

## Aminopropyl Triethoxysilane과 아크릴 단량체를 이용한 Silylated Acrylic Polyurethane Dispersion의 제조

김병석 · 윤동구 · 유병원\*\* · 이명구\*\*\* · 변태강\* · 송기창†

건양대학교 화공생명학과  
320-711 충남 논산시 내동 26  
\*건양대학교 식품생명공학과  
320-711 충남 논산시 내동 26  
\*\*한진화학주식회사 기술연구소  
437-801 경기도 의왕시 고천동 333  
\*\*\*케이엘텍  
경기도 화성시 봉담읍 유리 68  
(2012년 4월 16일 접수, 2012년 5월 24일 채택)

## Preparation of Silylated Acrylic Polyurethane Dispersion Using Aminopropyl Triethoxysilane and Acrylate Monomers

Byung Suk Kim, Dong Gu Yun, Byung Won Yoo\*\*, Myung Goo Lee\*\*\*, Tae Gang Byun\* and Ki Chang Song†

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

\*Department of Food Science and Biotechnology, 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

\*\*\*K.L.Tech Co., LTD, 68, Yu-ri, Bongdam-eup, Hwaseong-si, Gyeonggi 445-872, Korea

(Received 16 April 2012; accepted 24 May 2012)

### 요 약

Isophorone diisocyanate, polycarbonate diol, dimethylol propionic acid를 출발물질로 하여 제조된 폴리우레탄 prepolymer의 미반응 NCO 기를 실란커플링제인 aminopropyl triethoxysilane (APS)로 capping시켜 수분산 폴리우레탄 (waterborne polyurethane dispersion, PUD)을 합성하였다. 그 후 이 PUD에 아크릴 단량체인 2-hydroxyethyl methacrylate와 methyl methacrylate의 혼합물을 첨가하고 중합시켜 silylated acrylic polyurethane dispersion을 제조하였다. 동적 빛 산란법에 의해 측정된 silylated acrylic polyurethane dispersion의 평균 직경은 APS 첨가량이 증가됨에 따라 39.0 nm에서 399.8 nm로 크게 증가하였다. 또한 코팅 도막의 연필경도는 APS의 첨가량이 증가되면서 B에서 F로 향상되었다.

**Abstract** – Waterborne polyurethane dispersion (PUD) was synthesized by capping the NCO groups of polyurethane prepolymers, prepared from isophorone diisocyanate, polycarbonate diol and dimethylol propionic acid, with aminopropyl triethoxysilane (APS). Subsequently, silylated acrylic polyurethane dispersion was synthesized by reacting the PUD with the mixture of acrylate monomers, 2-hydroxyethyl methacrylate and methyl methacrylate. The average particle size of silylated acrylic polyurethane dispersion, measured by the dynamic light scattering method, was increased from 39.0 nm to 399.8 nm by increasing the addition amounts of APS. Also, the pencil hardness of coating films of silylated acrylic polyurethane dispersion was enhanced from B grade to F grade with increasing APS content.

**Key words:** Pencil Hardness, 2-Hydroxyethyl Methacrylate, Methyl Methacrylate, Aminopropyl Triethoxysilane, Silylated Acrylic Polyurethane Dispersion, Coating Films

### 1. 서 론

폴리우레탄(polyurethane, PU)은 화학적으로 활성 수산화기(OH)를 갖고 있는 폴리올과 이소시아네이트기(NCO)를 갖고 있는 디이소시아네이트의 부가반응에 의하여 형성된 우레탄 결합(NHCOO)이

연쇄적으로 연결된 고분자 화합물이다. 이러한 PU는 폴리올과 디이소시아네이트의 배합을 조절하여 다양한 물성을 구현할 수 있으며, 접착제, 도료, 섬유 합성피혁 등의 다양한 분야에 광범위하게 응용이 가능하다[1]. 디이소시아네이트는 크게 방향족과 지방족으로 나뉘며 지방족은 지방족보다 반응이 빠르며 가격이 저렴하고, 지방족은 다소 고가이나 빛 안정성과 내용매성이 우수하다고 알려져 있다[2].

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

최근에는 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOC)을 용제로 사용하는 용제형 폴리우레탄의 인체 유독성 및 환경적 문제로 인해 물을 용제로 사용하는 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane dispersion, PUD)이 각광을 받고 있다[3,4]. PUD의 제조 방식에는 계면활성제를 물 내에 첨가해 수지의 분산을 용이하게 하는 방식과 계면활성제를 사용하지 않고 수지 내에 친수성 관능기를 도입하는 두 가지 방식이 있다. 후자의 방식은 전자에 비해 제조 공정 시간이 많이 소요되지만 기계적 강도 등의 물성이 증진되기 때문에 많이 선호되어진다[3,4]. 한편 PUD는 환경친화적인 공정이지만 용제형 폴리우레탄보다 내수성, 내약품성 및 기계적 물성이 저하되는 경향을 보이므로 이를 개선하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[1,5].

Shin 등[1]은 isophorone diisocyanate (IPDI), polycarbonate diol (PCD), dimethylol propionic acid (DMPA)를 출발물질로 하여 NCO terminated prepolymer를 제조한 후, 이 prepolymer에 실란커플링제인 aminopropyl triethoxysilane (APS)을 첨가하여 주쇄 말단기의 잔여 NCO 기를 capping시킨 후 수분산 및 사슬연장 과정을 거쳐 silylated polyurethane dispersion을 합성하였다. 이때 제조된 용액의 평균입경은 APS의 첨가량이 증가하면서 증가하며, 이 용액으로부터 얻어진 코팅 도막의 연필경도 및 열적 안정성은 순수한 PUD보다 우수하다고 보고하였다. 또한 Kim 등[5]은 IPDI, PCD, DMPA를 출발물질로 하여 PUD를 합성한 후 이 PUD에 다양한 종류의 아크릴 단량체인 HEMA (2-hydroxyethyl methacrylate):MMA (methyl methacrylate), HEMA:BA (butylacrylate), HEMA:BMA (butyl methacrylate), HEMA:HEA (2-hydroxyethyl acrylate), HEMA:PETA (pentaerythritol triacrylate)의 혼합물을 첨가하여 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액을 제조하였다. 또한 아크릴 단량체의 종류가 수분산 폴리우레탄-아크릴 혼성 용액의 내약품성과 내마모성에 미치는 영향을 조사하였다. 실험 결과 내약품성은 HEMA와 MMA를 중합한 것이 가장 우수했으며, 내마모성은 HEMA와 PETA를 중합한 것이 가장 우수한 결과를 나타내었다고 보고하였다.

본 연구에서는 위의 Shin 등과 Kim 등의 연구에서 코팅 물성의 향상을 보인 실란커플링제인 APS와 아크릴 단량체인 HEMA/MMA를 PUD 합성 중에 첨가하여 PUD의 물성 향상을 시도하였다. 즉, IPDI, PCD와 DMPA를 출발물질로 사용하여 NCO terminated prepolymer를 제조한 후, 이 prepolymer에 APS를 첨가하여 주쇄 말단기의 잔여 NCO 기를 capping시키고 수분산 및 사슬연장 시켜 PUD를 합성하였다. 합성된 PUD에 아크릴 단량체인 HEMA와 MMA를 첨가하고 중합을 수행하여 silylated acrylic polyurethane dispersion을 합성하였다. 이때 silylated acrylic polyurethane dispersion으로부터 제조된 코팅 도막의 연필경도, 부착력, 내마모성 및 내약품성 등의 물성에 미치는 APS 첨가량 변화의 영향을 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. 또한 주쇄 중에 친수성기를 도입하기 위해 dimethylol propionic acid (DMPA, 98%, Aldrich)를 사용하였으며, DMPA의 용매로서 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, 99%,

Aldrich)을 사용하였다. 실란커플링제로는 aminopropyl triethoxysilane (APS, 98.5%, Aldrich), 촉매로서는 dibutyltin dilaurate (DBTL, 95%, Aldrich), 중화제로는 triethylamine (TEA, 99.5%, Aldrich), 사슬연장제로서 1,4-butanediol (1,4-BD, 99%, Aldrich)을 각각 사용하였다. 한편 폴리우레탄-아크릴 혼성 에멀전의 합성을 위한 아크릴 단량체로는 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA, 97%, Aldrich)와 methyl methacrylate (MMA, 97%, Aldrich)를 사용하였다. 또한 개시제로는 potassium persulfate (KPS, 97%, Aldrich)를 사용하였고 물은 모든 실험 단계에서 초순수(2차 증류수)를 사용하였다. PCD는 30 °C 건조기에 보관 후 사용하였으며, 나머지 시약은 정제 및 약품 처리과정없이 그대로 사용하였다. 또한 경화 시간 단축과 물성 향상 목적으로 멜라민 경화제인 Cymel 327 (CYTEC, USA)를 사용하였다.

### 2-2. 합성방법

Fig. 1로 나타난 것과 같이 온도계, 냉각기, 온도 조절기와 교반기가 연결된 500 mL 4-neck 둥근 플라스크에서 PCD, IPDI와 DMPA를 출발물질로 사용하여 PUD를 합성하였다. 먼저 친수성 그룹을 가진 DMPA를 NMP에 용해시켜 PCD, IPDI, DBTL과 같이 75 °C에서 3 hr 동안 교반하면서 중합하여 NCO terminated prepolymer를 제조하였다. Prepolymer 합성이 끝난 후, 온도를 75 °C로 유지하면서 실란커플링제인 APS를 prepolymer에 투입하여 2 hr 동안 반응하여 잔여 NCO 기를 capping시켰으며, 남은 NCO 기에 사슬연장제인 1,4-BD를 반응시켜 사슬연장시켰다. 그 후 온도를 50 °C로 낮춘 상태에서 중화제인 TEA를 투입하여 1 hr 동안 반응시킴에 의해 DMPA의 COOH 그룹을 중화시켰다. 이 용액에 증류수를 서서히 투입하고 1,000 rpm으로 교반하면서 수분산 공정을 수행하여 silylated polyurethane dispersion을 합성하였다.

최종의 silylated acrylic polyurethane dispersion을 합성하기 위하여 위에서 합성한 silylated polyurethane dispersion에 HEMA 0.03384 mol과 MMA 0.03384 mol을 혼합한 아크릴 용액을 투입하였다. 아크릴 단량체의 폴리우레탄과의 공중합을 위해 반응기의 온도를 80 °C로 승온시키고 수용성 개시제인 KPS 일정량(아크릴 단량체 첨

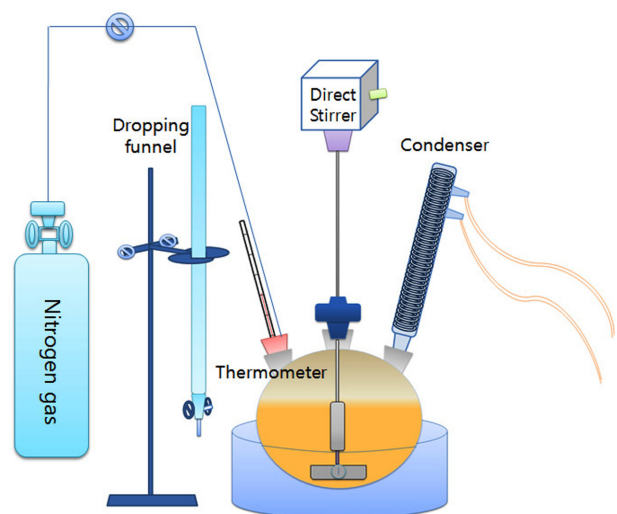


Fig. 1. Apparatus for the synthesis of silylated acrylic polyurethane dispersions.

Table 1. Recipe for the preparation of silylated acrylic polyurethane dispersions

Sample code	Feed										
	Soft segment					Hard segment			Catalyst		Neutralizer
	PCD mol	IPDI mol	DMPA mol	HEMA mol	MMA mol	APS mol	KPS mol	1,4-BD mol	DBTL mol	TEA mol	DDI Water g
SA0	0.0255	0.0585	0.0195	0.03384	0.03384	0	0.5	0.0135	0.000045	0.0195	90
SA1	0.0255	0.0585	0.0195	0.03384	0.03384	0.00386	0.5	0.01157	0.000045	0.0195	90
SA2	0.0255	0.0585	0.0195	0.03384	0.03384	0.00772	0.5	0.00964	0.000045	0.0195	90
SA3	0.0255	0.0585	0.0195	0.03384	0.03384	0.01159	0.5	0.007705	0.000045	0.0195	90
SA4	0.0255	0.0585	0.0195	0.03384	0.03384	0.01544	0.5	0.00578	0.000045	0.0195	90
SA5	0.0255	0.0585	0.0195	0.03384	0.03384	0.0193	0.5	0.00385	0.000045	0.0195	90
SA6	0.0255	0.0585	0.0195	0.03384	0.03384	0.02316	0.5	0.00192	0.000045	0.0195	90

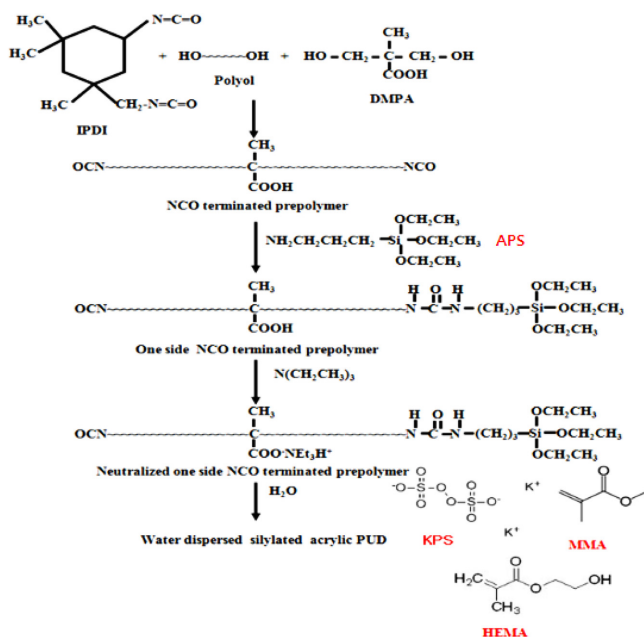


Fig. 2. Overall reaction scheme to prepare silylated acrylic polyurethane dispersions.

가량의 2 wt%)을 소량의 물에 용해시킨 후 3 hr 동안 서서히 반응기 안에 적하시키며 교반하여 최종의 silylated acrylic polyurethane dispersion을 합성하였다. 이 과정 중 사용된 조성물의 첨가량 및 조성을 Table 1로 나타내었으며, silylated acrylic polyurethane dispersion의 합성 과정을 Fig. 2로 나타내었다. 제조된 silylated acrylic polyurethane dispersion에 멜라민 가교제인 Cymel 327 적당량을 첨가한 후 이 용액을 애플리케이션어(applicator, 코팅 두께 30  $\mu\text{m}$ )를 사용해 유리 기판 위에 코팅한 후 건조기에서 150  $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 min 동안 열 경화시켜 코팅 도막을 형성하였다.

## 2-3. 분석 방법

### 2-3-1. 구조 분석

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

### 2-3-2. 연필 경도

측정 방법은 연필경도 측정기(CORE TECH., Korea)에 연필경도 측정용 연필을 45 $^{\circ}$  각도로 끼우고, 하중(1 kg)을 가하여 5~8회 정도 밀어 긁힘 정도를 확인하면서 측정하였다. 연필은 Mitsubishi 연필을 사용하였는데, H-9H, F, HB, B-6B 등의 강도를 나타내는 연필을 사용하였다.

### 2-3-3. 접착력

ASTM D 3359[6]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 $\times$ 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.

### 2-3-4. 투과율

기재인 유리 기판 위에 코팅 된 도막의 투과도를 측정하기 위하여 UV-Visible spectrometer (UV-2450, Shimadzu)를 사용하여 200~800 nm 파장 범위에서 측정하였다.

### 2-3-5. 내마모성

기재인 두께 2 mm의 PC 시트(Shinwha Bending, Korea) 위에 코팅된 도막의 내마모성을 측정하기 위하여 Taber abraser (QM600T, Qmesys, Korea)를 사용하여 500 g의 하중 하에서 70 rpm의 속도로 100회 마모시킨 후 UV-Visible spectrometer (UV-2450, Shimadzu)를 사용하여 600 nm의 파장에서 투과율 손실을 측정하여 코팅 도막의 내마모성을 비교 관찰하였다.

### 2-3-6. 내약품성

코팅된 도막의 내약품성을 측정하기 위하여 Rubbing Tester (SPG Korea)를 사용하여 회전 속도 40 rpm 조건에서 1 kg 하중 하에서 측정하였다. Rubbing 용 지우개는 공업용 고무지우개(Munbangsawoo, Korea)를 사용하였으며, 메탄올과 에탄올을 코팅 도막에 도포한 후 코팅 도막이 벗겨질 때까지의 고무지우개의 왕복횟수를 측정함에 의해 코팅 도막의 내약품성을 측정하였다.

### 2-3-7. 점도

제조된 용액의 점도는 회전 점도측정기(LVDV-11+P, BROOKFIELD, USA)를 사용하여 측정하였다. 이때 spindle은 62를 사용하였으며 6, 12, 30, 60 rpm의 조건에서 점도를 측정하였다.

### 2-3-8. 고형물 함유량

고형분 측정은 알루미늄 호일판 위에 시료 3 g을 투입하여 120  $^{\circ}\text{C}$ 의 건조기에서 1 hr 동안 건조시켜 용매를 증발시킴에 의해 고형분

함량(%)을 측정하였다.

### 2-3-9. 미세구조

코팅 막의 표면 미세구조를 측정하기 위하여 PC 기재 위에 코팅된 막의 표면 형상과 코팅 막의 단면을 field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM, JSM-6335F, JEOL)를 사용하여 관찰하였다. 이 때 가속전압은 10 kV이었으며 코팅된 막 표면은 3,000 배로 확대하여 미세구조를 관찰하였다.

### 2-3-10. 입도 분석

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

## 3. 결과 및 토론

### 3-1. 화학적 구조 분석

Fig. 3은 Fig. 2의 silylated acrylic polyurethane dispersion의 합

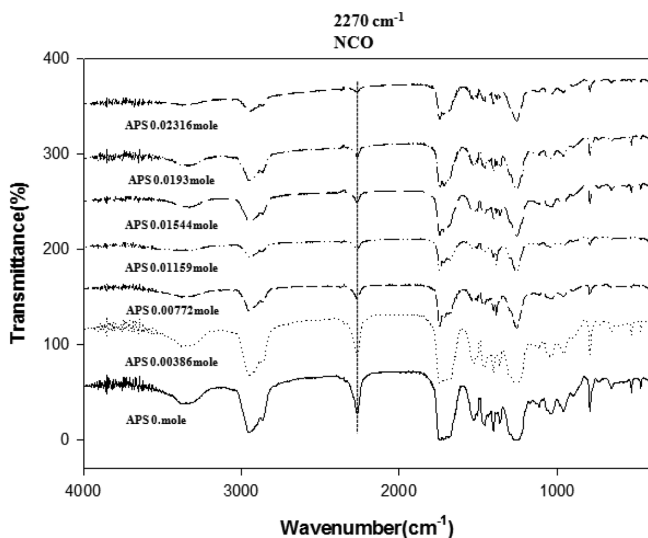


Fig. 3. FT-IR spectra of silane terminated prepolymers prepared with different amounts of APS.

성 공정에서 출발 물질인 IPDI, PCD, DMPA를 첨가하여 3 hr 동안 반응시켜 NCO terminated prepolymer를 합성한 후 Table 1과 같이 APS의 첨가량을 변화시켜 각각 2 hr 동안 반응시켜 합성된 silane terminated prepolymer의 FT-IR spectra 측정 결과이다. 이 그림에서 APS가 첨가되지 않은 APS 0 mole인 경우에는 2,270  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 NCO 관능기가 많이 존재함을 알 수 있었다. 그러나 APS의 첨가량이 증가함에 따라 NCO stretch 피크의 강도가 약해지는 것으로부터 prepolymer의 측쇄가 APS로 더 많이 capping 됨을 알 수 있었다.

### 3-2. 입도분석

Fig. 4는 Table 1과 같이 APS의 첨가량을 변화시켜 얻어진 silylated acrylic polyurethane dispersion의 입도를 나타낸 그림이다. APS가 전혀 첨가되지 않은 경우(SA-0)에는 39.0 nm의 평균 입경을 보였으나, APS의 첨가량이 0.00386, 0.00772, 0.01159, 0.01544, 0.0193, 0.02316 mole로 증가함에 따라 각각 69.0, 74.5, 120.0, 126.0, 351.3, 399.8 nm로 평균 입경이 증가함을 알 수 있었다. 이 결과는 Shin 등[1]의 연구와 같은 결과로서 NCO terminated prepolymer에 APS를 첨가하게 되면 prepolymer의 말단기가 APS로 capping되어 에톡시(ethoxy) 그룹으로 존재하게 된다. 그 후 수분산 단계에서 에톡시 그룹이 물과의 가수분해 반응을 통해 실라놀(silanol) 그룹으로 변화하게 되며, 이 때 APS 첨가량 증가에 따라 폴리우레탄 주사슬에 형성된 실라놀 그룹의 갯수가 증가하므로 평균 입경이 커지게 된다고 판단된다.

### 3-3. 점도 거동과 고형분 함량

Fig. 5는 Table 1의 APS의 첨가량이 변화되어 얻어진 silylated acrylic polyurethane dispersion의 spindle 회전속도(rpm) 변화에 따른 점도 거동을 나타낸 그림이다. 점도 측정은 BROOKFIELD 점도계를 사용하였으며, 점도 측정에 사용된 spindle은 #62를 사용하여 20 °C의 정온 하에서 용액의 점도를 측정하였다. 그 결과 APS 첨가량이 증가함에 따라 용액의 점도는 증가하였는데, 이는 Fig. 4의 입도분석에서 나타난 바와 같이 용액 내의 입자 크기가 커지므로 용액의 점도가 높아진다고 판단된다. 한편 APS가 첨가되지 않았거나(SA-

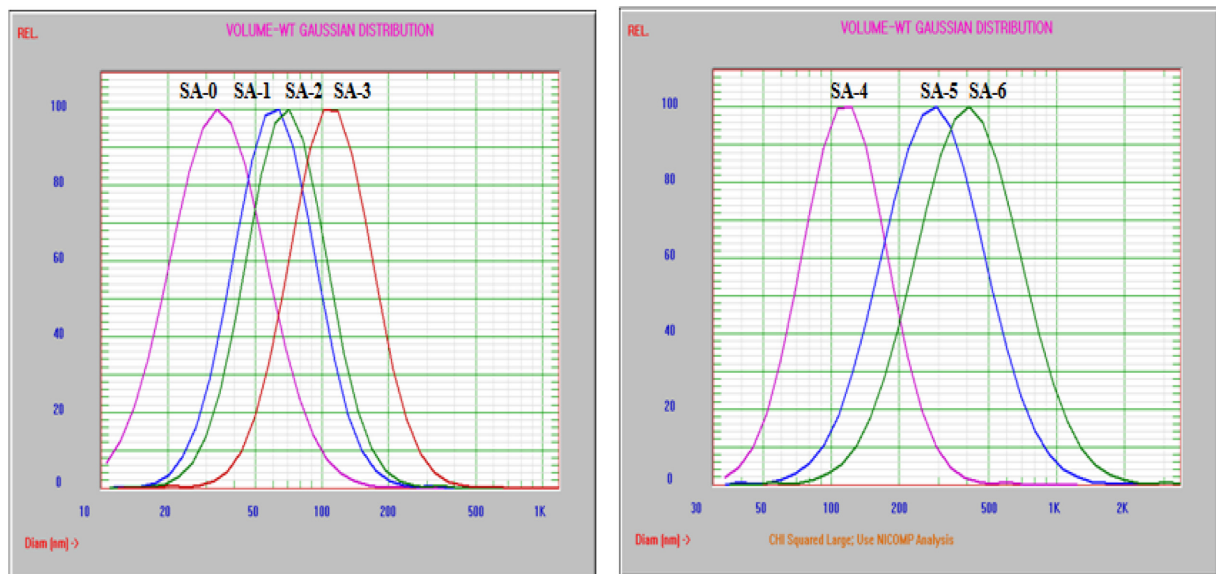


Fig. 4. Particle size distributions of silylated acrylic polyurethane dispersions prepared with different amounts of APS.



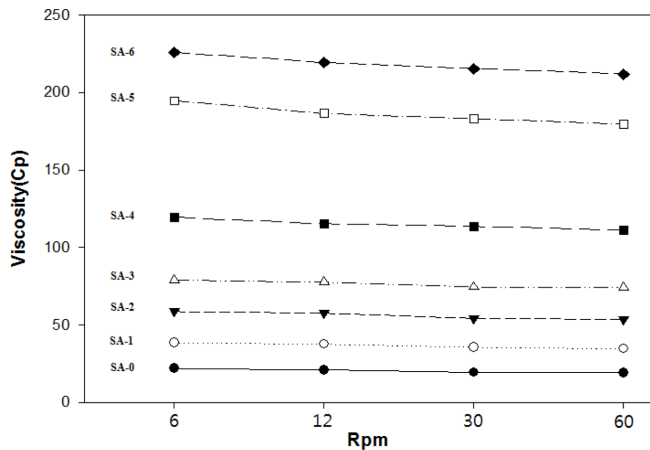


Fig. 5. Viscosity variation as a function of spindle rpm in the silylated acrylic polyurethane dispersions prepared with different amounts of APS.

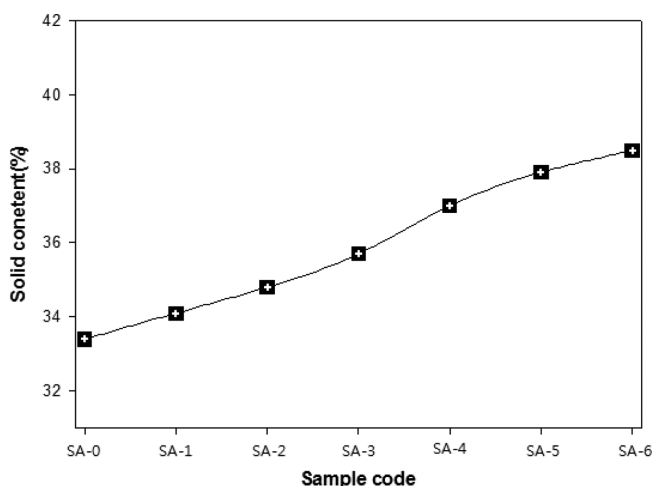


Fig. 6. Solid content of silylated acrylic polyurethane dispersions with different amounts of APS.

0) 적게 첨가된(SA-1, SA-2, SA-3, SA-4) 용액들의 점도는 spindle의 rpm이 증가함에 따라 점도가 일정한 뉴토니안(newtonian) 거동을 보였으나, APS 첨가량이 비교적 많은 SA-5, SA-6 용액은 spindle의 rpm이 증가함에 따라 점도가 약간 감소하는 약한 슈도플라스틱(pseudoplastic) 거동을 보였다.

Fig. 6은 APS의 첨가량 증가에 따른 silylated acrylic polyurethane dispersion의 고형분 함량 변화를 나타낸 그림이다. 고형분 함량은 APS 첨가량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보여 APS가 전혀 첨가되지 않은 경우(SA-0)에는 33.4%를 보였으나 APS가 0.02316 mole 첨가된 경우(SA-6)에는 38.3%로 크게 증가하였다.

### 3-4. 코팅 도막의 투과율, 내마모성, 표면상태

Fig. 7은 APS의 첨가량을 변화시켜 제조된 용액을 기재인 유리 기판 위에 코팅하여 형성된 도막을 UV-Visible spectrometer를 사용하여 200~800 nm 파장 범위에서 투과율을 측정된 결과이다. 코팅 도막의 투과율은 APS의 첨가량에 상관없이 200~800 nm 파장 범위에서 평균 90%의 거의 일정한 결과를 보였다.

Fig. 8은 APS의 첨가량을 변화시켜 제조된 silylated acrylic polyurethane

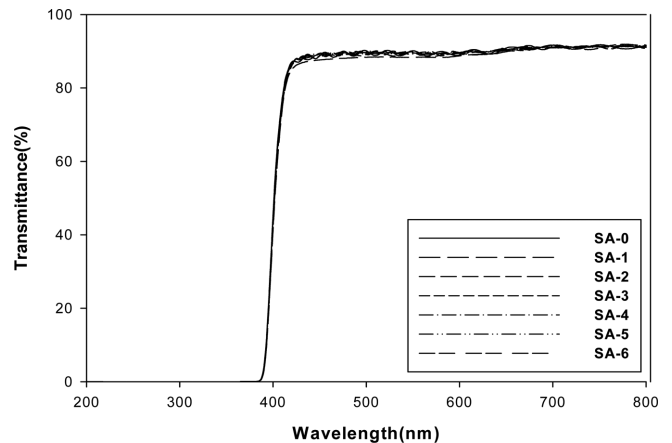


Fig. 7. UV-visible transmittances of silylated acrylic polyurethane dispersions prepared with different amounts of APS.

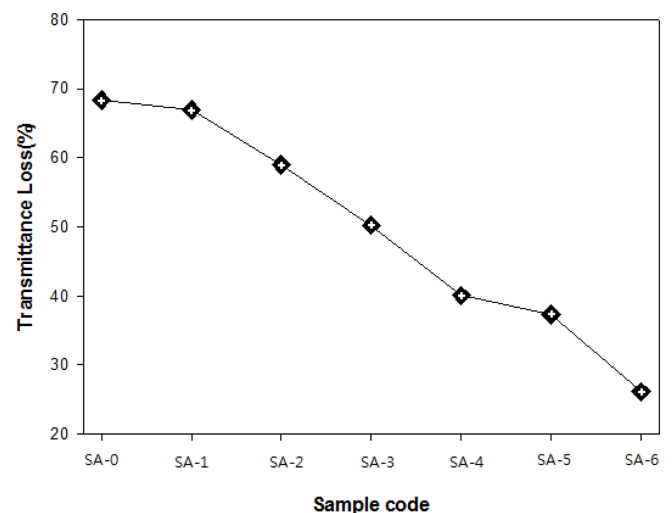


Fig. 8. Transmittance loss% of coating films of silylated acrylic polyurethane dispersions prepared with different amounts of APS.

dispersion을 기재인 PC 위에 도포하여 코팅 도막을 형성한 후 코팅 도막의 내마모도를 측정된 결과이다. 이때 코팅 도막의 내마모도를 측정하기 위하여 70 rpm, 100회전의 조건에서 500 g의 내마모휠로 코팅 도막을 마모시킨 후 UV-Visible spectrometer를 사용해 600 nm 파장에서 투과율을 측정하여 결정하였다. 코팅 도막의 내마모도 정도는 다음과 같이 투과율 손실% (Transmittance Loss%)를 정의하여 결정하였으며, 투과율 손실%가 작을수록 코팅 도막의 내마모도가 우수함을 의미한다[7].

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

여기서

A = 측정하고자 하는 시료의 내마모도 측정 후의 투과율(%)

B = 측정하고자 하는 시료의 내마모도 측정 전의 투과율(%)

APS가 첨가되지 않은 용액으로 제조된 코팅 도막은 68.3%의 투과율 손실%를 보여 내마모성이 좋지 않았으나, APS의 첨가량이 0.00386, 0.00772, 0.01159, 0.01544, 0.0193, 0.02316 mole로 증가

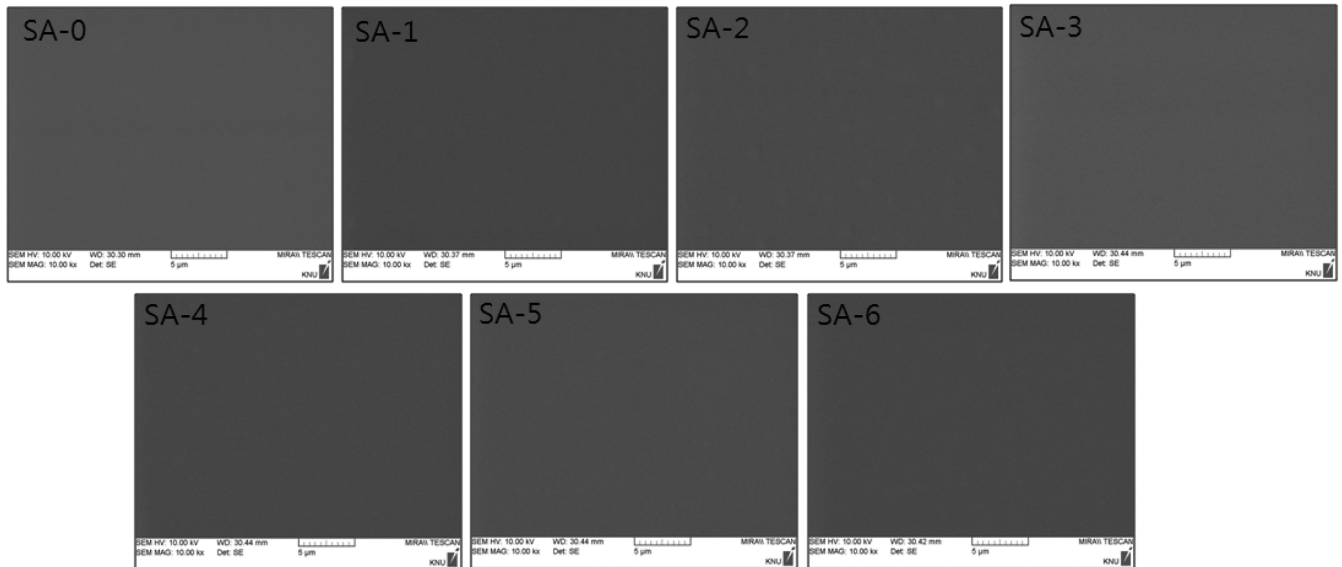


Fig. 9. FE-SEM images of surfaces of coating films of silylated acrylic polyurethane dispersions prepared with different amounts of APS.

함에 따라 각각 66.9, 59.0, 50.3, 40.1, 37.3, 26.2%로 투과율 손실 %가 감소하면서 내마모성이 증가되는 것을 알 수 있었다. 이는 폴리우레탄 주수지에 APS가 화학적으로 결합하면서 폴리우레탄 주수지의 가교밀도를 증가시키기 때문으로 판단된다.

Fig. 9는 APS 첨가량을 변화시켜 제조된 코팅 도막의 표면 상태를 FE-SEM을 사용하여 3,000배로 확대하여 관찰한 결과이다. 코팅 도막은 모두 크랙이 없는 깨끗한 표면 상태를 나타내었다.

### 3-5. 코팅 도막의 연필경도와 부착력

Table 2는 APS의 첨가량을 달리하여 제조된 silylated acrylic polyurethane dispersion을 기재인 유리 기판 위에 도포하여 코팅 도막을 형성한 후 코팅 도막의 연필경도와 부착력을 측정한 결과이다. 코팅 도막들의 연필경도는 APS의 첨가량이 증가되면서 SA-0의 B에서 SA-6의 F로 크게 향상되었다. 이는 prepolymer의 측쇄에 capping된 APS가 폴리우레탄 주수지의 가교밀도를 증가시키므로 코팅 도막의 기계적 물성이 향상된다고 사료된다. 한편 코팅 도막의 부착력은 모두 5B로 우수한 결과를 보였다.

### 3-6. 코팅 도막의 내약품성

Table 3은 APS의 첨가량을 달리하여 제조된 silylated acrylic polyurethane dispersion을 기재인 유리 기판 위에 도포하여 코팅 도

Table 3. Chemical resistance of coating films of silylated acrylic polyurethane dispersions with different amounts of APS

Sample code	The number of revolution(cycle)	
	Methanol	Ethanol
SA-0	327	451
SA-1	351	428
SA-2	433	511
SA-3	527	550
SA-4	577	641
SA-5	684	799
SA-6	721	861

막을 형성한 후 코팅 도막의 내약품성을 측정한 결과이다. Rubbing Tester를 사용하여 극성 용매인 메탄올과 에탄올을 코팅 도막에 도포한 후 코팅 도막이 벗겨질 때까지의 고무지우개의 왕복 횟수를 측정함에 의해 코팅 도막의 내약품성을 측정하였다. APS가 첨가되지 않은 SA-0 시료는 메탄올 327회, 에탄올 451회로 낮은 내약품성을 나타내었다. 그러나 APS 첨가량이 증가함에 따라 내약품성이 증가하여 APS가 0.02316 mole 첨가된 SA-6 시료는 메탄올 721회, 에탄올 861회의 우수한 내약품성을 나타내었다.

## 4. 결 론

IPDI와 PCD, DMPA를 출발물질로 사용하여 NCO terminated prepolymer를 제조한 후, 이 prepolymer에 실란커플링제인 APS를 첨가하여 주쇄 말단기의 잔여 NCO 기를 capping시키고 수분산 및 사슬연장시켜 silylated polyurethane dispersion을 합성하였다. 합성된 silylated polyurethane dispersion에 아크릴 단량체인 HEMA와 MMA 혼합물을 일정량 첨가하여 중합을 수행하여 silylated acrylic polyurethane dispersion을 합성하였다. 이 때 silylated acrylic polyurethane dispersion으로부터 제조된 코팅 도막의 연필경도, 부착력, 내마모성 및 내약품성 등의 물성에 미치는 APS 첨가량의 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

Table 2. Pencil hardness and adhesion of coating films of silylated acrylic polyurethane dispersions prepared with different amounts of APS

Sample code	Pencil Hardness	Adhesion
SA-0	B	5B
SA-1	B	5B
SA-2	B	5B
SA-3	HB	5B
SA-4	HB	5B
SA-5	F	5B
SA-6	F	5B

(1) Silylated acrylic polyurethane dispersion의 합성 시 APS의 첨가량이 증가함에 따라 평균 입경이 증가하였다.

(2) APS가 첨가되지 않은 용액으로 제조된 코팅 도막은 68.3%의 투과율 손실%를 보여 내마모성이 좋지 않았으나, APS의 첨가량이 증가함에 따라 투과율 손실%가 감소하면서 내마모성이 증가되는 것을 알 수 있었다.

(3) Silylated acrylic polyurethane dispersion을 기재인 유리 기판 위에 도포하여 코팅 도막을 형성한 후 코팅 도막의 연필경도와 부착력을 측정하였다. 코팅 도막들의 연필경도는 APS의 첨가량이 증가되면서 B에서 F로 크게 향상되었다.

(4) Silylated acrylic polyurethane dispersion을 기재인 유리 기판 위에 도포하여 코팅 도막의 내약품성을 측정한 결과 APS가 첨가되지 않은 시료는 메탄올 327회, 에탄올 451회로 낮은 내약품성을 나타내었다. 그러나 APS 첨가량이 증가함에 따라 내약품성이 증가하여 APS가 0.02316 mole 첨가된 시료는 메탄올 721회, 에탄올 861회의 우수한 내약품성을 나타내었다.

## 감 사

본 연구는 지식경제부의 산업원천기술개발 사업의 일환으로 연구되었습니다.

## 참고문헌

1. 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).
2. Kim, S. M., Kwak, N. S., Yang, W. K., Lim, B. K., Park, B. Y. and Hwang, T. S., "Synthesis and Physical Properties of Polycaprolactone Based Polyurethanes Using Aliphatic or Aromatic Diisocyanates," *Polymer(Korea)*, **29**(3), 253-259(2005).
3. 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).
4. 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).
5. Kim, B. S., Hong, M. G., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Effect of Types of Acrylate Monomers on the Properties of Waterborne Polyurethane-Acrylic Hybrid Solutions," *Ibid.*, **50**(3), in press(2012).
6. ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," ASTM International, 927-929(1997).
7. Hwang, J. H. and Song, K. C., "Preparation of UV-Curable Organic-Inorganic Hybrid Coatings Using Alumina Sols and Acrylate Monomers," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **49**(3), 277-284(2011).