

실란커플링제 종류 변화가 수분산 폴리우레탄의 특성에 미치는 영향

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

건양대학교 화공생명학과
320-711 충남 논산시 내동 26
*한진화학주식회사 기술연구소
437-801 경기도 의왕시 고천동 333
**케이엘텍
445-902 경기도 화성시 봉담읍 유리 68
(2010년 10월 12일 접수, 2010년 11월 4일 채택)

Effect of Types of Silane Coupling Agents on the Properties of Waterborne Polyurethane

Yong Tak Shin, Ji Hyeon Hwang, 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, Chungnam 320-711, Korea
*Technical Research Institute, Hanjin Chemical Co., LTD, 333 Gocheon-dong, Uiwang-si, Gyeonggi 437-801, Korea
**KL Tech. 68 Yu-ri, Bongdam eup, Hwaseong-si, Gyeonggi 445-902, Korea
(Received 12 October 2010; accepted 4 November 2010)

요 약

Isophorone diisocyanate(IPDI), poly(tetramethylene glycol)(PTMG), dimethylol propionic acid(DMPA)를 출발물질로 하여 NCO terminated prepolymer가 합성되었다. 이 prepolymer의 NCO기를 실란으로 capping하기 위해 다양한 실란커플링제인 methyltrimethoxysilane(MTMS), glycidoxypropyl trimethoxysilane(GPTMS), methacryloxypropyl trimethoxysilane(MPTMS), aminopropyl triethoxysilane(APS)이 첨가되었다. 제조된 용액의 평균 입경은 실란커플링제가 첨가되면서 증가하였다. 또한 실란커플링제인 GPTMS, MPTMS, APS의 첨가는 코팅 막의 연필경도를 향상시킬 수 있었으나, MTMS의 첨가는 코팅 막의 연필경도를 향상시킬 수 없었다.

Abstract – NCO terminated polyurethane prepolymers were synthesized from isophorone diisocyanate(IPDI), poly(tetramethylene glycol)(PTMG) and dimethylol propionic acid(DMPA). Subsequently, waterborne polyurethanes were prepared by capping the NCO groups of polyurethane prepolymers with different types of silane coupling agents, such as methyltrimethoxysilane(MTMS), glycidoxypropyl trimethoxysilane(GPTMS), methacryloxypropyl trimethoxysilane(MPTMS) and aminopropyl triethoxysilane(APS). The average particle size of the waterborne polyurethane solutions was increased by adding silane coupling agents. Also, the coating films prepared from GPTMS, MPTMS and APS, exhibited better pencil hardness than those from pure waterborne polyurethane. On the other hand, the coating films from MTMS did not show an improved pencil hardness than those from pure waterborne polyurethane.

Key words: Waterborne Polyurethane, Methyltrimethoxysilane, Glycidoxypropyl Trimethoxysilane, Methacryloxypropyl Trimethoxysilane, Aminopropyl Triethoxysilane

1. 서 론

휘발성 유기용제를 포함한 코팅재료를 친환경적인 수계 고분자로 대체하기 위한 연구의 일환으로 진행된 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane, WPU)은 섬유, 피혁, 목재, 고무, 접착제, 코팅제 등 중요한 재료로 사용되고 있으며 특히 도료, 잉크, 특수 코팅 등의 바인더로서 매우 광범위하게 사용되고 있다[1]. 수분산 폴리우레탄은 용제형(solventborne)에 비해 친수성 그룹을 많이 함유

하므로 내수성 및 필름 특성 면에 있어서 취약한 구조적 문제를 안고 있다. 이러한 물성의 개선을 위하여 최근의 수용성 고분자는 에멀전 입자의 구조 조절을 통하여 용제형 고분자와 유사한 물성을 가지도록 core-shell 형태의 중합기술이나, 시드 중합(seeded polymerization) 또는 IPN(interpenetrating network) 구조를 이용한 다상 구조의 모폴로지(multi-phase morphology)를 가진 입자의 제조 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1-5].

물을 용제로 사용하는 수분산 폴리우레탄의 제조에 있어서는 소수성인 수지를 외부유화제 없이 물에 분산시키기 위해 폴리우레탄 구조 내에 적절한 극성기의 도입이 필요하며, 가장 효과적인 방법

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

은 폴리우레탄을 아이오노머(ionomer)로 합성하는 것으로 알려져 있다[6-10]. 즉, 수분산 폴리우레탄 주쇄 내에 이온기를 도입함으로써 물중에서 안정한 분산체를 얻을 수 있으며, 수분산 폴리우레탄으로 형성시킨 코팅 도막은 용제형 폴리우레탄에서와 같이 hard segment(HS)/soft segment(SS)의 상분리 현상을 이용해 다양한 물성을 용이하게 제어할 수 있다[11-13]. 그러나 이러한 수분산 폴리우레탄의 다양한 응용성에도 불구하고 열적 안정성 및 기계적 물성이 낮은 단점이 있어 최근 이를 개선하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

수분산 폴리우레탄의 미흡한 열적 안정성 및 기계적 물성을 우수한 열적 안정성 및 기계적 물성을 보이는 silica, alumina 등의 무기물을 수지 내에 도입함으로써 개선하고자 하는 연구들이 수행되고 있다. Shin 등[14,15]은 수분산 폴리우레탄에 silica 성분인 tetraethyl orthosilicate를 첨가함에 의해 코팅 도막의 열적 안정성이 향상된다고 보고하였으며, 또한 prepolymer에 실란커플링제인 aminopropyl triethoxysilane을 첨가하여 코팅 도막의 연필경도를 크게 향상시킬 수 있었다고 주장하였다. 한편 Hong 등[16]은 수분산 폴리우레탄을 제조한 후 이것을 colloidal silica와 혼합하여 얻어진 nanocomposite의 열적 안정성이 순수한 수분산 폴리우레탄보다 우수하다고 보고하였다. 또한 Lai와 Liu[17]는 수분산 폴리우레탄에 polysilicic acid를 첨가함에 의해 얻어진 polyurethane/silica hybrid가 우수한 기계적 물성을 보인다고 주장하였다.

본 연구에서는 수분산 폴리우레탄의 미흡한 열적 안정성 및 기계적 물성을 보완하기 위해 기존의 silica나 alumina와 같은 무기물 대신에 다양한 종류의 실란커플링제를 사용하였다. 즉, IPDI, PTMG, DMPA를 출발물질로 사용하여 NCO terminated prepolymer를 제조한 후, 이 prepolymer에 methyltrimethoxysilane(MTMS), 3-glycidoxypropyl trimethoxysilane(GPTMS), 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane(MPTMS), aminopropyl triethoxysilane(APS)을 첨가하여 prepolymer 주쇄 말단기의 잔여 NCO기를 capping시켜 silane terminated prepolymer로 유도한 후, 아민기로 중화시키고 수분산 및 사슬 연장 과정을 거쳐 silylated waterborne polyurethane(SWP)을 합성하였다. 이 과정에서 실란커플링제 종류에 따른 SWP의 입도 변화, 화학적 구조변화와 코팅 도막의 투과율, 열적안정성, 연필경도 및 부착성 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 용매로서 1-methyl-2-pyrrolidinone(NMP, 99%, Aldrich)를 사용하였다. 촉매로서는 dibutyltin dilaurate(DBTL, 95%, Aldrich), 중화제로는 triethylamine(TEA, 99.5%, Aldrich), 사슬연장제로서 ethylene diamine(EDA, 99%, Aldrich)을 각각 사용하였다. 실란커플링제인 methyltrimethoxysilane(MTMS, 98%, Aldrich), 3-glycidoxypropyl trimethoxysilane(GPTMS, 98%, Aldrich), 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane(MPTMS, 98%, Aldrich), aminopropyl triethoxysilane(APS, 98.5%, Aldrich)을 사용하여 prepolymer의 NCO기를 capping시켰다. 사용되어진 물은 모든 실험 단계에서 초순수(2차 증류수)를 사용하였다. PTMG는 30 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 PTMG, IPDI와 DMPA를 출발물질로 사용하여 수분산 폴리우레탄을 제조하였다. 1차 반응으로 친수성 그룹을 가진 DMPA를 NMP에 용해시켜 PTMG, IPDI, DBTL과 같이 75 °C에서 교반하면서 중합하여 NCO terminated prepolymer를 제조하였다. Prepolymer 합성이 끝난 후, 온도를 50 °C로 낮추고 실란커플링제인 MTMS, GPTMS, MPTMS, APS를 각각 투입하여 2 hr 동안 반응하여 잔여 NCO기를 capping 시켜 silane terminated prepolymer로 유도하였다. 그 후 중화제인 TEA를 1 hr 동안 투입하여 DMPA의 COOH 그룹을 중화시켰다. 이 용액에 증류수를 서서히 투입하고 1,000 rpm으로 교반하면서 수분산 공정을 수행하였다. 사슬연장 반응은 일정량의 EDA를 소량의 물에 희석한 후 투입하고, 완전히 사슬연장 반응이 끝날 때까지 약 1 hr 동안 교반시켰다. Fig. 1에 이상의 절차에 의한 silylated waterborne polyurethane의 합성절차를 나타내었다.

그 후 이 용액을 스테인레스 판 위에 스핀 코팅 후 140 °C에서 30 min 동안 열경화시켜 코팅 막을 형성하였다. 이때 실란 커플링제의 종류에 따른 코팅 막의 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. 구조분석

FT-IR(FTIR-8400S, Shimadzu)을 이용하여 제조된 prepolymer의 구조분석을 하였다. 시료는 KBr판에 얇게 도포하여 필름 상태로 제

Table 1. Recipe for the preparation of silane terminated waterborne polyurethane

Sample code	Feed								Catalyst	Neutralizer	DDI Water g
	Soft segment	hard segment									
	PTMG mol	IPDI mol	DMPA mol	MPTMS mol	GPTMS mol	MPTMS mol	APS mol	EDA mol	DBTL mol	TEA mol	
W0	0.03	0.0585	0.015	0	0	0	0	0.0135	0.000045	0.015	120
WM	0.03	0.0585	0.015	0.015	0	0	0	0.0135	0.000045	0.015	120
WGP	0.03	0.0585	0.015	0	0.015	0	0	0.0135	0.000045	0.015	120
WMP	0.03	0.0585	0.015	0	0	0.015	0	0.0135	0.000045	0.015	120
WA	0.03	0.0585	0.015	0	0	0	0.015	0.006	0.000045	0.015	120

조한 후 주요 관능기를 확인하였고 구조분석을 통하여 prepolymer 내에 존재하는 미반응 NCO기의 반응 진행 여부를 확인하였다.

2-3-2. 투과율

첨가된 실란 커플링제의 종류에 따른 가시광선 영역에서의 코팅 막의 투과율 변화를 측정하기 위해 제조된 코팅 용액들을 테프론 시트 위에서 상온 건조시켜 투명한 막으로 제조한 뒤, UV-Visible Spectrometer(UV-2450, Shimadzu)를 사용하여 200부터 800 nm의 범위에서 투과율을 측정하였다.

2-3-3. 입도

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

2-3-4. 점도

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

2-3-5. 고형물 함유량

여러 조건으로 제조된 silylated waterborne polyurethane의 고형물 함유량을 측정하기 위해서 105 °C에서 적외선 습윤계(Infrared Moisture Determination Balance FD-610, Kett, Japan)를 사용해 고형분 함유량 분석을 실시하였다.

2-3-6. 연필경도

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

2-3-7. 접착력

ASTM D 3359[18]에 근거하여 경화된 코팅 층에 cutter로 바둑

판 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. 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. Prepolymer의 화학적 구조 분석

Fig. 2는 Fig. 1의 NCO terminated polyurethane 합성공정에서 출발물질인 IPDI, PTMG, DMPA를 혼합하여 반응시켜 3시간 후에 생성된 NCO terminated prepolymer의 FT-IR spectra 측정 결과이다. Fig. 2(a)는 polyurethane을 제조하기 위한 출발물질인 IPDI의 화학구조를 나타내는데 2,270 cm⁻¹에서의 NCO stretch 피크를 관찰할 수 있었고, Fig. 2(b)는 PTMG의 화학구조로서 3,400 cm⁻¹에서의 OH group을 확인할 수 있었다. Fig. 2(c)는 IPDI, PTMG, DMPA를 혼합하여 반응 3시간 후에 생성된 NCO terminated prepolymer의 화학구조이다. 3,300 cm⁻¹에서의 NH bending과 1,610~1,560 cm⁻¹에서의 COO stretch 피크가 나타남으로서 polyurethane prepolymer가 형성되었음을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 polyurethane prepolymer는 3 hr 반응 후 생성될 수 있음을 알 수 있었다. 또한 Fig. 2(a)의 IPDI의 2,270 cm⁻¹에서의 NCO stretch 피크의 강도가 Fig. 2(c)에서의 prepolymer 구조에서 크게 줄어든 것으로부터 우레탄 생성 반응이 진행됨에 따라 NCO양이 감소되는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 3은 NCO/OH 몰비를 1.3로 고정하여 제조된 Fig. 1의 수분산 폴리우레탄 합성 공정에서 출발물질인 IPDI, PTMG, DMPA를 3 hr

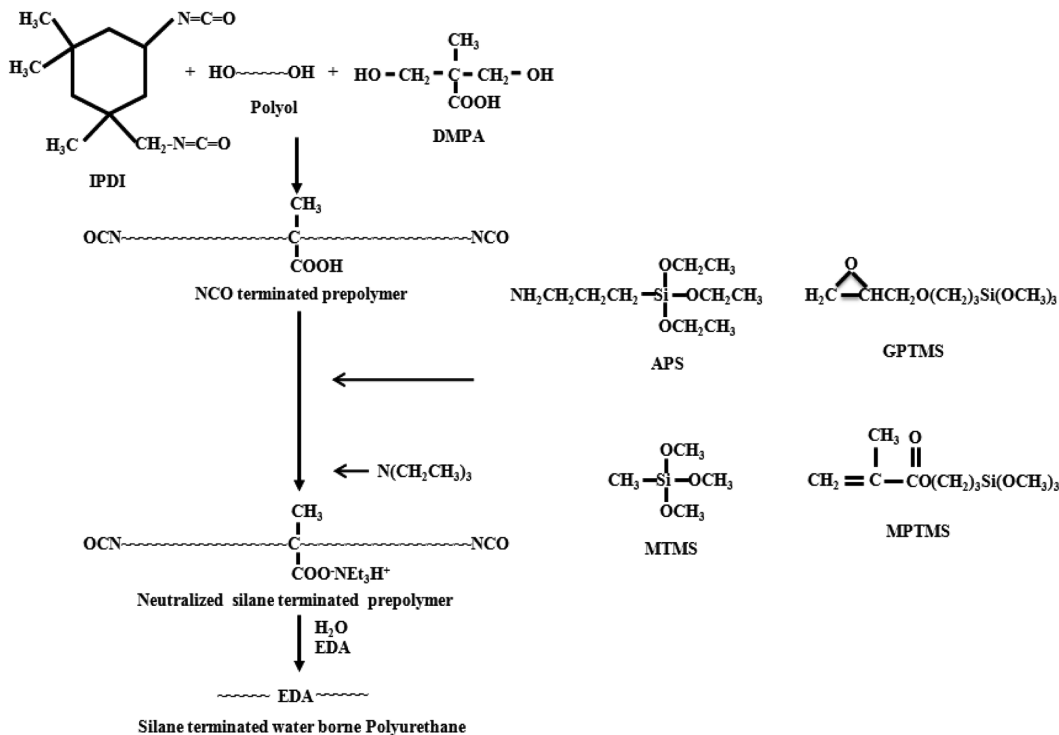


Fig. 1. Overall reaction scheme to prepare silylated waterborne polyurethanes.

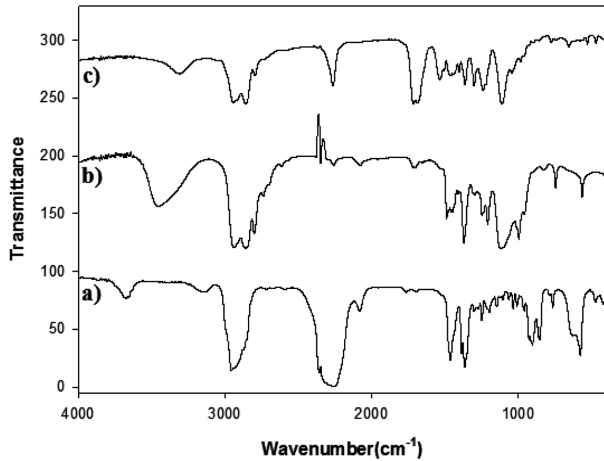


Fig. 2. FT-IR spectra of a) IPDI, b) PTMG and c) prepolymer.

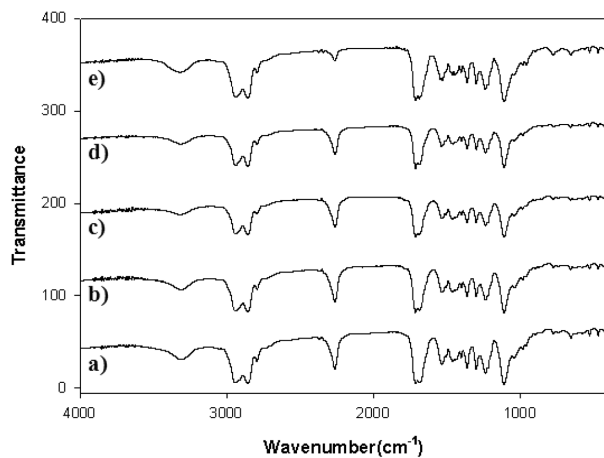


Fig. 3. FT-IR spectra of silylated waterborne polyurethanes prepared with different types of silane coupling agents in Table 1. a) W0, b) WM, c) WGP, d) WMP, e) WA.

Table 2. Properties of coating films prepared with different types of silane coupling agents

Sample code	Type of silane coupling agents	Pencil Hardness	Adhesion
W0	-	2H	5B
WM	MTMS	2H	5B
WGP	GPTMS	3H	5B
WMP	MPTMS	3H	5B
WA	APS	3H	5B

동안 반응시켜 NCO terminated prepolymer를 합성한 후, Table 2와 같이 실란 커플링제의 종류를 다양하게 변화시켜 각각 2 hr 동안 반응하여 합성된 prepolymer의 FT-IR spectra 측정 결과이다. Fig. 3(a)의 실란커플링제가 첨가되지 않고 제조된 prepolymer는 실란커플링제가 첨가되지 않았으므로, $2,270\text{ cm}^{-1}$ 에서 NCO 관능기가 실란커플링제로 capping 되지 못해 많이 존재함을 알 수 있었다. 또한 Fig. 3(b-d)는 prepolymer에 각각 MTMS, GPTMS, MPTMS 등의 실란커플링제 종류를 변화시켜 각각 2 hr 동안 반응시켜 얻어진 prepolymer의 FT-IR spectra이다. 이 그림으로부터 MTMS, GPTMS, MPTMS를 첨가할 경우에 NCO stretch 피크가 실란커플링제를 첨가하지 않은 Fig. 3(a)와 같이 많이 존재함을 알 수 있었

다. 그 이유는 이들 실란커플링제에는 prepolymer의 NCO기와 결합 할 수 있는 아민기가 없기 때문에 prepolymer의 NCO 관능기가 실란커플링제로 capping되지 못하기 때문으로 추정된다. 반면 Fig. 3(e)는 NCO terminated prepolymer에 APS를 첨가한 후 2 hr 동안 반응시켜 얻어진 silane terminated prepolymer의 FT-IR spectra이다. 이 그림으로부터 지금까지의 실란커플링제와는 달리 APS가 첨가되면, NCO stretch 피크의 강도가 약해지는 것으로부터 prepolymer의 측쇄가 APS로 많이 capping되었음을 알 수 있었다. 이상과 같이 다양한 실란커플링제로 capping된 prepolymer를 아민중화제인 TEA와 반응시켜 음이온화된 silane terminated prepolymer를 얻은 후 중류수를 첨가하여 수분산시키고, 사슬연장제인 EDA를 반응시켜 최종의 silylated waterborne polyurethane을 합성하였다.

3-2. 코팅 용액 상태 분석

Fig. 4는 Fig. 1의 합성 절차에서 실란커플링제의 종류를 달리하여 얻어진 silylated waterborne polyurethane 용액의 형성 모습을 나타낸 사진이다. 실란커플링제가 전혀 첨가되지 않았을 경우는 푸른색을 나타내었으나, 실란커플링제인 MTMS, GPTMS, MPTMS가 첨가 되었을 경우에는 연한 푸른색을 나타내다가, APS가 첨가된 경우에는 투명한 노란색을 나타내는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5는 Fig. 4의 silylated waterborne polyurethane 용액의 투과도를 가시광선 영역에서 측정한 결과이다. 실란커플링제가 첨가되면 Fig. 4의 결과와 같이 용액의 탁도가 증가하므로 용액의 투과도가 떨어짐을 알 수 있었다. 이는 prepolymer의 측쇄에 capping되지 못한 여분의 실란커플링제인 MTMS, GPTMS, MPTMS, APS가 수

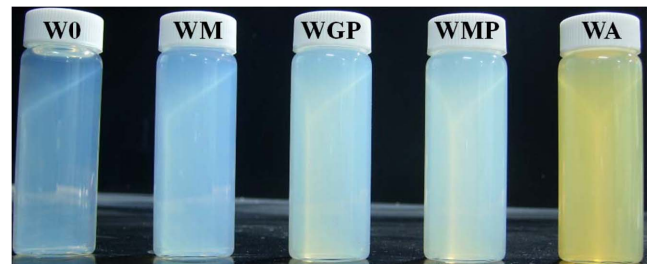


Fig. 4. Photographs of silylated waterborne polyurethanes prepared with different types of silane coupling agents in Table 1.

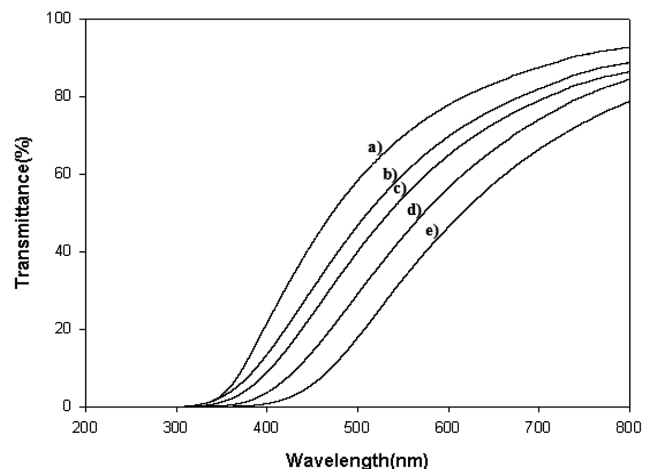


Fig. 5. UV-visible transmittances of silylated waterborne polyurethanes prepared with different types of silane coupling agents in Table 1. a) W0, b) WM, c) WGP, d) WMP, e) WA.

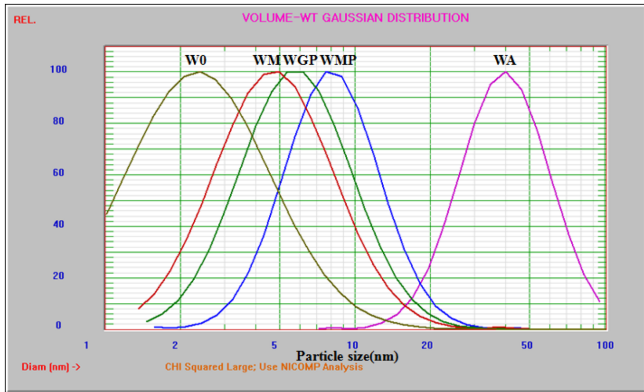


Fig. 6. Particle size distributions of silylated waterborne polyurethanes prepared with different types of silane coupling agents in Table 1.

분산 및 사슬연장 이후 자기들끼리의 자체 응집이 일어나므로 탁도가 증가하기 때문에 사료된다.

3-3. 입도분석

Fig. 6은 prepolymer를 다양한 종류의 실란커플링제와 반응한 후 아민 중화 및 수분산을 거친 후 EDA로 사슬연장시켜 생성된 silylated waterborne polyurethane 용액의 입도분석을 나타낸 그림이다. 실란커플링제가 첨가되지 않은 시료(Table 1에서의 W0)는 2.9 nm의 평균 입경을 보였으나, 실란커플링제인 MTMS(Table 1에서의 WM), GPTMS(Table 1에서의 WGP), MPTMS(Table 1에서의 WMP), APS (Table 1에서의 WA)가 첨가될 경우 각각 5.5, 6.6, 8.9, 43.3 nm로 실란커플링제가 첨가되지 않은 시료보다 평균 입경이 증가함을 알 수 있었다. 또한 APS가 첨가된 silylated waterborne polyurethane이 다른 실란커플링제를 첨가한 시료보다 평균 입경이 더 큰 것을 알 수 있다. 그 이유는 MTMS, GPTMS, MPTMS가 첨가되면 Fig. 3에서 알 수 있듯이 첨가된 실란커플링제는 prepolymer의 NCO기와 capping이 일어나지 않고, 수분산 후에 물에 분산되어 존재하는 실란커플링제 중의 메톡시(Si-OCH₃)기는 물과 반응하여 실라놀(Si-OH)기를 형성하게 된다. 이 실라놀기는 사슬연장제로 첨가된 EDA의 아민 그룹과 결합한 후 우레탄의 NCO 말단기와 결합하여 비교적 작은 크기의 silylated waterborne polyurethane이 제조된다. 반면에 NCO terminated prepolymer에 APS를 첨가하게 되면 prepolymer의 NCO 말단기가 APS로 capping되어 에톡시(Si-C₂H₅) 그룹으로 존재하게 된다. 그 후 Fig. 7에 도시된 바와 같이 폴리우레탄 주사슬에 형성된 에톡시 그룹이 수분산 및 사슬연장 단계에서 물과 가수분해 반응을 통해 실라놀 그룹으로 변화하게 된다. 또한 서로 다른 두 폴리우레탄 분자의 실라놀 그룹 사이에 축합반응이 일어나 두 분자가 결합되어 큰 분자량의 폴리우레탄이 형성되므로, 평균 입자크기가 다른 경우보다 커지게 된다고 판단된다.

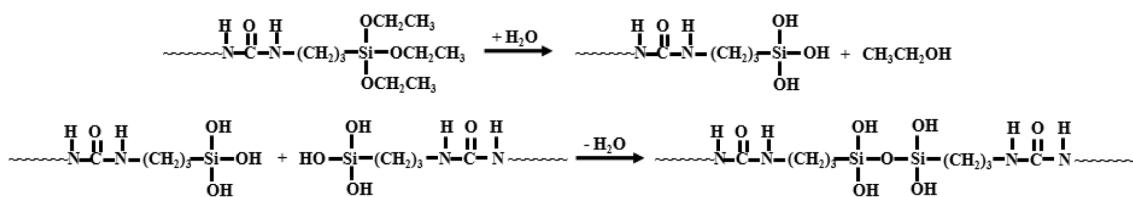


Fig. 7. Scheme to prepare a silylated waterborne polyurethane with a high molecular weight by a condensation reaction.

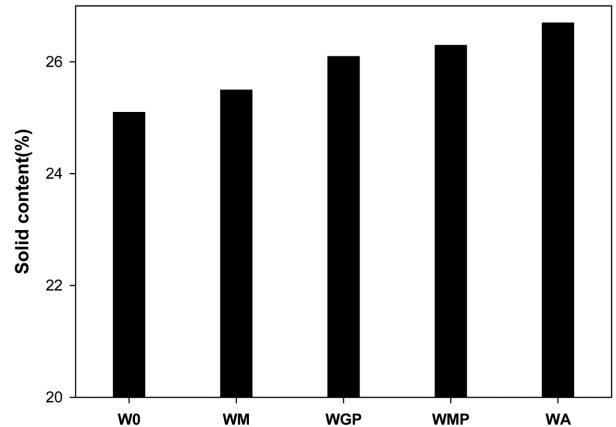


Fig. 8. Solid contents of silylated waterborne polyurethanes prepared with different types of silane coupling agents in Table 1.

3-4. 고형물 함유량 분석

Fig. 8은 Fig. 4의 실란커플링제의 첨가 종류에 따라 얻어진 silylated waterborne polyurethane 용액의 고형물 함유량을 적외선 흡윤계를 이용하여 측정된 결과이다. 측정온도는 105 °C로 고정하였으며, 실란커플링제가 첨가되지 않은 시료는 25.1%의 고형물을 함유한 반면 실란커플링제인 MTMS, GPTMS, MPTMS, APS가 첨가되면 고형물 함유량이 각각 25.5, 26.1, 26.3, 26.7%로 실란커플링제가 첨가되지 않은 시료보다 높은 수치를 보였다. 코팅 용액 내의 고형물 함유량은 코팅 도막의 물성과 상대적으로 관련이 있는데, Table 2에서와 같이 고형물 함유량이 커질수록 코팅 도막의 연필경도가 우수해지는 결과와 잘 일치하고 있다.

3-5. 점도분석

Fig. 9는 Fig. 4의 실란커플링제 종류 변화에 따라 얻어진 silylated waterborne polyurethane 용액의 점도를 Brookfield 점도계를 이용해 측정된 결과이다. 측정온도는 19 °C로 고정하였으며, MTMS, GPTMS, MPTMS와 같은 실란 커플링제가 첨가된 용액의 점도는 상대적으로 실란커플링제가 첨가되지 않은 용액의 점도와 큰 차이를 보이지 않았으며, spindle의 회전속도(rpm) 증가에 따라 점도가 약간 감소하는 약한 슈도플라스틱(pseudoplastic) 거동을 보였다. 반면에 APS가 첨가된 경우에는 실란커플링제가 첨가되지 않은 용액의 점도보다 상대적으로 큰 점도를 보였으며, spindle의 rpm이 증가함에 따라 점도가 크게 감소하는 강한 슈도플라스틱 거동을 보였다. 이 실험에서 MTMS, GPTMS, MPTMS가 첨가된 시료의 점도는 순수한 수분산 폴리우레탄의 점도와 큰 차이가 없지만, APS가 사용된 시료의 점도는 상대적으로 크게 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 앞의 3-3절의 입도분석 결과에서 설명된 바와 같이 NCO terminated prepolymer의 측쇄에 APS가 첨가될 경우, 서로 다른 두 폴리우레탄 분자의 실라놀 그룹 사이에 축합반응이 일어나 두 분자가 결합

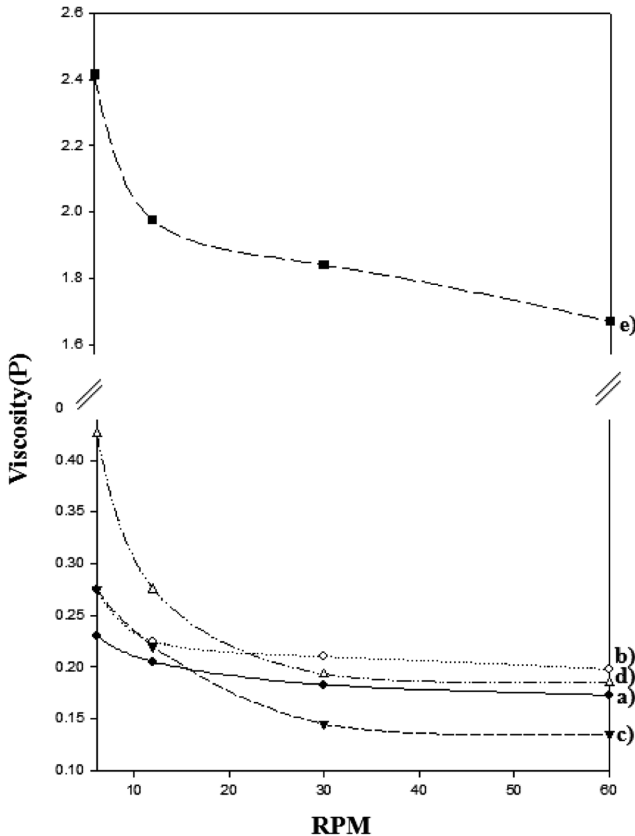


Fig. 9. Viscosity variation as a function of spindle rpm in the silylated waterborne polyurethanes prepared with different types of silane coupling agents in Table 1. a) W0, b) WM, c) WGP, d) WMP, e) WA.

되어 큰 분자량의 폴리우레탄이 형성되므로, 입자 크기가 커져 용액의 점도가 높아지게 된다고 판단된다.

3-6. 코팅 도막의 특성

실란커플링제의 종류 변화에 따라 달리 제조된 Fig. 4의 silylated waterborne polyurethane 용액을 스테인레스 판 위에 스핀 코팅하여 도막을 형성하여, 도막의 연필경도 및 부착력을 Table 2로 나타내었다. W0, WM, WGP, WMP, WA 등 모든 시료의 코팅 도막 상태는 깨끗하였으며 외관상 큰 차이점이 없었다. 그러나 코팅된 도막들은 MTMS가 첨가된 시료를 제외한 GPTMS, MPTMS, APS가 첨가된 시료에서는 연필경도가 순수한 수분산 폴리우레탄 시료의 2H에서 3H로 증가하는 경향을 보였다. 이 결과로부터 실란커플링제인 GPTMS, MPTMS, APS의 첨가는 코팅 막의 연필경도를 향상시킬 수 있는 것을 알 수 있었다. 한편 도막들의 부착력은 5B로 모두 우수한 결과를 보였다.

Fig. 10은 다양한 실란커플링제를 사용하여 제조된 수분산 폴리우레탄 용액을 테프론 판 위에 캐스팅하여 얻어진 두께 1 mm 정도의 코팅 필름들의 투과율을 측정하는 것이다. 실란커플링제가 첨가된 Fig. 10(b-e) 시료의 투과율은 가시광선 영역(400-800 nm)에서 실란커플링제가 첨가되지 않은 Fig. 10(a)의 코팅 막의 투과율보다 약간 감소하는 경향을 보였다. 이는 실란커플링제가 첨가된 코팅 막 중에는 무기물인 silica 성분이 더 많이 존재하기 때문에 코팅 막의 투과율이 감소되었다고 사료된다.

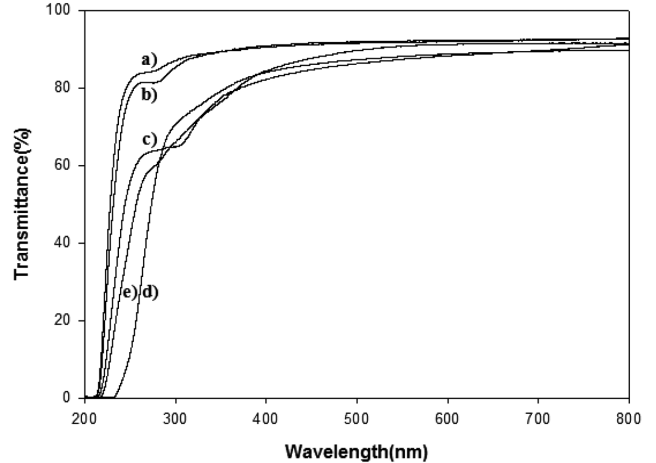


Fig. 10. UV-visible transmittances of silylated waterborne polyurethanes prepared with different types of silane coupling agents in Table 1. a) W0, b) WM, c) WGP, d) WMP, e) WA.

4. 결 론

Isophorone diisocyanate(IPDI), poly(tetramethylene glycol)(PTMG)와 dimethylol propionic acid(DMPA)를 출발물질로 하여 NCO terminated prepolymer를 제조한 후, 잔여 NCO기를 다양한 실란커플링제인 methyl trimethoxysilane(MTMS), 3-glycidoxypropyl trimethoxysilane(GPTMS), 3-methacryloxypropyl trimethoxysilane(MPTMS), aminopropyl triethoxysilane(APS)로 capping시켰다. 그 후 TEA로 중화 및 수분산시킨 후 EDA를 첨가하여 사슬연장시켜 silylated waterborne polyurethane 용액을 합성하였다. 이 과정에 의해 생성된 silylated waterborne polyurethane 용액의 평균 입자 크기, 화학적 구조, 점도, 코팅 도막의 물성 등에 대해 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) IPDI, PTMG와 DMPA를 출발물질로 하여 반응한 결과, 3 hr 반응될 경우 $3,300\text{ cm}^{-1}$ 에서의 NH bending과 $1,610\sim 1,560\text{ cm}^{-1}$ 에서의 COO stretch를 나타냄으로써 폴리우레탄이 형성되었음을 알 수 있었다.

(2) IPDI, PTMG와 DMPA를 3 hr 동안 반응시켜 얻어진 NCO terminated prepolymer에 실란커플링제의 종류를 다르게 하여 각각 2 hr 동안 반응시켜 얻어진 시료들의 FT-IR spectra 결과로부터 MTMS, GPTMS, MPTMS는 사슬연장 전까지는 폴리우레탄 주쇄의 NCO group에 직접적으로 결합을 할 수 없음을 알 수 있었다. 반면에 APS가 첨가되면 NCO stretch 피크의 강도가 줄어드는 것으로부터, prepolymer의 NCO기가 APS로 capping되었음을 알 수 있었다.

(3) 실란커플링제 종류에 따라 제조된 silylated waterborne polyurethane의 평균 입자는 2.9~43.3 nm의 크기를 보였으며, 실란커플링제가 첨가되면서 평균 입자 크기가 증가하였다. 이때 APS가 첨가된 경우가 가장 큰 입자 크기를 나타내었다.

(4) Silylated waterborne polyurethane 용액을 스테인레스 판 위에 코팅하여 얻어진 도막들의 연필경도는 실란커플링제인 GPTMS, MPTMS, APS가 첨가되면서 순수한 수분산 폴리우레탄의 2H에서 3H로 증가하는 경향을 보였다. 이로부터 실란커플링제인 GPTMS,

MPTMS, APS는 코팅 도막의 연필경도를 증가시킬 수 있음을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 지식경제부의 산업원천기술개발 사업의 일환으로 연구되었습니다.

참고문헌

1. Tezuka, Y., Nobe, S. and Shiomi, T., "Synthesis and Surface Formation of 3-Component Copolymers Having Polystyrene-block-poly(dimethylsiloxane) Graft Segments," *Macromolecules*, **28**(24), 8251-8258 (1995).
2. 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).
3. 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).
4. Zhang, Y., Heath, R. J. and Hourston, D. J., "Morphology, Mechanical Properties, and Thermal Stability of Polyurethane-epoxide Resin Interpenetrating Polymer Network Rigid Foams," *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**(3), 406-416(2000).
5. Dadbin, S. and Chaplin, R. P., "Morphology and Mechanical Properties of Interpenetrating Polymer Networks of Poly(allyl diglycol carbonate) and Rigid Polyurethane," *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**(14), 3361-3370(2001).
6. Yoo, J. S. and Chun, H. J., "Application of Polyurethane Adhesives," *Polym. Sci. Technol.*, **10**(5), 578-588(1999).
7. Dieterich, D., "Aqueous Emulsions, Dispersions and Solution of Polyurethanes; Synthesis and Properties," *Prog. Organic Coatings*, **9**, 281-340(1981).
8. Lee, S. Y., Lee, J. S. and Kim, B. K., "Preparation and Properties of Waterborne Polyurethanes," *Polym. Int.*, **42**, 609-735(1996).
9. Thapliyal, B. P., "Advances in Photodegradation and Stabilization of Polyurethanes," *Prog. Polym. Sci.*, **15**(5), 735-750(1990).
10. Kim, B. K. and Lee, J. C., "Dynamic Analysis of Microphase Separations in Polyurethane Ionomers," *Polymer*, **19**(2), 223-228 (1995).
11. Ahn, J. B., Cho, H. K., Jeong, C. N. and Noh, S. T., "Preparation of Ionomeric Polyurethane Dispersions and Effects of Mixed Polyol on the Properties of Polyurethane," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**(2), 230-236(1997).
12. Lee, K. H. and Kim, B. K., "Structure-Property Relationships of Polyurethane Ionomer Acrylates," *Polymer*, **37**(11), 2251-2257 (1996).
13. 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).
14. 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).
15. 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 Aminosilane Terminated Waterborne Polyurethane," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, **48**(4), 434-439(2010).
16. 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), in press(2010).
17. Lai, S. M. and Liu, S. D., "Properties and Preparation of Thermoplastic Polyurethane/Silica Hybrids Using a Modified Sol-Gel Process," *Polymer Eng. Sci.*, 77-86(2007).
18. ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," ASTM International, 927-929(1997).