

아크릴 단량체 종류 변화가 대전방지용 수분산 아크릴 폴리우레탄의 물성에 미치는 영향

허우영 · 윤동구 · 송기창[†]

건양대학교 화공생명학과
320-711 충남 논산시 대학로 121
(2014년 4월 7일 접수, 2014년 5월 1일 수정본 접수, 2014년 5월 11일 채택)

Effect of Types of Acrylic Monomers on Properties of Anti-static Waterborne Acrylic Polyurethane Dispersion

Woo Young Huh, Dong Gu Yun and Ki Chang Song[†]

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Konyang University, 121 Daehak-ro, Nonsan, Chungnam 320-711, Korea
(Received 7 April 2014; Received in revised form 1 May 2014; accepted 11 May 2014)

요 약

Isophorone diisocyanate (IPDI), polycarbonate diol (PCD)과 dimethylol propionic acid (DMPA)를 출발물질로 하여 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane dispersion, WPUD)을 합성하였다. 이 WPUD에 아크릴 단량체인 methyl methacrylate (MMA), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)와 butyl acrylate (BA)를 각각 첨가하여 다양한 종류의 수분산 아크릴 폴리우레탄(waterborne acrylic polyurethane dispersion, AUD)을 합성하였다. 이 AUD와 물에 분산된 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)를 혼합하여 전도성 코팅 용액을 제조한 후 polycarbonate 시트 위에 도포하여 코팅 도막을 형성하고 물성을 살펴보았다. AUD로부터 제조된 코팅 도막의 연필경도, 내마모성 및 내약품성은 WPUD 보다 향상되었으나, 전기 전도도는 감소하였다. 또한 아크릴 단량체의 종류 변화 실험에서는 코팅 도막의 연필경도는 HEMA를 사용한 경우가 가장 우수하였으나, 내마모성, 내약품성 및 전기 전도도는 MMA를 사용한 경우가 가장 우수하였다.

Abstract – Waterborne polyurethane dispersion (WPUD) was prepared from polycarbonate diol (PCD), isophorone diisocyanate (IPDI) and dimethylol propionic acid (DMPA) as starting materials. Then, waterborne acrylic polyurethane dispersion (AUD) was synthesized by reacting the WPUD with different types of acrylate monomers, such as methyl methacrylate (MMA), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA) and butyl acrylate (BA). Subsequently, the AUD was mixed with multi-walled carbon nanotube (MWCNT) to yield a conductive coating solution, and the mixture was coated on the polycarbonate substrate. The pencil hardness, abrasion resistance and chemical resistance of the coating films from AUD were improved than those from WPUD, while the electrical conductivity of the coating films from AUD was decreased than that of WPUD. Also, the effect of acrylate types on the properties of coating films was investigated. The AUD obtained from HEMA showed the strongest pencil hardness, while the AUD obtained from MMA exhibited the strongest abrasion resistance, chemical resistance and electrical conductivity among several types of acrylate monomers.

Key words: Waterborne Acrylic Polyurethane Dispersion, Methyl Methacrylate, 2-Hydroxyethyl Methacrylate, Butyl Acrylate, Multi-walled Carbon Nanotube, Electrical Conductivity

1. 서 론

플라스틱 제품은 일반적으로 부도체로서 플라스틱에 발생된 전기는 이동하기 어렵고 축적되어서 정전기가 쉽게 발생하여 여러 가지 장애를 일으킨다. 즉, 플라스틱 성형품은 공기 중에서 먼지를 흡수하여

외관을 더럽히거나 정전기의 방전으로 계측기의 고장을 일으키고 비디오 및 오디오 장애 등의 많은 문제를 야기시킨다[1]. 이와 같은 정전기를 완전히 제거하는 것은 매우 어려우나 어느 정도의 범위에서 장애가 덜 발생하기 위하여 플라스틱 제품의 표면에 코팅을 위한 대전방지 코팅제가 사용된다.

폴리우레탄(polyurethane)은 화학적으로 활성 수산화기(OH)를 갖고 있는 폴리올과 이소시아네이트기(NCO)를 갖고 있는 디이소시아네이트의 부가반응에 의하여 형성된 우레탄 결합(NHCOO)이 연속적으로 연결된 고분자 화합물이다[2]. 이러한 폴리우레탄은 폴리올

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: songkc@konyang.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

과 디이소시아네이트의 배합을 조절하여 다양한 물성을 구현할 수 있으며, 코팅제, 접착제, 섬유, 합성피혁 등의 다양한 분야에 광범위하게 응용이 가능하다[3]. 폴리우레탄은 폴리올의 강한 소수성으로 인해 제조 과정에서 주로 BTX 등의 유기용제가 사용되어 왔다. 그러나 최근에 이르러 휘발성 유기용제(volatile organic compounds, VOC)의 환경 위험성 및 가격 상승 등의 이유로 인하여 유기용제를 사용한 폴리우레탄이 점차 제한을 받으며 용매로 VOC 대신 물을 사용하는 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane dispersion, WPUD)이 각광을 받고 있다[4-6].

한편 1991년 Iijima에 의하여 발견된 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 우수한 기계적, 전기적 및 열적 특성을 갖고 있다[7]. 따라서 탄소 나노튜브와 같은 대전성을 부여할 수 있는 소재와 WPUD의 혼합을 통하여 대전방지 기능을 갖는 기능성 코팅제를 제조할 수 있다. 그러나 WPUD는 환경친화적인 공정이지만 용제형 폴리우레탄보다 내수성, 내약품성 및 기계적 물성이 저하되는 경향을 보인다. 이에 대해 Hong 등[7]은 WPUD와 CNT의 혼합에 의해 전도성 코팅용액을 제조하여 이를 polycarbonate 기재 위에 코팅한 후 코팅 도막의 전기 전도성은 우수하나 연필경도와 내마모성 등의 기계적 강도가 좋지 못하다고 보고하였다. 한편 methyl methacrylate (MMA)와 같은 아크릴 수지는 폴리우레탄 수지에 비해 비교적 가격이 저렴하며, 뛰어난 내약품성과 내수성 및 기계적 강도가 우수하여 코팅 산업 전반에

걸쳐 다양하게 응용되고 있다[4].

본 연구에서는 polycarbonate diol (PCD)과 isophorone diisocyanate (IPDI)를 출발물질로 하여 친수성기를 갖고 있는 dimethylol propionic acid (DMPA)와 반응시킨 후 물에 분산시켜 WPUD를 합성하였다. 제조된 WPUD의 연필경도 및 내약품성을 향상시키기 위하여 아크릴 단량체인 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), methyl methacrylate (MMA), butyl acrylate (BA)를 WPUD와 각각 공중합시켜 waterborne acrylic polyurethane dispersion (AUD)을 제조하였다. 그 후 제조된 AUD에 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWCNT)를 혼합하여 전도성 코팅 용액을 제조한 후, 이 용액을 polycarbonate (PC) 기재 위에 도포하여 코팅 도막을 형성하였다. 이 과정에서 코팅 용액 중의 아크릴 단량체의 종류 변화와 CNT의 첨가량 변화가 코팅 도막의 전기전도도, 연필경도, 내마모성, 부착력 및 내약품성 등의 물성에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다.

2. 실험

2-1. 시약 및 재료

본 연구에서는 WPUD의 중합을 위하여 폴리올로 polyester 계열인 polycarbonate diol (PCD, Mw:1000, Asahi Kasei, Japan)과 디이소시아네이트로 지방족 계열인 isophorone diisocyanate (IPDI, 98%,

Material	Abbreviation	Structural formula	Chemical formula	Molecular weight(g/mol)
Isophorone diisocyanate	IPDI		$C_{12}H_{18}N_2O_2$	222.29g/mol
Poly Carbonate diol	PCD		—	1000g/mole
Dimethylol propionic acid	DMPA		$C_5H_{10}O_3$	134.13g/mole
1-Methyl-2-pyrrolidinone	NMP		C_5H_9NO	99.13g/mol
buthane diol	DBTL1,4-BD	$HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$	$C_4H_{10}O_2$	221.4g/mol
Methyl meta acrylate	MMA		-	100.12g/mol
2-Hydroxyethyl methacrylate	HEMA		-	130.14g/mol
Butyl acrylate	BA		-	128.17g/mol
Triethylamine	TEA		$C_6H_{15}N$	101.19g/mol
Dibutyltin dilaurate	DBTL		$C_{28}H_{54}O_4Sn$	631.56g/mol

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

Aldrich)를 사용하였다. 수분산을 위한 친수성기 도입을 위하여 dimethylol propionic acid (DMPA, 98%, Aldrich)를 사용하였고 DMPA의 용매로 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP, 99%, Aldrich)를 사용하였다. 촉매로는 dibutyltin dilaurate (DBTL, 95%, Aldrich), 중화제로는 triethylamine (TEA, 99.5%, Aldrich), 또한 시슬연장제로서 1,4-butanediol (1,4-BD, 99%, Aldrich)을 사용하였다.

AUD의 합성에 사용한 아크릴 단량체로는 methyl methacrylate (MMA, 97%, Aldrich), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA, 97%, Aldrich)와 butyl acrylate (BA, 99.5%, Junsei)를 사용하였고, 개시제로서 수용성인 potassium persulfate (KPS, 97%, Aldrich)를 사용하였다. 또한 제조된 AUD에 대전방지성을 부여하기 위해 물에 분산되어진 MWCNT (3.0 wt%, World Tube, Korea)를 사용하였다. 또한 코팅 도막의 경화속도 및 표면경도를 향상시키기 위해 멜라민 계통의 경화제인 Cymel 327 (CYTEC industries, USA)를 사용하였다. 위의 시약들은 정제 및 약품처리 과정 없이 그대로 사용하였으며, 본 연구에서 사용된 주요 실험 물질들의 구조식과 분자량을 Fig. 1로 나타내었다.

2-2. 합성방법

응축기, 온도계 및 교반기가 연결된 합성 반응기에서 IPDI, PCD와 DMPA를 출발물질로 하여 WPUD를 제조하였다. 1차 반응으로 PCD, IPDI 및 NMP에 용해시킨 DMPA와 촉매인 DBTL을 첨가한 후 75 °C에서 3 hr 동안 반응시켜 NCO terminated polyurethane prepolymer를 제조하였다. 그 후 시슬연장을 위하여 시슬연장제인 1,4-BD를 첨가하여 같은 온도에서 1 hr 동안 반응시켰다. Polyurethane prepolymer 합성이 끝난 후 온도를 50 °C로 낮추고 중화제인 TEA를 투입하여 1 hr 동안 반응시켜 prepolymer 구조 내의 COOH기를 중화시켰다. 이후 증류수를 서서히 투입하고 1,000 rpm으로 30 min 동안 교반하면서 수분산 공정을 수행하여 WPUD를 제조하였다.

제조된 WPUD에 아크릴 단량체인 MMA, HEMA와 BA를 각각 0.016 mole씩 첨가하여 10 min 동안 교반하였다. WPUD와 아크릴 단량체의 공중합을 위해 반응기의 온도를 80 °C로 승온시킨 후 수용성 개시제인 KPS를 소량의 물에 용해시킨 후 3 hr 동안 서서히 적하시키며 반응시켜 최종의 AUD를 제조하였다. Table 1에 이상의 절차에 의하여 제조된 AUD의 화학적 조성을 나타내었으며 AUD의 합성절차를 Fig. 2로 나타내었다. 그 후 제조된 AUD에 MWCNT를 Table 2에 나타난 조성 비율에 따라 1 hr 동안 혼합시켜 전도성 코팅 용액을 제조하였다. 제조된 전도성 코팅용액에 멜라민 가교제인 Cymel 327을 첨가한 후 PC 기재 위에 applicator를 사용하여 바 코팅한 후, 120 °C에서 30 min 동안 열 경화시켜 코팅 도막을 형성하였다.

2-3. 시료 분석

2-3-1. FT-IR

FT-IR (Cary 630, Agilent Technologies)을 사용하여 AUD 중의 OH기와

NCO기의 반응 시간 경과에 따른 반응 진행 여부를 분석하였다.

2-3-2. 입도

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

2-3-3. 고형물 함유량

여러 조건에 따라 제조된 AUD 내의 고형물 함유량을 측정하기 위하여 알루미늄 호일 판에 시료 3 g을 투입하여 120 °C의 건조기에서 1 hr 동안 건조시켜 용매를 증발시킴에 의해 고형물 함유량(%)을 측정하였다.

2-3-4. 내마모성

코팅 도막의 내마모도를 측정하기 위해 Taber abraser (QM600T, Qmesys, Korea)를 사용하여 500 g의 하중 하에서 70 rpm의 속도로 100회 마모시킨 후 UV-Visible spectrometer (UV-2450, Shimadzu, Japan)를 사용하여 600 nm의 파장에서 투과율을 측정하여 도막의 투과율 손실 %를 측정하였다.

2-3-5. 내약품성

코팅 도막의 내약품성은 Rubbing tester (SPG, Korea)를 사용하여 1 kg 하중 하에서 40 rpm의 조건으로 측정하였다. Rubbing용 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.

2-3-6. 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 사용하여, H-9H, F, HB, B-6B 등의 강도를 나타내는 연필을 사용하였다.

2-3-7. 접착력

ASTM D 3359 [8]에 근거하여 경화된 코팅 층에 cutter로 코팅된 지지체 표면에 1 mm 간격으로 11×11로 십자형으로 바둑판 모양의 홈 칼집을 내어 100개의 정방형을 만들고 그 위에 3 M 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 수회 떼어내어 코팅 층과 기재와의 밀착정도를 관찰하였다. 남은 눈 수의 갯수가 100개면 5B, 95개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

2-3-8. 도막 두께

코팅 도막의 두께를 측정하기 위해 게이지 미터(Model-S112, Mitutoyo,

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

Sample code	Soft segment	Hard segment						Catalyst	Neutralizer	
	PCD mol	IPDI mol	DMPA mol	1,4-BD mol	MMA mol	HEMA mol	BA mol	DBTL mol	TEA mol	DDI Water g
WPUD					-	-	-			
AUD1	0.03	0.0585	0.019	0.014	0.016	-	-	0.000045	0.019	80
AUD2					-	0.016	-			
AUD3					-	-	0.016			

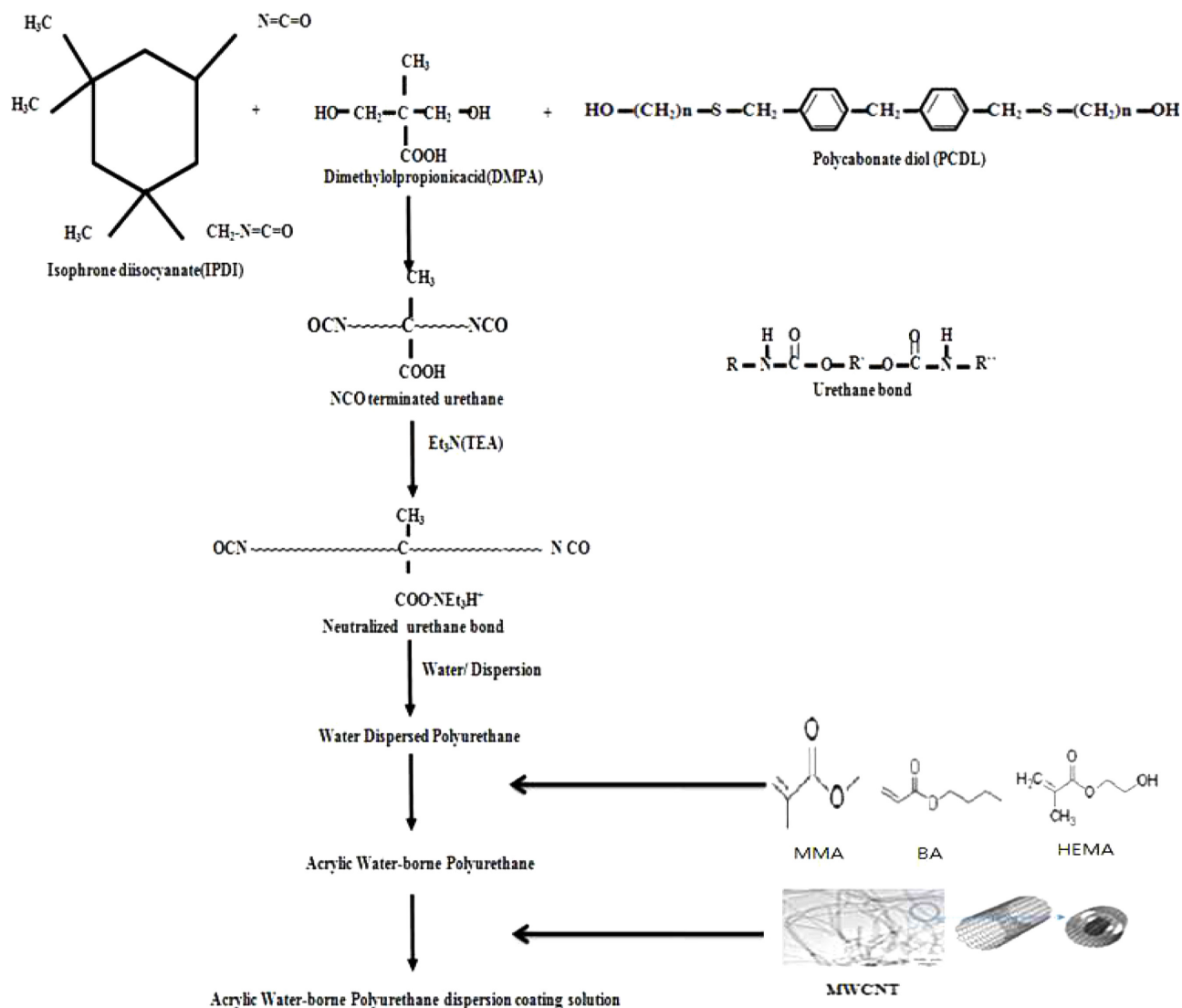


Fig. 2. Overall reaction scheme to prepare waterborne acrylic polyurethane dispersion.

Table 2. Properties of coating films prepared by blending MWCNT with different types of AUD in Table 1

Sample code	Types of AUD in Table 1	The amount of AUD (g)	The amount of MWCNT (g)	Coating thickness (μm)	Pencil hardness	Adhesion
WC1	WPUD	10	2	11	2B	5B
WC2			4	12	2B	5B
WC3			6	14	2B	5B
WC4			8	13	3B	5B
A1C1	AUD1	10	2	14	F	5B
A1C2			4	12	F	5B
A1C3			6	15	HB	5B
A1C4			8	15	HB	5B
A2C1	AUD2	10	2	13	H	5B
A2C2			4	13	H	5B
A2C3			6	11	F	5B
A2C4			8	14	F	5B
A3C1	AUD3	10	2	12	HB	5B
A3C2			4	14	B	5B
A3C3			6	12	B	5B
A3C4			8	13	B	5B

Japan)를 사용하여 코팅되기 전의 PC 기재의 두께를 기본으로 하여 경화된 도막의 두께를 측정하였다.

2-3-9. 전기 전도도

PC 기재 위에 코팅된 코팅 도막의 전기 전도도를 측정하기 위해

항온, 항습이 유지된 조건하에서 표면저항 측정기(SIMCO, ST-4, Japan)를 사용하여 표면저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. NCO terminated prepolymer의 화학적 구조 확인

Fig. 3은 [NCO]/[OH]의 몰비를 1.3으로 고정한 Fig. 2의 AUD의 합성과정 중 출발물질인 IPDI, PCD 및 DMPA를 혼합하여 폴리우레탄 prepolymer의 합성 시 합성시간 변화에 따른 NCO terminated prepolymer의 FT-IR spectra 측정 결과이다. Fig. 3(a)는 반응시간이 0 hr인 즉, 반응하기 전의 상태로 IPDI로부터 초래된 $2,260\text{ cm}^{-1}$ 부근의 강한 NCO peak를 확인할 수 있었다. Figs. 3(b-d)는 출발물질인 IPDI, PCD와 DMPA를 첨가하고 각각 1, 2, 3 hr 동안 반응한 후의 spectra 결과로 $2,260\text{ cm}^{-1}$ 부근의 NCO peak의 강도가 반응시간 경과에 따라 약해지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 반응이 진행됨에 따라 첨가된 IPDI의 NCO기와 PCD와 DMPA의 OH기 사이에 우레탄 결합(-NHCOO-)이 형성되고 있음을 의미한다[9]. 한편 Figs. 3(e)와 (f)는 각각 사슬연장제인 1,4-BD를 첨가하여 수분산하여 얻어진 수분산 폴리우레탄(WPUD)과 여기에 아크릴 단량체(MMA)를 첨가하여 얻어진 최종의 수분산 아크릴 폴리우레탄(AUD) 상태로 사슬연장제(1,4-BD)가 첨가됨에 의해 남아 있는 NCO기가 모두 반응에 참여해 잔여 NCO기가 거의 없음을 알 수 있었다.

3-2. 입도분석 및 고형분 함량

Fig. 4는 WPUD와 이를 시드로 하여 폴리우레탄 prepolymer 대비 15 mole%의 다양한 아크릴 단량체(MMA, HEMA, BA)를 첨가하여 중합한 AUD의 평균입경을 나타낸 그림이다. WPUD의 평균입경은 38 nm를 나타내었으나, MMA를 사용한 AUD1은 47 nm, HEMA를 사용한 AUD2는 109 nm, BA를 사용한 AUD3는 62 nm의 평균입경을 나타내어 순수한 WPUD 보다는 평균입경이 커짐을 알 수 있었다. 이는 WPUD를 시드로 하여 합성된 AUD 입자가 WPUD 보다

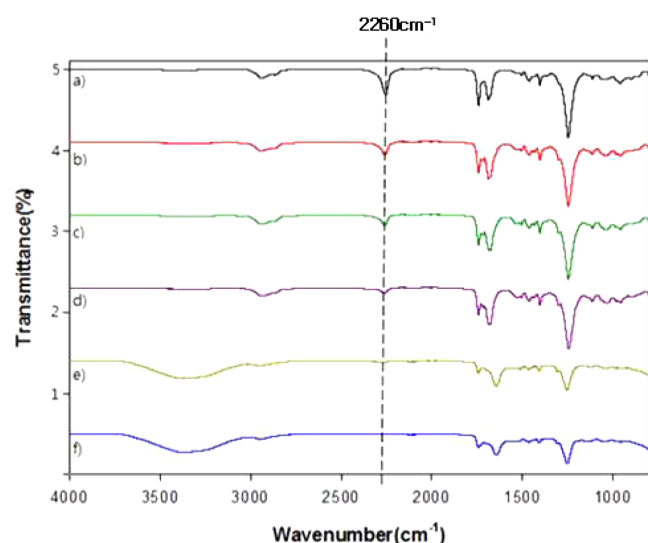


Fig. 3. FT-IR spectra of NCO terminated polyurethanes obtained after reacting with different reaction times. a) 0 hr, b) 1 hr, c) 2 hr, d) 3 hr, e) waterborne polyurethane dispersion after chain extension, f) waterborne acrylic polyurethane dispersion.

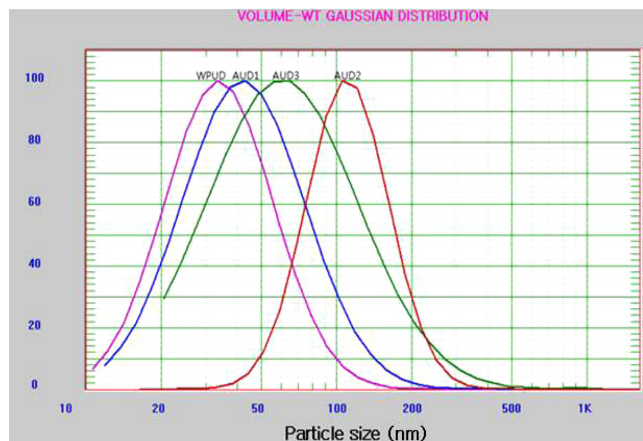


Fig. 4. Particle size distributions of waterborne acrylic polyurethane dispersions prepared with different types of acrylate monomers in Table 1.

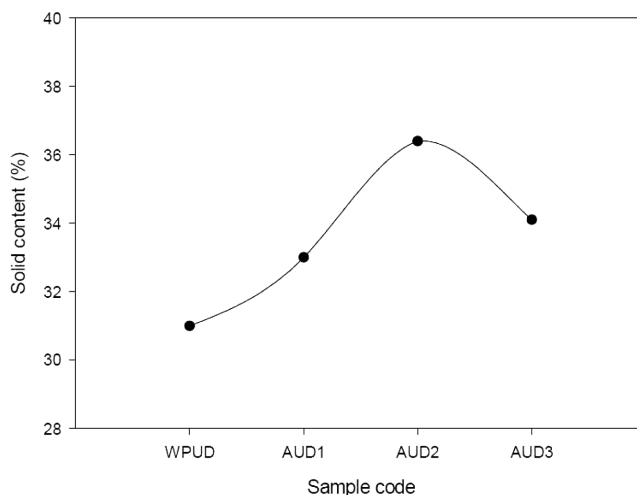


Fig. 5. Solid content of waterborne acrylic polyurethane dispersions prepared with different types of acrylate monomers.

크기가 성장했음을 의미한다. 또한 아크릴 단량체의 분자량이 큰 순서인 HEMA>BA>MMA의 순서대로 AUD의 평균입경이 커졌는데 이로부터 아크릴 단량체의 분자량이 AUD의 입자 크기에도 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5는 WPUD와 아크릴 단량체의 종류를 변화시켜 얻어진 AUD의 고형분 측정결과로 WPUD의 고형분 함량은 31.0%이었으나 아크릴 단량체인 MMA, HEMA, BA를 사용한 AUD의 고형분 함량은 각각 33.0, 36.3, 34.2%로 측정되었다. 아크릴 단량체의 분자량이 증가할수록 AUD의 고형분 함유량도 증가하는 경향을 보였고 이로부터 아크릴 단량체의 분자량이 AUD의 고형분 함유량에도 영향을 준다는 것을 알 수 있었다.

3-3. 코팅 도막의 연필경도 및 부착력

Table 2는 WPUD, AUD1, AUD2 및 AUD3 시료 10 g씩에 MWCNT 첨가량을 2-8 g으로 변화시켜 제조된 코팅 도막의 연필경도, 부착력과 도막 두께를 나타낸 결과이다. 이 표로부터 아크릴 단량체가 첨가되지 않은 WPUD로부터 제조된 시료의 연필경도는 2B 또는 3B를 보여 좋지 못한 물성을 보였으나, 아크릴 단량체가 첨가된 시료들은 연

필경도의 향상을 보였다. 즉, MMA가 첨가된 시료(AUD1)는 F 또는 HB의 연필경도를, HMMA가 첨가된 시료(AUD2)인 경우는 H 또는 F의 연필경도를, BA가 첨가된 시료(AUD3)인 경우는 HB 또는 B의 향상된 연필경도를 나타내었다. 특히 HEMA가 첨가된 시료가 다른 아크릴 단량체를 첨가한 경우 보다 더 높은 연필경도를 나타내었는데 이는 아크릴 단량체의 고유 특성에 기인한 것으로서 HEMA가 MMA나 BA 보다 경질의 특성을 보이기 때문이다.

한편 AUD의 일정 양에 첨가되는 MWCNT 양이 증가함에 따라 코팅 도막의 연필경도는 감소하는 경향을 보였다. 이는 MWCNT 첨가량이 증가할수록 코팅 용액 내의 물의 함유량도 증가하여 코팅 도막의 연필경도를 감소시킨 것으로 판단된다. 한편 코팅 도막의 부착력은 모든 경우에서 5B로 우수한 결과를 보였다. 또한 코팅 도막의 두께는 아크릴 단량체의 종류나 MWCNT의 첨가량 변화에도 불구하고 11~15 μm 로 큰 차이를 보이지 않았다.

3-4. 코팅 도막의 내약품성

수분산 폴리우레탄은 친수성 이온기인 DMPA가 친유와 친수의 성질을 동시에 나타내므로 폴리우레탄 에멀전의 수분산을 가능하게 하지만 코팅 도막이 경화된 후에 극성 용매에 접촉하게 되면 도막이 쉽게 용해되는 내약품성이 저하되는 문제점이 발생된다. 본 연구에서는 내약품성의 향상을 위하여 수분산 폴리우레탄에 다양한 종류의 아크릴 단량체를 첨가하였다. Table 3은 Table 2에서 WPUD, AUD1, AUD2, AUD3 시료 10 g씩에 MWCNT 4 g씩을 각각 첨가하여 제조된 코팅 도막의 내약품성을 측정된 결과이다. 코팅 도막의 내약품성은 rubbing tester를 사용하여 극성 용매인 메탄올과 에탄올을 코팅 도막에 도포한 후 코팅 도막이 벗겨질 때까지의 고무지우개의 왕복 횟수를 측정함에 의해 평가하였는데 왕복 횟수가 많아질수록 내약품성이 우수함을 나타낸다. 아크릴 단량체가 첨가되지 않은 WC2 시료는 메탄올 255회, 에탄올 524회의 내약품성을 나타내었다. 그러나 AUD 중의 아크릴 단량체 종류에 따라 내약품성은 MMA>HEMA>BA 순서로 우수하였다. 즉, MMA가 첨가된 A1C2 시료는 메탄올 368회, 에탄올 612회의 가장 우수한 내약품성을 나타내었으며, HEMA가 첨가된 A2C2 시료는 메탄올 340회, 에탄올 609회를 나타내었으나 BA가 첨가된 경우는 메탄올 231회, 에탄올 470회로 아크릴 단량체가 첨가되지 않은 WC2 보다 내약품성이 좋지 않은 경향을 보였다.

Table 3. Chemical resistance of coating films prepared with different types of acrylate monomers

Sample code	The number of revolution	
	Methanol	Ethanol
WC2	255	524
A1C2	368	612
A2C2	340	609
A3C2	231	470

Table 4. Chemical resistance of coating films prepared with different amounts of MWCNT

Sample code	The number of revolution	
	Methanol	Ethanol
A1C1	391	650
A1C2	368	612
A1C3	339	587
A1C4	307	519

Table 4는 아크릴 단량체 종류 실험에서 가장 우수한 내약품성을 보였던 MMA가 첨가된 AUD 시료 10 g에 MWCNT의 첨가량을 Table 2와 같이 2~8 g으로 달리하여 제조된 코팅 도막의 내약품성을 측정된 결과이다. MWCNT가 2 g으로 적게 첨가된 A1C1 시료는 메탄올 391회, 에탄올 650회의 우수한 내약품성을 나타내었다. 그러나 MWCNT의 첨가량이 증가함에 따라 내약품성은 감소하여 MWCNT가 8 g 첨가된 A1C4 시료는 메탄올 307회, 에탄올 519회의 좋지 못한 내약품성을 나타내었다. 이는 MWCNT의 첨가량이 증가함에 따라 코팅 도막의 내약품성이 감소한다는 Huh 등[10]의 결과와 일치하고 있다.

3-5. 코팅 도막의 내마모도

Fig. 6은 Table 1의 WPUD, AUD1, AUD2, AUD3 시료들을 PC 기재 위에 코팅하여 얻어진 코팅 도막의 내마모도를 측정된 결과이다. 이때 코팅 도막의 내마모도는 Taber abraser를 사용하여 500 g 중량의 내마모휠로 70 rpm의 속도로 코팅 도막을 100회 마모시킨 후 마모정도를 UV-Vis spectrometer를 사용해 600 nm의 파장에서 코팅 도막의 투과율을 측정하여 결정하였다. 코팅 도막의 내마모도는 아래와 같이 투과도 손실 % (Transmittance Loss %)를 정의하여 결정하였으며, 투과도 손실 %가 작을수록 시료의 내마모도가 좋음을 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 아크릴 단량체를 첨가하지 않은 WPUD 코팅 도막의 경우 Fig. 6에 나타난 것과 같이 투과율 손실 %가 61%로 좋지 못한 결과를 보였으나 아크릴 단량체인 MMA가 첨가된 AUD1시료는 45%, HEMA가 첨가된 AUD2는 50%, BA가 첨가된 AUD3 시료의 경우는 56%로 아크릴 단량체가 첨가됨에 따라 내마모성이 향상되는 경향을 보였다. 이는 WPUD를 시드로 하여 중합된 아크릴 단량체들이 수지의 화학적 가교밀도를 증가시키기 때문으로 판단된다[10].

Fig. 7은 Fig. 6에서 내마모성이 우수했던 MMA가 첨가된 AUD1 시료에 Table 2에서와 같이 MWCNT 첨가량을 2~8 g으로 변화시켜

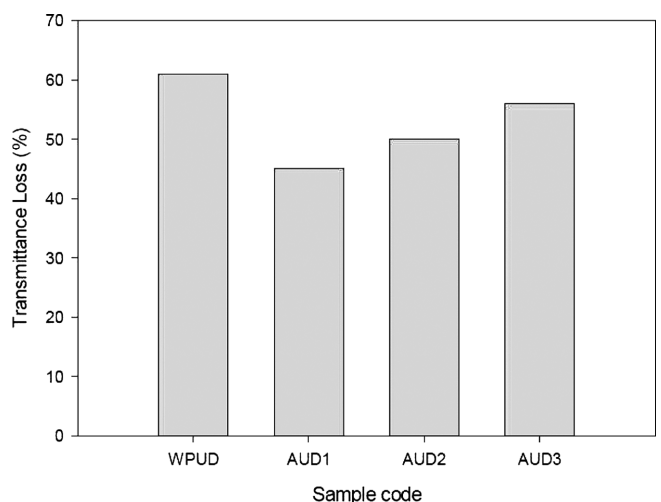


Fig. 6. Transmittance loss % of coating films in Table 1 after Taber abrasion test with a load of 500 g.

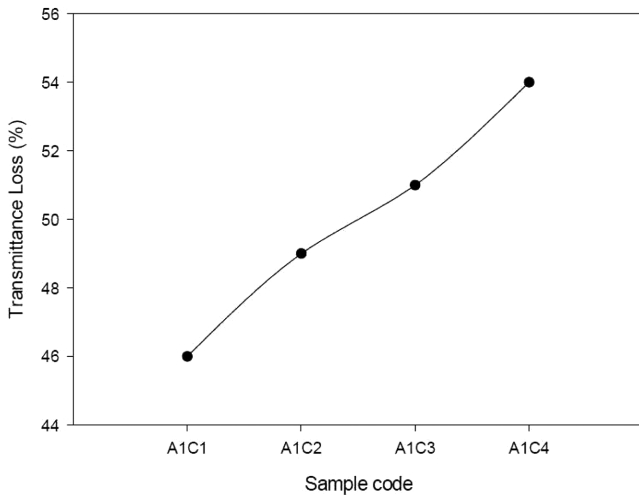


Fig. 7. Transmittance loss % of coating films with different amounts of MWCNT in Table 2 after Taber abrasion test with a load of 500 g.

얻어진 코팅 도막의 내마모도를 측정된 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 MWCNT 첨가량이 2, 4, 6, 8 g으로 증가함에 따라 코팅 도막은 각각 46, 49, 51, 54%로 투과율 손실 %가 증가하면서 내마모성이 감소되는 것을 알 수 있었다. 이는 위의 연필경도 실험에서 언급한 바와 같이 MWCNT 첨가량이 증가할수록 코팅 용액 내의 물의 함유량도 증가하므로 코팅 도막의 내마모성을 감소시킨 것으로 사료된다.

3-6. 코팅 도막의 표면저항

Fig. 8은 아크릴 단량체의 종류 변화가 코팅 도막의 표면저항에 미치는 영향을 보기 위하여 Table 2에서 WPUD, AUD1, AUD2, AUD3 시료 10 g 씩에 MWCNT를 각각 4 g씩 첨가하여 제조된 코팅 도막의 표면저항을 측정된 결과이다. 그림에서 보이는 바와 같이 WC2 시료의 표면저항 값은 $3.2 \times 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ 을 보였으나 MMA가 첨가된 시료인 A1C2는 $6.3 \times 10^7 \Omega/\text{cm}^2$, HEMA가 첨가된 시료인 A2C2는 $6.3 \times 10^9 \Omega/\text{cm}^2$, BA가 첨가된 시료인 A3C2는 $3.2 \times 10^9 \Omega/\text{cm}^2$ 의 표면저항 값을

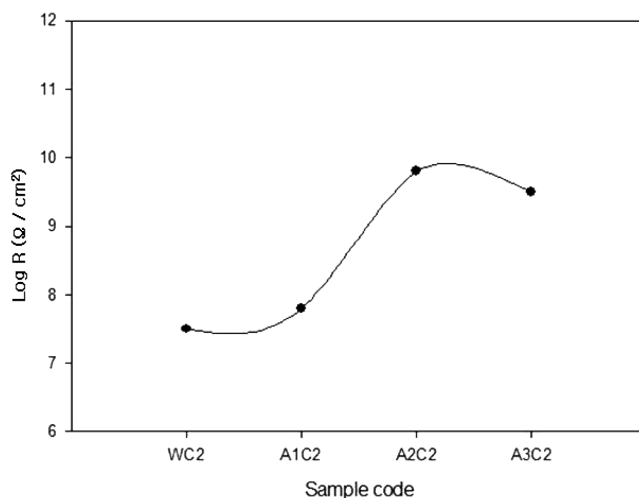


Fig. 8. Surface resistances of coating films prepared with different types of acrylate monomers in Table 2.

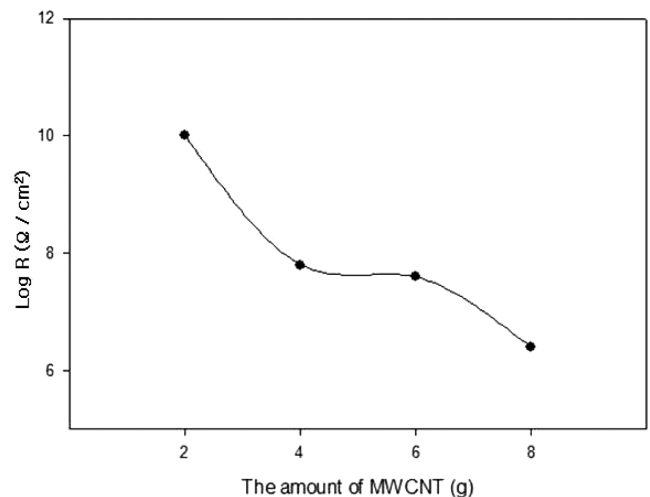


Fig. 9. Surface resistances of coating films prepared with different amounts of MWCNT in Table 2.

보였다. 여기에서 아크릴 단량체가 첨가되지 않은 WPUD에 비하여 아크릴 단량체가 첨가되면 코팅 도막의 표면저항 값이 증가하는 경향을 보여 전기 전도도가 감소함을 알 수 있었다. 또한 아크릴 단량체의 종류에 따라서는 HEMA>BA>MMA 순으로 표면저항 값이 높아지면서 전기 전도도가 좋지 못함을 알 수 있었다.

Fig. 9은 Fig. 8의 아크릴 단량체 종류 변화 실험에서 가장 우수한 전기전도성을 보였던 MMA가 첨가된 AUD1 시료 10 g 씩에 MWCNT 첨가량을 각각 2~8 g으로 달리하여 제조된 코팅 도막의 표면저항 측정결과이다. MWCNT의 첨가량이 2, 4, 6, 8 g인 경우의 코팅 도막의 표면저항은 각각 1.00×10^{10} , 6.30×10^7 , 3.98×10^7 , $2.51 \times 10^6 \Omega/\text{cm}^2$ 로 MWCNT의 첨가량이 증가할수록 표면저항이 낮아지면서 전기 전도도가 향상됨을 알 수 있었다. 그러나 MWCNT가 8 g 이상으로 과량 첨가될 시에는 코팅 도막 형성 시 코팅 표면이 균일하지 못한 형상을 보였으며, 이는 Hur 등의 결과[10]와 일치하였다.

4. 결 론

PCD, IPDI와 DMPA를 출발물질로 하여 반응시킨 후 잔여 NCO기를 사슬연장제인 1,4-BD로 capping시키고 물에 분산시켜 수분산 폴리우레탄(WPUD)을 합성하였다. 제조된 WPUD에 아크릴 단량체인 methyl methacrylate (MMA), 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA), butyl acrylate(BA)를 각각 0.017 mole씩 첨가하여 수분산 아크릴 폴리우레탄(AUD)을 제조하였다. 최종적으로 제조된 AUD에 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)를 첨가하여 전도성 코팅 용액을 제조하였다. 이 과정에서 코팅 용액의 입도와 코팅 도막의 표면저항, 연필경도, 내마모성 및 내약품성 등의 물성에 대해 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) WPUD의 평균입경은 38 nm를 나타내었으나, MMA를 사용한 AUD1은 47 nm, HEMA를 사용한 AUD2는 109 nm, BA를 사용한 AUD3는 62 nm의 평균입경을 나타내어 순수한 WPUD 보다는 AUD의 평균입경이 큼을 알 수 있었다. 이는 WPUD를 시드로 하여 합성된 AUD 입자가 WPUD 보다 크기가 성장했음을 의미한다. 또한 아크릴 단량체의 분자량이 큰 순서인 HEMA>BA>MMA의 순서대로 AUD의 평

균입경이 커졌는데 이로부터 아크릴 단량체의 분자량이 AUD의 입자 크기에도 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

(2) 아크릴 단량체가 첨가되지 않은 WPUD로부터 제조된 시료의 연필경도는 2B 또는 3B를 보여 좋지 못했으나, 아크릴 단량체가 첨가된 시료들은 연필경도의 향상을 보였다. 즉, MMA가 첨가된 시료는 F 또는 HB의 연필경도를, HEMA가 첨가된 시료인 경우는 H 또는 F의 연필경도를, BA가 첨가된 시료인 경우는 HB 또는 B의 향상된 연필경도를 나타내었다. 특히 HEMA가 첨가된 시료가 다른 아크릴 단량체를 첨가한 경우 보다 더 높은 연필경도를 나타내었는데 이는 아크릴 단량체의 고유 특성에 기인한 것으로서 HEMA가 MMA나 BA 보다 경질의 특성을 보이기 때문이다.

(3) 아크릴 단량체가 첨가되지 않은 순수한 WPUD 시료는 메탄올 255회, 에탄올 524회의 내약품성을 나타내었다. 그러나 수지 중의 아크릴 단량체 종류에 따라 내약품성은 MMA>HEMA>BA 순서로 우수하였다. 즉, MMA가 첨가된 시료는 메탄올 368회, 에탄올 612회의 가장 우수한 내약품성을 나타내었으며, HEMA가 첨가된 시료는 메탄올 340회, 에탄올 609회를 나타내었으나 BA가 첨가된 경우는 메탄올 231회, 에탄올 470회로 아크릴 단량체가 첨가되지 않은 WPUD 보다 내약품성이 좋지 않은 경향을 보였다.

(4) 아크릴 단량체의 종류 변화에 따라 제조된 용액의 표면저항의 측정결과 순수 WPUD의 표면저항은 $3.2 \times 10^7 \Omega/\text{cm}^2$ 를 나타내었고 아크릴 단량체가 첨가됨으로서 표면저항은 상승하여 전기 전도도가 좋지 못한 경향을 보였다. 아크릴 단량체의 종류에 따라서는 HEMA>BA>MMA의 순으로 표면저항 값이 높아지면서 전기 전도도가 좋지 못함을 알 수 있었다. 그러나 MWCNT의 첨가량의 증가에 따라 표면저항은 감소하며 우수한 전기 전도도를 보이는 것을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 2012학년도 건양대학교 학술연구비 지원에 의하여 이루어진 것입니다.

References

- 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).
- 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.*, **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., 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).
- 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).
- Sultan M, Bhatti HN, Zuber M and Barikani M, "Synthesis and Characterization of Waterborne Polyurethane Acrylate Copolymers," *Korean J. Chem. Eng.*, **30**(2), 488-493(2013).
- Hong, M. G., Kim, B. S. and Song, K. C., "Preparation and Properties of Aniline Terminated Waterborne Polyurethane/Multi-walled Carbon Nanotube Composite Coating Solutions," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(3), 403-409(2012).
- ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," ASTM International, 927-929(1997).
- Kim, B. S., Hong, M. G., Yoo, B. W., Lee, M. G., Lee, W. I. and Song, K. C., "Preparation of Waterborne Polyurethane-Acrylic Hybrid Solutions from Different Types of Acrylate Monomers," *Korean Chem. Eng. Res.*, **50**(3), 410-416(2012).
- Huh, W. Y., Yun, D. G. and Song, K. C., "Preparation of Conductive Coating Solutions by Blending Waterborne Acrylic Polyurethane Dispersion with Carbon Nanotube," *ibid.*, **51**(1), 73-79(2013).
- 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).

- Ha, J. W. and Whang, K. H., "Formation of a Thermally Curable Coating Composition with Antistatic Function," *J. Korean*