

알카리 금속염으로부터 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅용액 제조

홍민기 · 김병석 · 이용운 · 송기창[†]

건양대학교 화공생명학과
320-711 충남 논산시 내동 26
(2011년 11월 14일 접수, 2012년 1월 3일 채택)

Preparation of Waterborne Polyurethane Coating Solutions with Antistatic Property from Alkali Metal Salts

Min Gi Hong, Byung Suk Kim, Yong Woon Lee and Ki Chang Song[†]

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Konyang University, 26 Nae-dong, Nonsan-si, Chungnam 320-711, Korea
(Received 14 November 2011; accepted 3 January 2012)

요 약

Poly (carbonate diol)과 isophrone diisocyanate 그리고 dimethylol propionic acid로 부터 NCO/OH 몰 비를 0.8, 1.1, 1.3으로 각각 조절하여 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane dispersion, PUD)을 합성하였다. 이 용액에 알카리 금속염인 LiClO_4 , NaClO_4 , KClO_4 를 첨가하여 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 용액을 제조하였다. 이 과정에서 첨가되는 알카리 금속염의 첨가량과 종류가 코팅 도막의 표면저항에 미치는 영향을 살펴보았다. 알카리 금속염의 첨가량이 증가될수록 코팅 도막의 표면저항은 감소하였다. 그러나 PUD에 같은 양의 알카리 금속염이 첨가될 경우에는 $\text{LiClO}_4 > \text{NaClO}_4 > \text{KClO}_4$ 의 순서로 코팅 도막의 이온 전도도가 우수함을 알 수 있었다. 또한 PUD 내의 NCO/OH 몰 비가 증가함에 따라 코팅 도막의 표면저항이 증가하여 이온 전도도가 감소하였다.

Abstract – Waterborne polyurethane dispersions (PUD) were synthesized from poly (carbonate diol), isophrone diisocyanate and dimethylol propionic acid at different NCO/OH molar ratios. Subsequently, the PUD was mixed with different types of alkali metal salts (LiClO_4 , NaClO_4 , and KClO_4) to prepare antistatic waterborne polyurethane coating solutions. Effects of the types and amounts of alkali metal salts were investigated on the surface resistances of the resulting coating films. The surface resistances of coating films were decreased with increasing the amounts of alkali metal salts added in the PUD. The coating films prepared with the same amount of alkali metal salts showed increased ionic conductivity with the order of $\text{LiClO}_4 > \text{NaClO}_4 > \text{KClO}_4$. Also, the surface resistances of coating films were increased with increasing the molar ratios of NCO/OH in the PUD.

Key words: Waterborne Polyurethane, Antistatic Property, Surface Resistance, Alkali Metal Salts, Coating Solutions, Ionic Conductivity

1. 서 론

플라스틱은 가볍고 성형이 비교적 자유로우나 소수성이며 전기적으로 절연성에 가깝다. 따라서 플라스틱에 발생된 전기는 이동하기 어렵고 축적되어서 정전기를 띄게 되는데 이 정전기는 플라스틱 제품의 제조과정이나 사용 중에 여러 가지 장애를 일으킨다. 즉 가공 성형 중에 생산능률을 떨어뜨리며 성형품은 공기 중에서 먼지를 흡수하여 외관을 더럽히거나 정전기의 방전으로 계속기의 고장을 일으키고 통신기기에 잡음을 일으키며 비디오, 오디오 장비 등의 많은 문제를 야기시킨다[1]. 이와 같은 정전기를 완전히 제거하는 것은 매우 어려우나 어느 정도의 사용범위에서 장애가 덜 발생하기 위

해 대전방지제가 사용된다. 대전방지제는 사용법에 따라 외부용 대전방지제와 내부용 대전방지제로 분류된다. 외부용 대전방지제는 대전방지제를 플라스틱 표면에 얇게 도포함으로써 플라스틱 표면의 흡습성이나 이온성을 높여 전하의 누설이 쉽게 되도록 하여 대전방지 효과를 나타내는 것으로 대전방지 성능이 오래가지 못하는 단점이 있다. 내부용 대전방지제는 플라스틱을 성형하기 전에 대전방지제를 플라스틱 수지 내부에 첨가하여 사용되는데, 대전방지제가 플라스틱의 표면뿐만 아니라 내부에 존재하므로 세정과 마찰에 의해 표면의 대전방지제가 제거되어도 내부의 대전방지제가 표면으로 이동하여 효과를 복원시킴으로써 영구적인 효과를 얻을 수 있다는 장점이 있다[2,3].

고분자 소재 중 폴리우레탄(polyurethane, PU)은 2개 이상의 hydroxyl group (-OH)을 지닌 polyol과 diisocyanate group (-NCO)의

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

관능기간의 반응에 의해 생성된 우레탄 결합(-NHCOO-)의 구조를 반복적으로 갖는 고분자로 soft segment와 hard segment 함유량에 따라 다양한 물성제어가 가능하며 이에 따라서 도로, 고무, 피혁, 섬유 등의 접착제 및 유리나 금속 재료 등의 코팅제로 광범위한 방면에 널리 활용되고 있다[4-6]. 최근에는 VOC (volatile organic compound) 규제가 확대됨에 따라 BTX 등의 유기용제들의 사용을 제한하기 위해 PU 합성 중 carboxylate 혹은 sulfonate 형의 극성 이온기를 도입하여 ionomer 형으로 유도 후 소수성인 PU를 안정적으로 수분산 시키는 친환경적인 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane dispersion, PUD) 제조에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[7-8].

본 연구에서는 polyol인 polycarbonate diol, diisocyanate인 isophorone diisocyanate와 ionomer 형 제조를 위해 음이온기인 dimethylol propionic acid를 출발물질로 사용하여 음이온성 PUD를 합성하였다. 이 용액에 알칼리 금속염인 LiClO_4 , NaClO_4 , KClO_4 를 첨가하여 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅용액을 제조하였다. 이 과정에서 첨가 되는 알칼리 금속염의 첨가량 및 종류와 PUD 합성 중의 NCO/OH 비율이 polycarbonate(PC) 기재 위에 코팅되어진 코팅 도막의 표면저항 및 연필경도, 부착력과 같은 물성 변화에 미치는 영향을 살펴보았다.

2. 실험

2-1. 원료

본 연구에서는 polyol로서 polyester 계열인 polycarbonate diol

(PCD, Mw:1000, Asahi Kasei, Japan)과 diisocyanate로 지방족 계열인 isophorone diisocyanate (IPDI, 98%, Aldrich)를 사용하였다. 첨가되는 음이온기로서 dimethylol propionic acid (DMPA, 98%, Aldrich)와 촉매로는 dibutyltin dilaurate (DBTL, 95%, Aldrich)를 사용하였다. 또한 중화제로는 triethylamine (TEA, 99.5%, Aldrich)과 DMPA를 용해시키기 위한 용매로서 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, 99%, Aldrich)를 사용하였다. 제조된 PUD와 혼합할 알칼리 금속염으로는 주기율표 제1족의 알칼리 금속염인 lithium perchlorate trihydrate ($\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99.99%, Aldrich), sodium perchlorate hydrate ($\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 99.99%, Aldrich), potassium perchlorate (KClO_4 , 99.0%, Junsei)를 사용하였으며 코팅 도막의 경화속도 및 표면경도를 향상시키기 위한 첨가제로서 멜라민 계통의 경화제인 Cymel 327 (CYTEC industries INC, USA)를 사용하였다. 사용된 시약들은 정제 및 약품처리 과정 없이 그대로 사용하였으며, 본 연구에서 사용된 주요 실험 물질들의 구조식과 분자량을 Fig. 1로 나타내었다.

2-2. 실험방법

온도계, 응축기 및 교반기가 연결된 합성 반응조에 PCD, IPDI와 NMP에 용해된 DMPA를 첨가한 후 75 °C에서 500 rpm으로 1차 반응시켜 NCO terminated prepolymer를 제조하였다. 이후 DMPA의 첨가로 생성된 prepolymer 구조 내의 COOH 기를 TEA로 50 °C 조건에서 30 min 동안 중화시켜 물에 안정하게 분산시킬 수 있는 형태로 전환시켰다. 이후 증류수를 천천히 첨가하여 1,000 rpm으로

Material	Abbreviation	Structural formula	Chemical fomula	Molecular weight(g/mol)
Isophorone diisocyanate	IPDI		$\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	222.29g/mol
Polyhexamethylene Carbonate Diol	PCDL	$\text{HO}-\text{R}-\left[(\text{CH}_2)_6-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O} \right]_n-(\text{CH}_2)_6-\text{OH}$	—	1000g/mole
Dimethylol propionic acid	DMPA		$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_8$	134.13g/mole
1-Methyl-2-pyrrolidinone	NMP		$\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}$	99.13g/mol
Dibutyltin dilaurate	DBTL		$\text{C}_{32}\text{H}_{64}\text{O}_4\text{Sn}$	631.56g/mol
Triethylamine	TEA		$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$	101.19g/mol
Lithium perchlorate trihydrate	LiClO_4		$\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	160.44g/mol
Sodium perchlorate hydrate	NaClO_4		$\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	122.44g/mol
Potassium perchlorate	KClO_4		KClO_4	138.55g/mol

Fig. 1. Structures and molecular weights of chemicals used in this work.

Table 1. Recipe for the PUD prepared with different molar ratios of NCO/OH

NCO/OH molar ratio	Soft segment		hard segment		Catalyst		Neutralizer
	PCD mol		IPDI mol		DMPA mol	DBTL mol	
0.8			0.144				
1.1	0.104		0.198		0.076	0.000045	0.076
1.3			0.234				

20 min 동안 수분산 시커 waterborne polyurethane dispersion(PUD)을 제조하였다. 본 연구에 사용된 시료들의 화학적 조성을 Table 1로 나타내었으며, 제조 과정 중 NCO/OH 몰 비율을 각각 0.8, 1.1, 1.3 으로 조절하였고 이상의 합성공정을 Fig. 2로 나타내었다. 그 후 알카리 금속염인 LiClO_4 , NaClO_4 , KClO_4 와 멜라민계 가교제(Cymel 327)를 Table 2와 같이 각각 혼합하여 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅용액을 제조하였다. 제조된 코팅 용액들의 도막을 형성하기 위해 두께 2 mm의 polycarbonate (PC)기판 위에 바코팅(bar-coating)을 실시하여 9-18 μm 두께의 도막을 형성하고 건조오븐 내에서 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1 hr 동안 열 경화시켜 코팅 도막을 형성하였다.

2-3. 시료 분석

2-3-1. FT-IR

PUD의 구조분석을 위해 시료를 KBr 판에 얇게 도포한 후 FT-IR (FTIR-8400S, Shimadzu)을 사용하여 주요 관능기와 NCO 기의 반응 진행여부를 측정하였다.

2-3-2. 입도

제조된 PUD의 입도를 dynamic light scattering을 이용한 입도분석기(Nicomp, model 380, USA)를 사용하여 측정하였다.

2-3-3. 고형물 함유량

제조된 PUD 내의 고형물 함유량을 측정하기 위해 105 $^{\circ}\text{C}$ 에서 적외선 습윤계(FD-610, Kett, Japan) 분석을 실시하였다.

2-3-4. 투과율과 내마모도

가시광선 영역에서의 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 도막의 투과율 변화를 측정하기 위해 제조된 코팅 용액들을 테프론 시트 위에서 상온 건조시켜 투명한 막으로 제조한 뒤, UV-Visible Spectrometer (UV-2450, Shimadzu, Japan)를 사용하여 200-800 nm

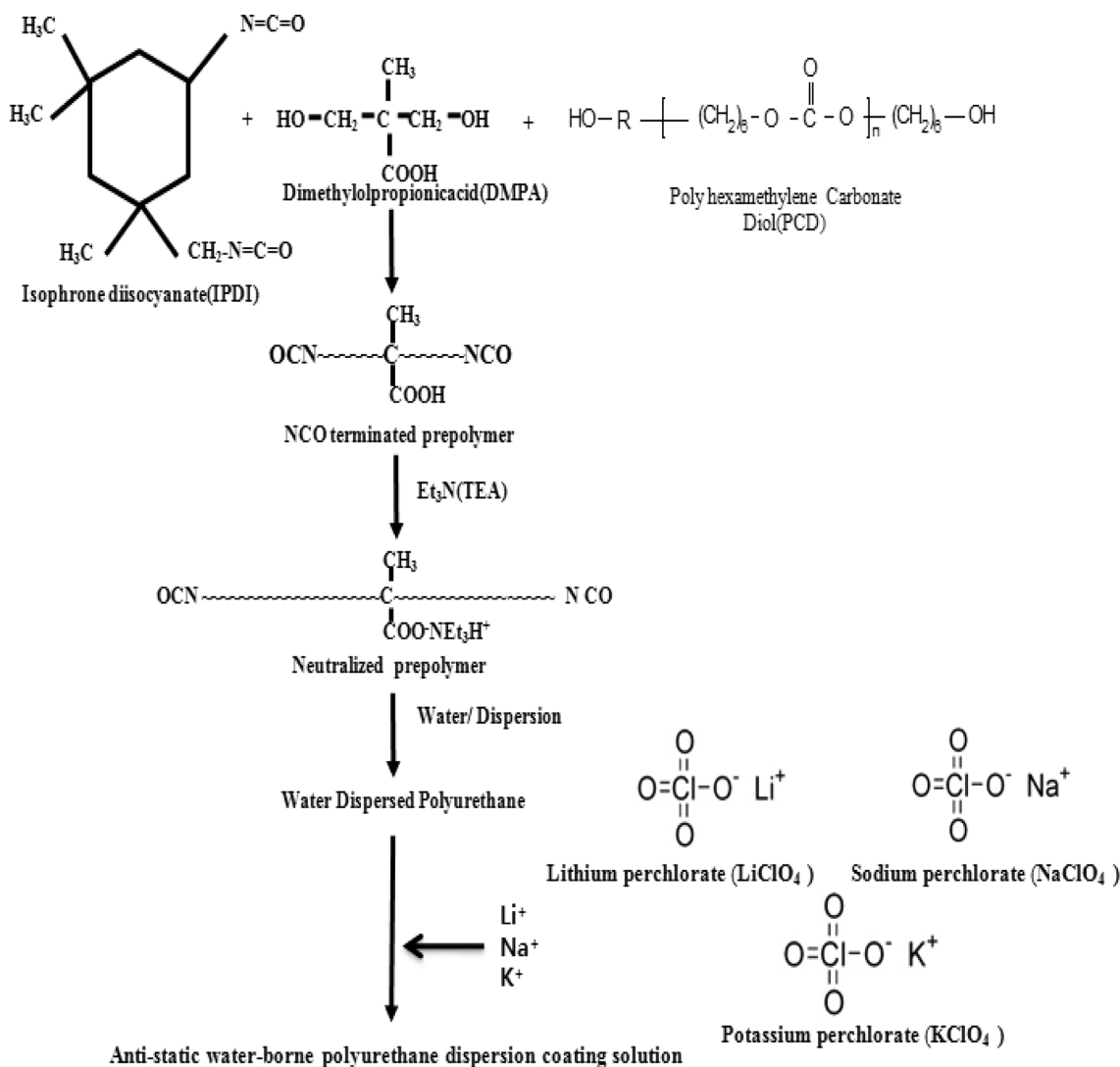
**Fig. 2. Overall reaction scheme to prepare antistatic waterborne polyurethane dispersion.**

Table 2. Properties of coating films from antistatic coating solutions prepared with different amounts of alkali metal salts

Sample code	NCO/OH molar ratio	PUD (g)	LiClO ₄ (g)	NaClO ₄ (g)	KClO ₄ (g)	Cymel 327 (g)	Thickness (μm)	Pencil hardness	Adhesion
PU08			0	0	0		11	2B	5B
PU08-L3			0.3	0	0		10	2B	5B
PU08-L5			0.5	0	0		9	2B	5B
PU08-L7			0.7	0	0		12	2B	5B
PU08-L9			0.9	0	0		10	3B	5B
PU08-N3			0	0.3	0		13	2B	5B
PU08-N5	0.8	10	0	0.5	0	1	12	2B	5B
PU08-N7			0	0.7	0		18	2B	5B
PU08-N9			0	0.9	0		11	3B	5B
PU08-K3			0	0	0.3		14	2B	5B
PU08-K5			0	0	0.5		13	2B	5B
PU08-K7			0	0	0.7		14	2B	5B
PU08-K9			0	0	0.9		12	3B	5B
PU11			0	0	0		10	2B	5B
PU11-L7	1.1	10	0.7	0	0	1	14	2B	5B
PU11-N7			0	0.7	0		14	2B	5B
PU11-K7			0	0	0.7		13	3B	5B
PU13			0	0	0		10	2B	5B
PU13-L7	1.3	10	0.7	0	0	1	12	2B	5B
PU13-N7			0	0.7	0		15	3B	5B
PU13-K7			0	0	0.7		13	3B	5B

의 파장 범위에서 투과율을 측정하였다. 또한 기재인 PC 시트 위에 코팅된 코팅 도막의 내마모도를 측정하기 위해 Taber abraser (QM600T, Qmesys, Korea)를 사용하여 500 g의 하중하에서 70 rpm의 속도로 100회 마모시킨 후 UV-Visible Spectrometer (UV-2450, Shimadzu, Japan)를 사용하여 600 nm의 파장에서 투과율을 측정하였다.

2-3-5. 연필경도

연필경도는 연필경도 측정기(CT-PC1, CORE TECH, Korea)에 연필경도 측정용 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 3359[9]에 근거하여 경화된 코팅 층에 cutter로 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 3M 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(3M Tape)를 부착한 후 급격히 잡아당겨 표면을 평가하였다. 남은 눈 수의 갯수가 100개면 5B, 95개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

2-3-7. 도막 두께

코팅 도막의 두께를 측정하기 위해 도막 두께 측정기(Model-S112, Mitutoyo, Japan)를 사용하여 코팅되기 전의 PC 기재의 두께를 기본으로 하여 경화된 도막의 두께를 측정하였다.

2-3-8. 표면저항

PC 기재 위에 코팅된 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅 도막의 표면저항을 측정하기 위해 항온, 항습이 유지된 조건에서 표면저항 측정기(SIMCO, ST-3, Japan)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 폴리우레탄 prepolymer의 구조분석

Fig. 3은 NCO/OH 몰 비를 1.3으로 고정한 조건에서 출발물질인 IPDI, PCD, DMPA를 혼합하여 폴리우레탄 prepolymer 합성 시 합성시간 변화에 따라 생성된 prepolymer의 FT-IR spectra 측정 결과이다. Figs. 3(a-c)는 폴리우레탄 prepolymer 합성 후 각각 0, 1, 2 hr 경

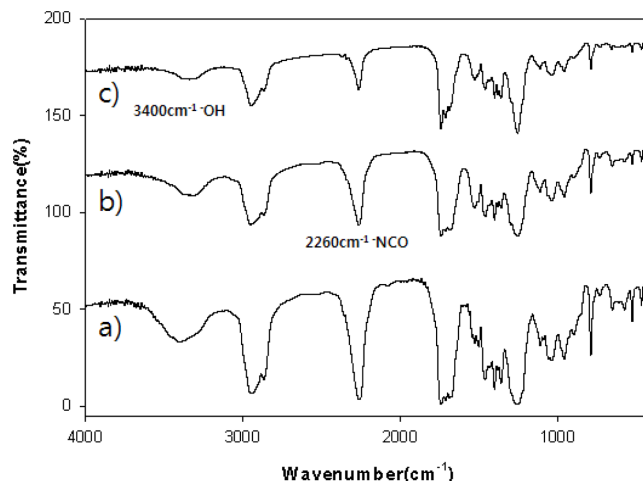


Fig. 3. FT-IR spectra of polyurethane prepolymers obtained after reacting with different times. a) 0 hr, b) 1 hr, c) 2 hr

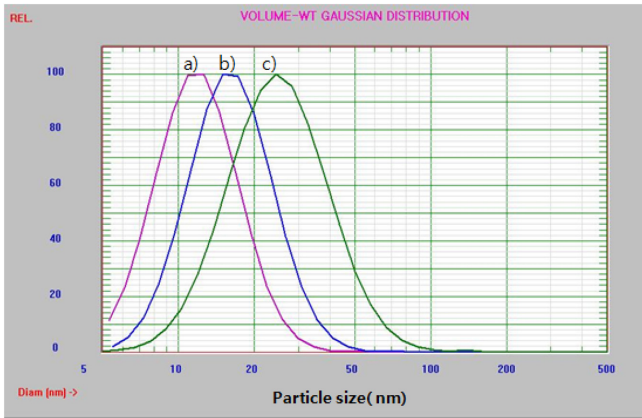


Fig. 4. Particle size distributions of PUD prepared with different molar ratios of NCO/OH. a) 0.8, b) 1.1, c) 1.3

과 후의 spectra 결과로 반응시간이 길어짐에 따라 $2,260\text{ cm}^{-1}$ 부근에서의 -NCO peak와 $3,400\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 -OH peak의 강도가 약해지는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 반응이 진행됨에 따라 첨가된 IPDI의 NCO 기와 PCD의 OH 기 사이에 우레탄 결합(-NHCOO-)이 형성되고있음을 의미한다[6,7,10].

3-2. 순수 PUD의 입도 및 고형분 함량

NCO/OH 몰 비를 변화시켜 제조된 순수 PUD의 평균 입도를 조사하기 위해 dynamic light scattering을 이용한 입도분석기를 사용하여 입도분석을 수행하였다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 NCO/OH 몰 비가 0.8, 1.1, 1.3일 때의 PUD의 평균 입경은 각각 12.6, 17.2, 27 nm로 NCO/OH 몰 비 증가에 따라 평균 입경이 증가하는 경향을 보였다. 이는 PUD 합성 시 NCO/OH 몰 비가 증가함에 따라 폴리우레탄 prepolymer 내의 미 반응된 -NCO 기의 양이 증가하게 된다. 따라서 수분산 과정 중에 아래 (1-2) 식에 의해 나타나는 것과 같이 prepolymer 내의 미 반응된 -NCO 기가 물과 접촉되면서 생성되는 urea 결합(-NHCONH-)이 많아지므로 PUD 입자가 성장하여 PUD의 평균 입경이 증가하기 때문이라고 판단된다.



Fig. 5는 NCO/OH 몰 비를 달리하여 제조된 PUD의 고형분 측정 결과이며 NCO/OH 몰 비가 0.8, 1.1, 1.3으로 제조된 PUD 용액은 고형분 함유량이 각각 28.5, 29.2, 29.4%를 보여 NCO/OH 몰 비가 증가할수록 PUD 용액의 고형분 함유량도 약간 증가하는 경향을 보였다.

3-3. 코팅 도막의 표면저항

PUD에 알카리 금속염을 첨가하여 얻은 전도성 용액을 두께 2 mm의 PC 기재 위에 바코팅(bar-coating) 한 후 120°C 에서 1 hr 동안 열 경화함에 의해 9-18 μm 두께의(Table 2 참조) 코팅 도막을 형성하였다. Fig. 6은 Table 2의 NCO/OH 몰 비 0.8의 조건으로 제조된 PUD에 다양한 종류의 알카리 금속염의 첨가량 변화에 따라 얻어진 코팅 도막의 표면저항 결과이다. LiClO_4 가 첨가된 용액으로 코팅 도막을 형성했을 시 금속염의 첨가량이 0.3 g에서 0.9 g으로 증가될수록 $5.01 \times 10^{10} \Omega/\text{cm}^2$ 에서 $3.16 \times 10^8 \Omega/\text{cm}^2$ 로 표면저항이 크

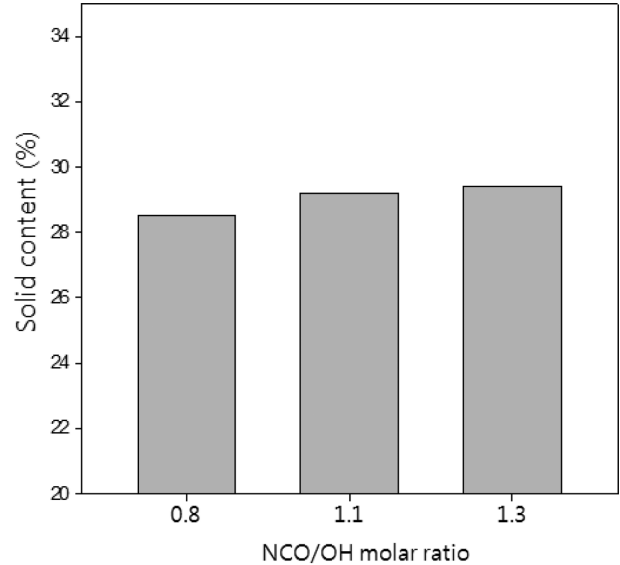


Fig. 5. Solid content of PUD prepared with different molar ratios of NCO/OH. a) 0.8, b) 1.1, c) 1.3

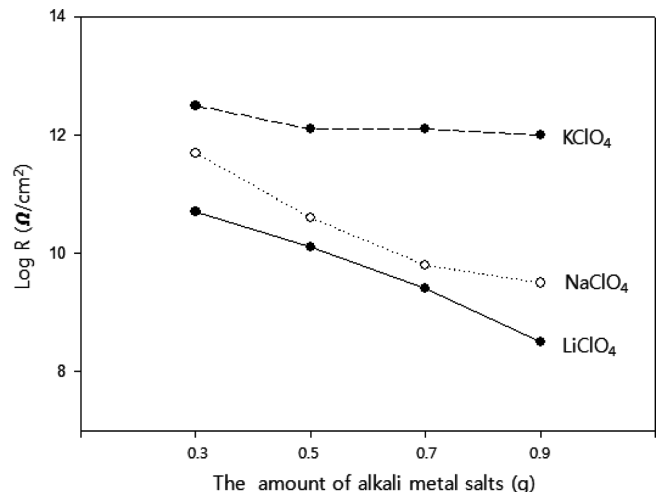


Fig. 6. Surface resistances of antistatic PUD prepared with different types of alkali metal salts.

게 감소하였다. 그러나 LiClO_4 첨가량이 0.9 g으로 가장 많았던 PU08-L9 시료(Table 2 참조)의 경우 표면저항이 $3.16 \times 10^8 \Omega/\text{cm}^2$ 로 가장 우수한 이온 전도도를 보였지만 전도성 코팅용액 제조 시 PUD 용액과 금속염 사이의 심한 응집현상을 보였다.

NaClO_4 와 KClO_4 가 첨가된 용액으로 제조된 코팅 도막들도 Fig. 6에서 알 수 있듯이 금속염 첨가량 증가에 따라 표면저항이 감소해 코팅 도막의 이온 전도도가 증가하는 경향을 보였다. 한편 같은 양의 금속염이 첨가될 경우에는 $\text{LiClO}_4 > \text{NaClO}_4 > \text{KClO}_4$ 의 순서로 코팅 도막의 이온 전도도가 우수함을 알 수 있었다. 이는 금속 이온의 반경이 작을수록 코팅 도막 내에서 금속염 이온의 이동이 자유로워지므로 코팅 도막의 이온 전도도가 증가한다고 판단되어진다. 한편 전도성 용액 제조 시 NaClO_4 와 KClO_4 를 첨가했을 경우 LiClO_4 에 비해 PUD 용액에 대한 용해도가 낮았으며 특히 KClO_4 가 첨가된 코팅 용액들의 경우, 제조 후 약 24 hr 후에 침전현상이 발생하였다.

Fig. 7은 PUD 합성 시 NCO/OH 몰 비를 각각 0.8, 1.1, 1.3으로

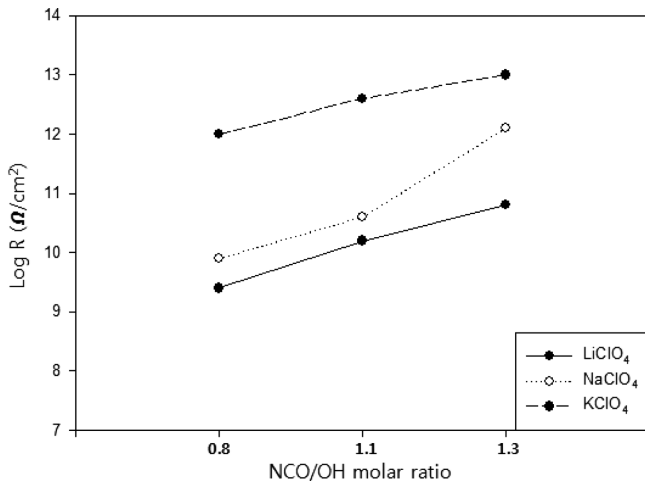


Fig. 7. Surface resistances of antistatic PUD prepared with different molar ratios of NCO/OH.

변화시켜 얻어진 PUD에 금속염의 첨가량을 0.7 g으로 고정하고 금속염의 종류를 LiClO₄, NaClO₄, KClO₄로 변화시켜 얻어진 코팅 도막의 표면저항 측정 결과이다. LiClO₄가 첨가된 도막은 $2.5 \times 10^9 \Omega/\text{cm}^2$ - $6.3 \times 10^{10} \Omega/\text{cm}^2$ 의 표면저항을 보여 다른 시료들에 비해 가장 우수한 이온 전도도를 보였으나 KClO₄가 첨가된 도막의 경우 $1.25 \times 10^{12} \Omega/\text{cm}^2$ - $1.00 \times 10^{13} \Omega/\text{cm}^2$ 의 표면저항을 보여 가장 좋지 못한 이온 전도도를 보여 Fig. 6의 결과와 일치하는 경향을 보였다.

모든 코팅 도막들은 Fig. 7에서 PUD 내의 NCO/OH 몰 비가 증가함에 따라 표면저항이 증가하여 이온 전도도가 좋지 못한 경향을 보였다. 이는 NCO/OH 몰 비가 커질수록 PUD 내의 OH 기의 수가 적어지므로 알칼리 금속염을 PUD 용액에 첨가하여 코팅 도막을 형성 시 금속 이온이 도막의 표면에서 자유로이 이동되지 못하기 때문으로 판단된다.

3-4. 코팅 도막의 연필 경도, 부착력, 투과율

Table 2은 여러 조건으로 제조된 코팅 도막의 연필경도, 부착력 및 코팅 두께를 나타낸 표이다. NCO/OH 몰 비가 다른 순수한 PUD로부터 제조된 도막들(PU08, PU11, PU13)과 적당량의 금속염이 첨가된 도막들은 2B의 비교적 우수한 연필경도를 나타냈으나 PU08-L9, PU08-N9, PU08-K9와 같이 비교적 과량의 알칼리 금속염이 첨가된 경우와 PU11-K7, PU13-N7, PU13-K7과 같이 PUD와 금속염의 혼합 시 응집현상을 보였던 용액들로부터 얻어진 도막들의 경우는 연필경도가 3B로 낮아지는 경향을 보였다. 그러나 측정된 도막들의 부착력은 모두 5B로 우수한 결과를 보였다. 또한 코팅 도막의 두께는 9-18 μm로 거의 비슷한 두께를 보였다.

Fig. 8은 UV-Visible Spectrometer를 사용해 200-800 nm의 파장에서 코팅 도막의 투과율을 측정한 결과이다. Table 2에서 NCO/OH 몰 비 0.8의 순수한 PUD (PU08)로 제조된 경우와 이 용액에 LiClO₄가 0.7 g 첨가된 경우(PU08-L7)의 코팅 도막의 투과율은 평균 90%로 높은 수치를 나타내었다. 그러나 순수한 PUD (PU08)에 NaClO₄와 KClO₄가 각각 0.7 g 씩 첨가된 경우(PU08-N7, PU08-K7)에는 코팅 도막의 투과율이 크게 감소하는 경향을 보였으며, 특히 KClO₄가 첨가된 경우에는 전체적으로 70% 이하의 낮은 투과율을 보였다. 이는 3-3절에서 언급한 바와 같이 순수한 PUD와 NaClO₄

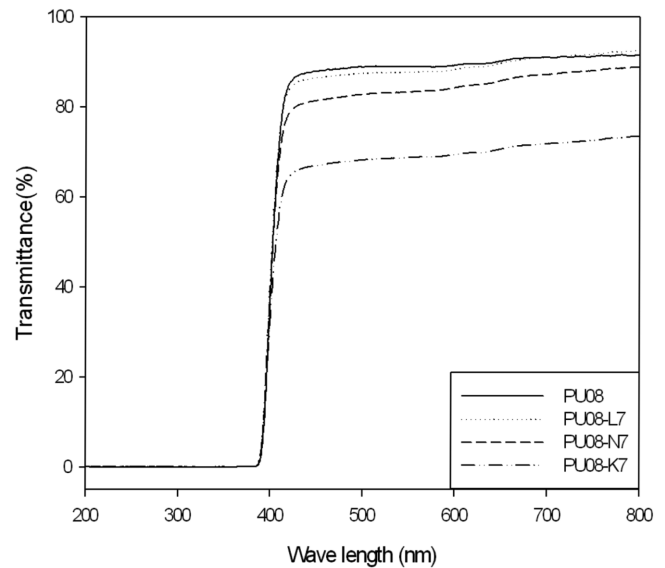


Fig. 8. UV-visible transmittances of antistatic PUD prepared with different types of alkali metal salts.

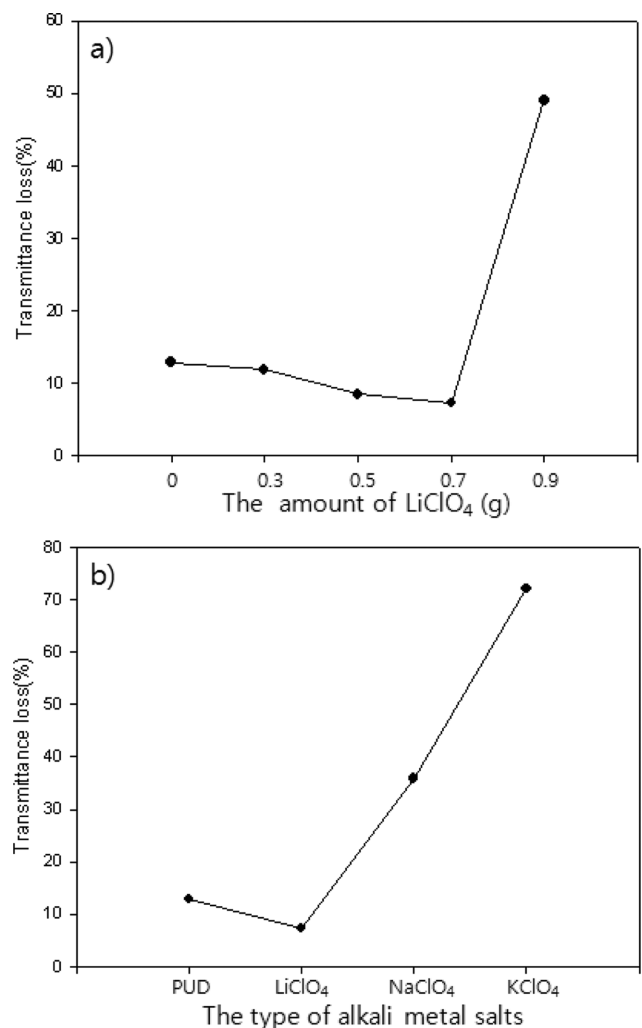


Fig. 9. Transmittance loss % of coating films after Taber abrasion test with a load of 500 g. a) Antistatic PUD prepared with different amounts of LiClO₄, b) antistatic PUD prepared with different types of alkali metal salts.

또는 KClO_4 와의 원활한 혼합이 이루어지지 않아 용액을 기재에 코팅 시 코팅 도막이 불균일하게 형성된 결과라 판단된다.

3-5. 내마모성

Fig. 9(a)는 Table 2에서 NCO/OH 몰 비 0.8의 조건으로 제조된 순수한 PUD에 LiClO_4 의 첨가량을 0.3-0.9 g으로 달리하여 제조된 전도성 코팅 도막의 내마모도를 측정된 결과이다. 이때 코팅 도막의 내마모도를 측정하기 위하여 70 rpm, 100회전의 조건에서 500 g 중량의 내마모 휠로 코팅 막을 마모시킨 후 마모 정도를 UV-Visible Spectrometer를 사용해 600 nm 파장에서의 코팅 도막의 투과율을 측정하여 결정하였다. 코팅 도막의 내마모도는 다음과 같이 투과율 손실 % (Transmittance Loss %)를 정의하여 결정하였으며, 투과율 손실 %가 클수록 도막의 내마모도가 좋지 못함을 의미한다[11].

$$\text{Transmittance Loss \%} = 100(B-A)/B$$

A=시료의 내마모도 측정 후의 600 nm 파장에서의 투과율(%)

B=시료의 내마모도 측정 전의 600 nm 파장에서의 투과율(%)

먼저 Fig. 9(a)에서 순수한 PUD로 제조된 경우에는 코팅 도막의 투과율 손실 %는 12%였으나, LiClO_4 의 첨가량이 0.3, 0.5, 0.7 g인 경우에는 각각 11, 8.5, 7.3%로 투과율 손실 %가 감소하면서 내마모성이 증가하는 경향을 보였다. 그러나 LiClO_4 가 0.9 g으로 과량으로 첨가된 경우에는 투과율 손실 %가 49%로 다른 시료들에 비해 높은 수치를 보였는데 이를 통해 과량의 리튬염의 첨가는 이온 전도도를 향상시키지만 코팅 도막의 내마모성에 좋지 않은 영향을 미침을 알 수 있었다.

한편 Fig. 9(b)는 Table 2에서 알카리 금속염의 양을 0.7 g으로 고정한 후 알카리 금속염의 종류를 변화시켜 제조된 코팅 도막의 내마모도를 나타낸 그림이다. 순수한 PUD 또는 PUD에 LiClO_4 가 첨가된 코팅 도막들은 각각 12, 7.3%의 투과율 손실 %를 보였으나, PUD에 NaClO_4 또는 KClO_4 가 첨가된 도막들은 각각 35.8%, 72%의 투과율 손실 %를 보여 순수한 PUD 또는 LiClO_4 가 첨가된 도막보다 좋지 못한 내마모도를 나타내었다. 이는 전술한 바와 같이 PUD와 NaClO_4 또는 KClO_4 와의 원활한 혼합이 이루어지지 않아 생성된 코팅용액 자체가 불균일했던 결과라 판단된다.

4. 결 론

Polycarbonate diol, isophorone diisocyanate와 dimethylol propionic acid를 출발물질로 하여 폴리우레탄 prepolymer를 제조한 후 triethylamine으로 중화 후 물에 분산하여 waterborne polyurethane dispersion (PUD)을 NCO/OH 몰 비 0.8, 1.1, 1.3의 조건으로 각각 합성하였다. 이 용액에 알카리 금속염인 LiClO_4 , NaClO_4 , KClO_4 를 혼합하여 대전방지용 수분산 폴리우레탄 코팅용액을 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) PUD 합성 시 NCO/OH 몰 비가 0.8, 1.1, 1.3일 때 PUD의 평균 입경은 각각 12.6, 17.2, 27 nm로 NCO/OH 몰 비 증가에 따라 평균 입경이 증가하는 경향을 보였다. 이는 PUD 합성 시 NCO/OH 비율이 증가함에 따라 폴리우레탄 prepolymer 내의 미 반응된 NCO

기의 양이 또한 증가되며, 이것이 수분산 과정 중에 물과 접촉되면서 생성되는 urea 결합(-NHCONH-)이 많아지므로 입자가 성장해 PUD의 평균 입경이 증가된다고 사료된다.

(2) PUD에 같은 양의 알카리 금속염이 첨가될 경우에는 $\text{LiClO}_4 > \text{NaClO}_4 > \text{KClO}_4$ 의 순서로 코팅 도막의 이온 전도도가 우수함을 알 수 있었다. 이는 금속이온의 반경이 작을수록 코팅 도막 내에서 금속이온의 이동이 자유로워지므로 코팅 도막의 이온 전도도가 증가된다고 판단되어진다. 한편 PUD에 LiClO_4 의 첨가량이 증가될수록 표면저항 수치가 낮아져 이온 전도도가 향상되었지만 LiClO_4 이 과량으로 첨가된 경우에는 연필경도와 내마모성 등의 기계적 물성이 저하되는 결과를 보였다.

(3) 코팅 도막들은 PUD 내의 NCO/OH 몰 비가 증가함에 따라 표면저항이 증가하여 이온 전도도가 좋지 못한 경향을 보였다. 이는 NCO/OH 비율이 커질수록 PUD 내의 OH 기의 수가 적어지므로 금속염을 PUD 용액에 첨가하여 코팅 도막을 형성 시 금속 이온이 도막의 표면에서 자유로이 이동되지 못하기 때문으로 판단된다.

(4) 순수한 PUD로 제조된 경우에는 코팅 도막의 투과율 손실 %는 12%였으나, LiClO_4 의 첨가량이 0.3, 0.5, 0.7 g인 경우에는 각각 11, 8.5, 7.3%로 투과율 손실 %가 감소하면서 내마모성이 증가하는 경향을 보였다. 그러나 LiClO_4 가 0.9 g으로 과량으로 첨가된 경우에는 투과율 손실 %가 49%로 다른 시료들에 비해 높은 수치를 보였는데 이를 통해 과량의 리튬염의 첨가는 이온 전도도를 향상시키지만 코팅 도막의 내마모성에 좋지 않은 영향을 미침을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 2011년도 중소기업청 산·학·연 공동기술개발 컨소시엄 사업 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Ha, J. W. and Whang, K. H., "Formation of a Thermally Curable Coating Composition with Antistatic Function," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**(1), 27-33(2001).
- Hwang, Y. H., Sung, K. C. and Park, H. S., "Antistatic Agents for Plastics," *J. Korean Oil Chemists' Soc.*, **19**(1), 1-9(2002).
- Lee, J. K., Choi, H. O., Kim, E. B., Kim, S. Y. and Ju, C. D., "Surface Resistance and Tensile Strength of Polyester Resin by Antistatic Agents," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONG-HAK)*, **48**(5), 638-642 (2010).
- 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," *ibid.*, **48**(4), 434-439(2010).
- 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," *ibid.*, **48**(5), 561-567(2010).
- 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,"

- ibid.*, **49**(4), 411-416(2011).
7. Shin, Y. T., Hong, M. G., Kim, B. S., Lee, W. K., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Effect of Types of Acrylate Monomers on the Properties of Waterborne Polyurethane Dispersion," *ibid.*, **49**(5), 548-553(2011).
 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," *ibid.*, **48**(4), 428-433(2010).
 9. ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," ASTM International, 927-929(1997).
 10. 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).
 11. Hwang, J. H. and Song, K. C., "Preparation of UV-Curable Organic-Inorganic Hybrid Hard Coatings Using Alumina Sols and Acrylate Monomers," *ibid.*, **49**(3), 277-284(2011).