시켜 최종의 silylated acrylic terminated waterborne polyurethane을 합성하였다.

3-2. 코팅 용액 상태 분석

Fig. 4는 Table 1에서의 PETA, GPTMS, APS 등의 반응물 종류를 달리하여 얻어진 silylated acrylic terminated waterborne polyurethane의 형성 모습을 나타낸 사진이다. PETA, GPTMS, APS가 전혀 첨가되지 않고 얻어진 순수한 폴리우레탄 용액(SAU0)은 푸른색을 나타내었고, 폴리우레탄에 PETA만 첨가되어 얻어진 용액(SAU1)은 연한 흰색을 나타내었으며, PETA와 GPTMS가 같이 첨가된 용액(SAU2)은 좀 더 불투명한 흰색을 나타내었다. 반면에 PETA와 APS가 같이 첨가되었을 경우(SAU3)는 APS의 첨가로 인해 코팅 용액의 색이 연한 갈색을 나타내는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5는 Fig. 4의 silylated acrylic terminated waterborne polyurethane 용액의 투과도를 가시광선 영역에서 측정한 결과이다. PETA,

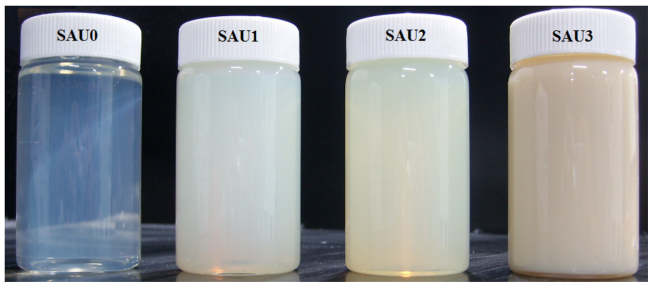

Fig. 4. Photograghs of silylated acrylic terminated waterborne polyurethane prepared with different reactants in Table 1.

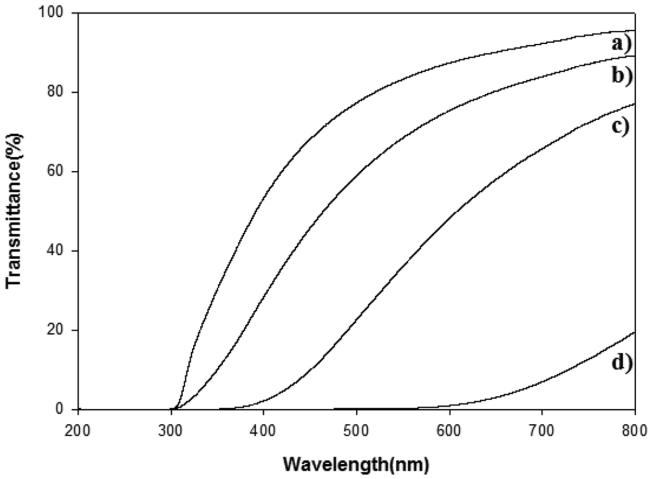

Fig. 5. UV-visible transmittances of silylated acrylic terminated waterborne polyurethane prepared with different reactants in Table 1. (a) SAU0, (b) SAU1, (c) SAU2 and (d) SAU3.

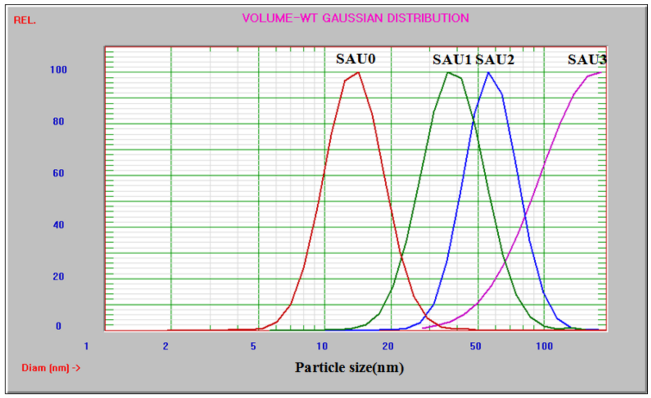

Fig. 6. Particle size distributions of silylated acrylic terminated waterborne polyurethane prepared with different reactants in Table 1.

GPTMS, APS가 첨가됨에 따라 Fig. 4의 결과에서 알 수 있듯이 용액의 탁도가 증가하므로 용액의 투과도가 떨어짐을 알 수 있었다.

3-3. 입도분석

Fig. 6은 PETA, GPTMS, APS 등의 반응물 종류를 달리하여 얻어진 silylated acrylic terminated prepolymer를 아민 중화 및 수분산 후 EDA로 사슬연장시켜 생성된 silylated acrylic terminated waterborne polyurethane의 입도분석 결과를 나타낸 그림이다. PETA, GPTMS, APS가 전혀 첨가되지 않고 제조된 순수한 폴리우레탄 용액(SAU0)은 14.3 nm의 평균 입경을 보였으나, PETA가 첨가되었을 경우(SAU1)는

40.6 nm로 평균 입경이 증가하였다. PETA와 GPTMS가 같이 첨가된 경우(SAU2)는 평균 입경이 59.3 nm로 증가함을 알 수 있었다. 또한 PETA와 APS가 같이 첨가되었을 경우(SAU3)는 208.6 nm로 평균 입경이 크게 증가함을 알 수 있었다. SAU1의 입경이 SAU0에 비해 크게 증가한 이유는 Shin 등의 연구[14]에서와 같이 첨가된 아크릴 단량체인 PETA가 prepolymer의 NCO 관능기를 capping시킴에 따라 폴리우레탄 주사슬과 아크릴 단량체가 결합되었기 때문으로 사료된다. 또한 SAU2의 입경이 SAU1보다 증가한 이유는 Fig. 1에서 나타난 것과 같이 PETA로 폴리우레탄 prepolymer의 NCO 관능기를 capping하여 생성된 acrylic terminated prepolymer를 수분산시킨 후 실란커플링제인 GPTMS를 첨가하게 되면 GPTMS의 메톡시(methoxy) 그룹이 물과 가수분해 반응을 통해 실라놀(silanol) 그룹으로 변화하게 된다. 이때 형성된 실라놀 그룹의 OH기가 acrylic terminated prepolymer의 미반응된 NCO기와 반응되면서 평균 입자 크기가 증가하게 된다고 판단된다.

한편 SAU3에서와 같이 PETA로 capping된 acrylic terminated prepolymer에 APS를 첨가할 경우 acrylic terminated prepolymer에서 남아있는 NCO 말단기가 APS로 capping되어 에톡시(ethoxy) 그룹으로 존재하게 된다. 그 후 수분산 및 사슬연장 단계에서 에톡시 그룹이 물과 가수분해 반응을 통해 실라놀(silanol) 그룹으로 변화하게 되며, 또한 서로 다른 두 폴리우레탄 분자의 실라놀 그룹 사이에 축합반응이 일어나 두 분자가 결합되어 큰 분자량의 폴리우레탄이 형성되므로, 평균 입자 크기가 다른 경우보다 크게 커지게 된다고 판단된다[16].

Figs. 7(a)-(d)는 silylated acrylic terminated waterborne polyurethane 용액의 입자 크기와 형상을 알아보기 위한 TEM 측정결과이다. Fig. 7(a)의 SAU0 시료는 대략 15 nm 크기의 수분산 폴리우레탄 입자를 확인 할 수 있었으며 Figs. 7(b)-(d)에서는 PETA, GPTMS, APS가 추가적으로 첨가됨에 따라 평균 입자의 크기가 각각 40, 60, 200 nm로 Fig. 6의 결과와 비슷하게 증가되는 경향을 보였다.

3-4. 점도분석

Fig. 8은 Fig. 6의 PETA, GPTMS, APS 등의 반응물 종류를 달리

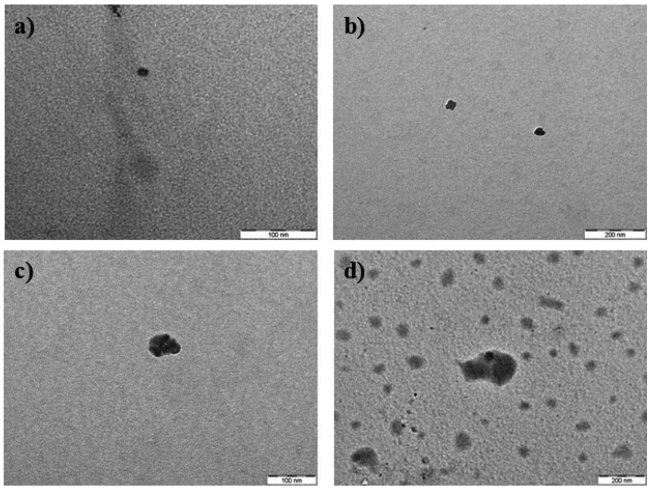

Fig. 7. Transmission electron microscope images of silylated acrylic terminated waterborne polyurethane prepared with different reactants in Table 1. (a) SAU0, (b) SAU2, (c) SAU2 and (d) SAU3.

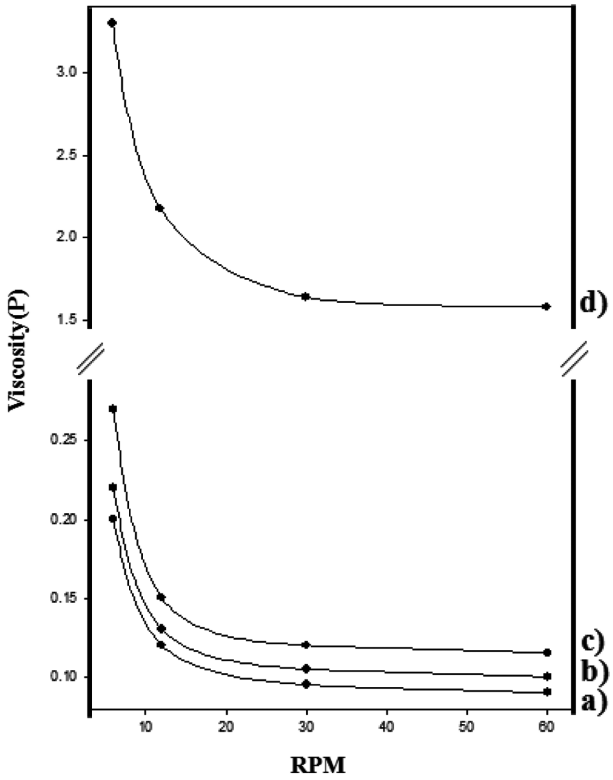

Fig. 8. Viscosity variation as a function of spindle rpm in the silylated acrylic terminated waterborne polyurethane prepared with different reactants in Table 1. (a) SAU0, (b) SAU1, (c) SAU2 and (d) SAU3.

하여 얻어진 silylated acrylic terminated waterborne polyurethane 용액의 점도를 Brookfield 점도계를 이용해 측정한 결과이다. 측정 온도는 19 ºC로 고정하였으며, PETA, GPTMS, APS가 첨가되지 않은 순수한 폴리우레탄 시료(SAU1)는 spindle의 회전속도(rpm) 증가에 따라 점도가 0.20 P에서 0.09 P로 상대적으로 점도 감소폭이 적었다. 또한 PETA만 첨가되었거나 또는 PETA와 GPTMS가 같이 첨가된 경우에는 Figs. 8(b)-(c)의 결과와 같이 Fig. 8(a)의 경우 보다도 용액의 점도가 약간 증가하였으며, spindle의 rpm이 증가함에 따라 점도가 약간 감소하는 약한 슈도플라스틱(pseudoplastic) 거동을 보였다. 반면에 Fig. 8(d)의 PETA와 APS가 같이 첨가된 경우에는 spindle의 회전속도 증가에 따라 점도가 크게 감소하는 강한 슈도플라스틱 거동을 보였으며 시료의 점도가 크게 높아지는 경향을 보였다. 이는 수분산 폴리우레탄 용액 자체의 점도는 높지 않지만 GPTMS 또는 APS와 같은 실란커플링제가 첨가 되게 되면 앞의 Fig. 6의 입도분석에서 나타난 것처럼 입자 크기가 커지므로 용액의 점도가 높아지게 된다고 판단된다.

3-5. 코팅 막의 내마모성

Fig. 9는 PETA, GPTMS, APS 등의 반응물 종류를 달리하여 제조된 silylated acrylic terminated waterborne polyurethane 용액을 기재인 PC 시트 위에 스핀 코팅하여 형성된 코팅 막을 Taber abraser를 사용해 70 rpm, 100회전의 조건에서 500 g의 내마모 휠로 마모한 후 얻어진 코팅 막의 내마모도를 haze meter를 이용하여 측정한 결과이다. 순수한 수분산 폴리우레탄으로 제조된 경우(SAU0)에는 코팅 막의 haze 값이 44.4%의 좋지 않은 수치를 보여 내마모도가

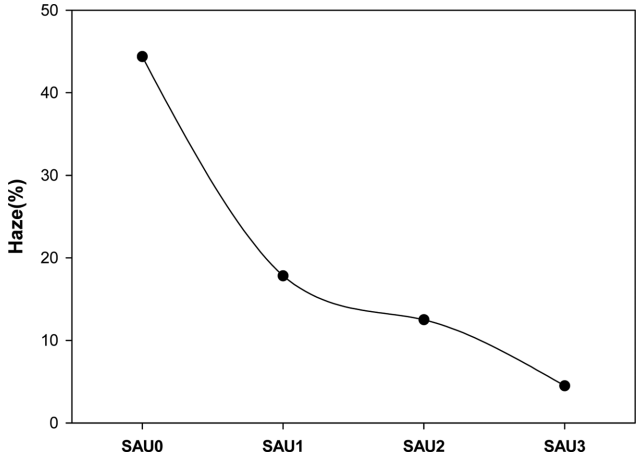

Fig. 9. Haze values of the coating films prepared with different reactants in Table 1 after Taber abrasion test with a load of 500 g.

Table 2. Pencil hardness and adhesion of coating films prepared with different reactants in Table 1

Sample code	Pencil Hardness	Adhesion
SAU0	3H	5B
SAU1	7H	5B
SAU2	8H	5B
SAU3	8H	5B

좋지 않음을 알 수 있었다. 또한 PETA만 첨가된 경우(SAU1)에는 17.8%의 수치를 보였으며, PETA와 GPTMS가 같이 첨가된 경우(SAU2)에는 12.5%의 haze 값을 보였다. 반면에 PETA와 APS가 같이 첨가된 경우(SAU3)에는 4.5%의 가장 좋은 내마모성을 보였다. 이는 prepolymer의 NCO기를 capping시킨 PETA의 아크릴기가 화학적 가교밀도를 증가시키며 또한 추가적으로 첨가된 GPTMS 또는 APS로 인해 형성된 실록산(Si-O-Si) 결합이 코팅 막의 내마모성을 더욱 증진시키기 때문이라고 판단된다.

3-6. 코팅 막의 연필경도와 부착력

PETA, GPTMS, APS 등의 반응물 종류를 달리하여 제조된 silylated acrylic terminated waterborne polyurethane 용액을 기재인 스테인레스 판 위에 스핀 코팅한 후 열경화시켜 코팅 도막을 형성하였다. SAU0-SAU3 시료들의 코팅 도막 상태는 깨끗하였으며 외관상 큰 차이점이 없었다. Table 2에 제시된 것처럼 코팅된 도막들의 연필경도는 PETA, GPTMS, APS가 첨가되면서 순수한 폴리우레탄의 3H에서 7H 또는 8H로 증가하였다. 이는 prepolymer의 측쇄에 capping된 PETA가 폴리우레탄 주수지의 가교밀도를 증가시키며 동시에 실란커플링제의 첨가에 의해 생성된 실라놀 그룹으로 인하여 코팅 도막의 기계적 물성이 향상되었다고 판단된다. 이 결과로부터 prepolymer에 PETA, GPTMS, APS를 첨가함에 의해 코팅 도막의 연필경도를 크게 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 한편 코팅 도막들의 부착력은 5B로 모두 우수한 결과를 나타내었다.

4. 결 론

IPDI, PCD와 DMPA를 출발물질로 하여 NCO terminated prepolymer를 제조한 후, 잔여 NCO기를 아크릴 단량체인 PETA로 capping시켜 생성된 acrylic terminated prepolymer를 실란커플링제인 GPTMS나 또는 APS와 추가적으로 반응시켜 silylated acrylic terminated waterborne polyurethane을 합성하였다. 이 과정 중 PETA, GPTMS, APS 등의 반응물 종류를 달리하여 제조된 silylated acrylic terminated waterborne polyurethane 용액의 평균 입경과 화학적 구조 및 코팅 도막의 물성 등에 대해 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) IPDI, PCD와 DMPA를 반응시켜 얻어진 NCO terminated prepolymer에 PETA와 APS를 첨가하여 얻어진 시료의 FT-IR spectra 결과에서 PETA와 APS가 첨가됨에 따라 NCO stretch 피크의 강도가 많이 줄어드는 것으로부터 prepolymer의 잔여 NCO 관능기가 PETA 또는 APS로 capping되었음을 알 수 있었다.

(2) 동적 빛 산란법에 의해 측정된 silylated acrylic terminated waterborne polyurethane 용액의 평균 입경은 순수한 수분산 폴리우레탄의 14.3 nm에서 PETA와 APS가 첨가됨에 따라 208.6 nm로 크게 증가하였다.

(3) Silylated acrylic terminated waterborne polyurethane을 스테인레스 판 위에 코팅하여 얻어진 도막들의 연필경도는 PETA, GPTMS, APS가 첨가되면서 순수한 폴리우레탄의 3H에서 7H 또는 8H로 증가하였다. 이는 prepolymer에 PETA, GPTMS, APS를 첨가함에 의해 도막의 연필경도를 크게 향상시킬 수 있음을 의미한다.

감 사

본 연구는 지식경제부의 산업원천기술개발 사업의 일환으로 연구되었습니다.

참고문헌

1. Mohanty, S. and Krishnamuri, N., "Synthesis and Characterization of Aqueous Cationomeric Polyurethanes and Their Use as Adhesives," *J. Appl. Polym. Sci*., **62**(12), 1993-2003(1996).
2. Yoo, J. S. and Chun, H. J., "Application of Polyurethane Adhesives," *Polym. Sci. Technol.*, **10**(5), 578-588(1999).
3. Coutinho, F. M., Delpech, M. C. and Alves, L. S., "Anionic Waterborne Polyurethane Dispersions Based on Hydroxyl-Terminated Polybutadiene and Poly(propylene glycol): Synthesis and Characterization," *J. Appl. Polym. Sci*., **80**(4), 566-572(2001).
4. Lee, Y. M., Lee, J. C. and Kim, B. K., "Effect of Soft Segment Length on the Properties of Polyurethane Anionomer Dispersion," *Polymer. Sci*., **35**(5), 1095-1099(1994).
5. Lee, Y. M., Kim, B. K., Shin, Y. J. and Cho, H. H., "The Effect of Structure in the Diisocyanate of the Properties of TDI-Based Aqueous Polyurethane Adhesive," *J. Korean Ind. Eng. Chem.,* **14**(3), 325-325(2003).
6. Yang, C. H., Liu, F. J., Liu, Y. P. and Liao, W. T., "Hybrids of Colloidal Silica and Waterborne Polyurethane," *J. Colloid Inter. Sci*., **302**(1), 123-132(2006).
7. 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).
8. Shin, Y. T., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Lee, G. B., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Preparation of Waterborne Polyurethane/Silica Nanocomposites Using Tetraethylorthosilicate,"

Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK), **48**(4), 428-433 (2010).
9. Shin, Y. T., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Lee, G. B., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Preparation and Properties of Aminosilane Terminated Waterborne Polyurethane," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **48**(4), 434-439(2010).
10. Hong, M. G., Shin, Y. T., Choi, J. J., Lee, W. K., Lee, G. B., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Preparation of Silylated Waterborne Polyurethane/Silica Nanocomposites Using Colloidal Silica," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **48**(5), 561-567(2010).
11. Tezuka, Y., Nobe, S. and Shiomi, T., "Synthesis and Surface Formation of Three- Component Copolymers Having Polystyrene-Block-Poly(dimethylsiloxane) Graft Segments," *Macromolecules*, **28**(24), 8251-8258(1995).
12. Sergeeva, L. M., Skiba, S. I. and Karabanova, L. V., "Filler Effect on Formation and Properties of Interpenetrating Polymer Networks Based on Polyurethane and Polyesteracrylate," *Polym. Int*., **39**(4), 317-325(1996).
13. Park, J. G., Kim, J. Y. and Suh, K. D., "Preparation of Toughened PMMA through PEG-Modified Urethane Acrylate/PMMA Core-Shell Composite Particles," *J. Appl. Polym. Sci*., **69**(11), 2291-2302(1998).
14. Shin, Y. T., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Effect of Addition of Pentaerythritol Triacrylate on the Properties of Waterborne Polyurethane," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **49**(4), in press (2011).
15. Hirose, M., Zhou, J. and Katsutishi, N., "The Structure and Properties of Acrylic-Polyurethane Hybrid Emulsions," *Prog. Org. Coat*., **38**(1), 27-34(2000).
16. Shin, Y. T., Hwang, J. H., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Lee, G. B., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Effect of Types of Silane Coupling Agents on the Properties of Waterborne Polyurethane," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **49**(3), 285-291(2011).
17. ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," *ASTM Int.*, 927-929(1997).