

수분산 폴리우레탄의 물성에 미치는 Pentaerythritol Triacrylate의 첨가 효과

신용탁 · 홍민기 · 최진주 · 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
(2010년 12월 1일 접수, 2011년 1월 4일 채택)

Effect of Addition of Pentaerythritol Triacrylate on the Properties of Waterborne Polyurethane

Yong Tak Shin, Min Gi Hong, Jin Joo Choi, 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 437-801, Korea

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

(Received 1 December 2010; accepted 4 January 2011)

요 약

Isophorone diisocyanate(IPDI), polycarbonate diol(PCD), dimethylol propionic acid(DMPA)를 출발물질로 하여 NCO terminated prepolymer가 합성되었다. 이 prepolymer의 NCO기를 아크릴 단량체로 capping하기 위해 0~0.024 mole로 첨가량이 조절된 pentaerythritol triacrylate (PETA)가 첨가되었다. 제조된 acrylic terminated polyurethane 용액의 평균 입경은 PETA의 첨가량이 증가함에 따라 증가하였다. 또한 제조된 코팅 필름의 연필경도 및 내마모성은 순수한 수분산 폴리우레탄보다 우수하였다.

Abstract – NCO terminated polyurethane prepolymers were synthesized from isophorone diisocyanate(IPDI), polycarbonate diol(PCD) and dimethylol propionic acid(DMPA). Subsequently, acrylic terminated prepolymers were prepared by capping the NCO groups of polyurethane prepolymers with different moles of pentaerythritol triacrylate (0~0.024 moles) as a acrylate monomer. The average particle size of the acrylic terminated polyurethane solutions was increased with increasing PETA contents. Also, the prepared coating films showed better abrasion resistance and pencil hardness than pure waterborne polyurethane.

Key words: Waterborne Polyurethane, Pentaerythritol Triacrylate, Acrylic Terminated Polyurethane

1. 서 론

수분산 폴리우레탄(Water-borne Polyurethane, WPU)은 폴리우레탄의 주사슬이나 결사슬에 이온기를 도입함으로써 물속에서 안정된 분산 상태를 유지 할 수 있는 자기 유희형 우레탄 수지를 말한다[1]. 비유독성, 비가연성 그리고 공기 중에서 쉽게 오염되지 않은 특성으로 인해 WPU는 종이, 고무, 나무 및 유리 섬유 등의 코팅제 또는 접착제로서 광범위하게 이용되고 있다[1]. 전통적인 방법으로 제조되는 유성 폴리우레탄은 지구 온난화를 유발시키는 요인 중의 하나인 휘발성 유기용매(volatile organic compounds)를 방출하므로 그에 따른 화재의 위험성 및 대기오염과 같은 환경오염을 유발하게 된

다는 단점이 있다[2]. 이로 인하여 80년대 이후 유기용매의 사용규제와 유기 용제류의 가격상승 등으로 인해 코팅이나 접착 산업분야에서는 유성 폴리우레탄을 수용성 수지로 대체하는 차원을 넘어서 수용성/수분산 폴리우레탄만이 가질 수 있는 독특한 구조-물성 설계와 제조공정에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다[2-6]. 그러나 수분산 폴리우레탄은 화학적 가교 구조가 충분하게 형성되지 않을 경우 열적 안정성, 내약품성, 내용매성, 내수성과 기계적 물성 등이 떨어져 그 응용에 제한을 받게 된다.

이러한 수분산 폴리우레탄의 미흡한 열적 안정성 및 기계적 물성을 보완하기 위해 clay, silica, alumina 등의 무기물을 수지 내에 도입시키는 연구가 활발하게 진행되고 있다[7-9]. Shin 등[10]은 수분산 폴리우레탄에 silica 성분인 tetraethylorthosilicate를 첨가함에 의해 열적안정성이 향상된다고 보고하였으며, sol-gel process를 적용

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

할 경우 수분산 폴리우레탄의 기계적 물성을 보완할 수 있다고 보고하였다[11]. Hong 등[12]은 수분산 폴리우레탄을 제조한 후 colloidal silica와 혼합하여 얻어진 nanocomposite의 열적 안정성이 순수한 수분산 폴리우레탄보다 우수하다고 보고하였다. 또한 Lai와 Liu[13]는 폴리우레탄 엘라스토머에 polysilicic acid를 첨가함에 의해 얻어진 PU/silica hybrid가 우수한 기계적 물성을 보이는 것을 밝혀내었다.

아크릴 고분자는 비교적 가격이 저렴하며, 뛰어난 내약품성과 광택유지성, 내황변성, 내수성 및 기계적 강도가 우수하여 코팅 산업 전반에 다양하게 응용되어 사용되어지고 있다[14]. Kang 등[15]은 폴리우레탄에 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)를 사용하여 가교구조를 갖게 하여, 변성 폴리우레탄 수분산체(PUD)를 합성하였다. 그들은 HEMA 함량 증가에 따라 PUD의 분자량 및 인장강도가 증가한다고 보고하였다.

본 연구에서는 수분산 폴리우레탄 수지의 미흡한 기계적 물성을 보완하기 위해 기존의 silica나 alumina와 같은 무기물을 사용하지 않고, 아크릴단량체인 pentaerythritol triacrylate를 사용하여 수분산 폴리우레탄 수지의 화학적 가교밀도를 증가시키려 시도하였다. 즉, IPDI, PCD, DMPA를 출발물질로 사용하여 NCO terminated prepolymer를 제조한 후, 이 prepolymer에 pentaerythritol triacrylate(PETA)를 첨가하여 prepolymer의 주쇄 말단기의 잔여 NCO기를 capping시켜 acrylic terminated prepolymer로 유도한 후, 아민기로 중화시키고 수분산 및 사슬 연장 과정을 거쳐 acrylic terminated waterborne polyurethane을 합성하였다. 이 과정에서 PETA 첨가량에 따른 acrylic terminated waterborne polyurethane의 입도 변화와 코팅 도막의 연필경도, 내마모성 및 부착성 등의 물성 변화에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

2-1. 시약

본 연구에서는 이소시아네이트로서 isophorone diisocyanate(IPDI, 98%, Aldrich), 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-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. Pentaerythritol triacrylate(PETA, Miwon Commercial, Korea)를 사용하여 prepolymer의 NCO기를 capping시켰다. 사용되어진 물은 모든 실험 단계에서 초순수(2차 증류수)를 사용하였다. PCD는 30의 건조오븐에서 보관 후 사용하였으며, 나머지 시약은 정제 및 약품 처리과정 없이 그대로 사용하였다.

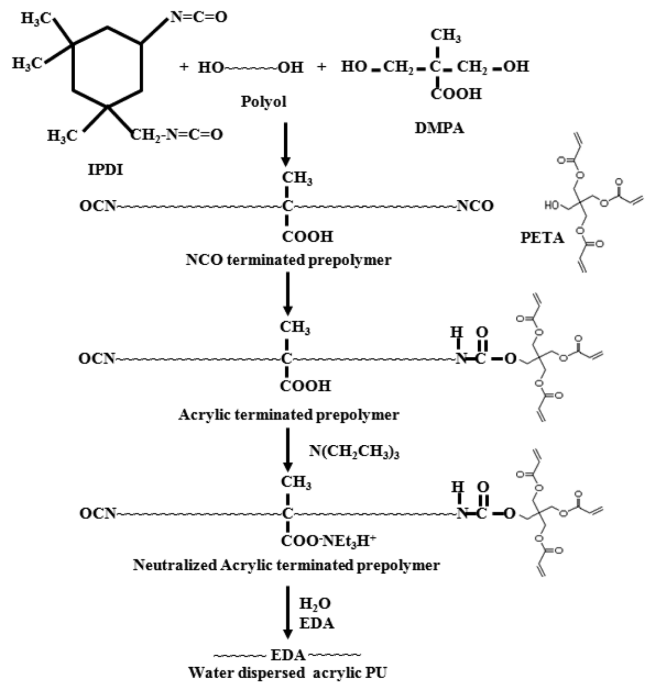


Fig. 1. Overall reaction scheme to prepare acrylic terminated polyurethanes.

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 °C에서 교반하면서 중합하여 NCO terminated prepolymer를 제조하였다. Prepolymer 합성이 끝난 후, 아크릴 단량체인 PETA를 투입하여 4 hr 동안 반응하여 잔여 NCO기를 capping시켜 acrylic terminated prepolymer로 유도하였다. 그 후 온도를 50 °C로 낮추고 중화제인 TEA를 1 hr 동안 투입하여 DMPA의 COOH 그룹을 중화시켰다. 이후 증류수를 서서히 투입하고 1,000 rpm으로 교반하면서 수분산 공정을 수행하였다. 사슬연장 반응은 일정량의 EDA를 소량의 물에 희석한 후 투입하고, 사슬연장 반응이 끝날 때까지 약 1 hr 동안 교반시켰다. Fig. 1에 이상의 절차에 의한 acrylic terminated polyurethane의 합성절차를 나타내었다.

그 후 이 용액을 스테인레스 판 위에 스프인 코팅 후 열경화시켜 (140 °C, 30 min) 코팅 막을 형성하였다. 이때 PETA의 첨가량이 코팅 도막의 연필경도, 기재와의 부착성 등의 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 본 연구에 사용된 시료의 첨가량 및 조성을 Table 1로 나타내었다.

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

Sample code	Feed								
	Soft segment		Hard segment			Catalyst		Neutralizer	
	PCD mol	IPDI mol	DMPA mol	PETA mol	EDA mol	DBTL mol	TEA mol	DDI Water g	
AU0	0.03	0.585	0.015	0	0.0135	0.000045	0.015	120	
AU1	0.03	0.585	0.015	0.015	0.006	0.00009	0.015	120	
AU2	0.03	0.585	0.015	0.02	0.0035	0.00009	0.015	120	
AU3	0.03	0.585	0.015	0.024	0.0015	0.00009	0.015	120	

2-3. 분석방법

2-3-1. 구조분석

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

2-3-2. 투과율

PETA의 첨가량에 따른 가시광선 영역에서의 코팅 용액 및 코팅 도막의 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 관찰하였다.

2-3-3. 입도

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

2-3-4. 내마모성

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

2-3-5. 고형물 함유량

여러 조건으로 제조된 acrylic terminated polyurethane의 고형물 함유량을 측정하기 위해서 105 °C에서 적외선 습윤계 (Infrared Moisture Determination Balance FD-610, Kett, Japan) 분석을 실시하였다.

2-3-6. 점도

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

2-3-7. 연필경도

연필경도는 연필경도 측정기(CORE TECH)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.

2-3-8. 접착력

ASTM D 3359 [16]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. 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. Acrylic terminated prepolymer의 구조 확인

Fig. 2는 Fig. 1의 acrylic terminated polyurethane 합성공정에서

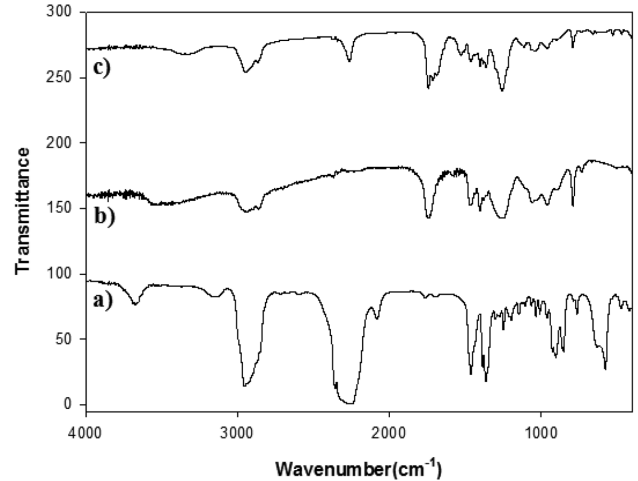


Fig. 2. FT-IR spectra a) IPDI, b) PCD and c) prepolymer.

출발물질인 IPDI, PCD, DMPA를 혼합하여 polyurethane prepolymer 합성 시 생성된 NCO terminated prepolymer의 FT-IR spectra 측정 결과이다. Fig. 2(a)는 폴리우레탄을 제조하기 위한 출발물질인 IPDI의 화학구조로 2,270 cm^{-1} 에서의 NCO stretch 피크를 확인할 수 있었고, Fig. 2(b)는 출발물질인 PCD의 화학구조로서 3,400 cm^{-1} 에서의 OH group을 확인할 수 있었다. Fig. 2(c)는 IPDI, PCD, DMPA를 혼합하여 반응한 2 hr 후에 생성된 NCO terminated prepolymer의 화학적 구조이다. 3,300 cm^{-1} 에서의 NH bending과 1,610~1,560 cm^{-1} 에서의 COO stretch가 나타남으로써 우레탄 결합이 형성되었음을 알 수 있었으며, 2 hr 동안의 반응으로 인해 2,270 cm^{-1} 에서의 NCO stretch 피크가 많이 감소되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 3(a)~(d)는 Fig. 1에서 NCO/OH 몰비를 1.3으로 고정하여 제조된 acrylic terminated polyurethane 합성 공정에서 출발물질인 IPDI, PCD, DMPA를 2 hr 동안 반응시켜 NCO terminated prepolymer를 합성한 후 Table 2와 같이 아크릴 단량체인 PETA의 첨가 물수를 변화시켜 각각 4 hr 동안 반응하여 합성된 acrylic terminated prepolymer의 FT-IR spectra 측정 결과이다. Fig. 3(a)의 PETA가 첨

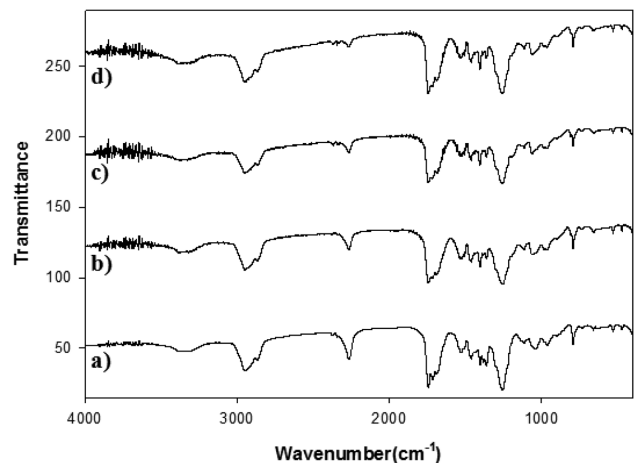


Fig. 3. FT-IR spectra of acrylic terminated polyurethanes prepared with different moles of PETA and reacted for 4 hr. a) 0 mole, b) 0.015 mole, c) 0.020 mole and d) 0.024 mole.

Table 2. Properties of coating films prepared from WPU with different amounts of PETA

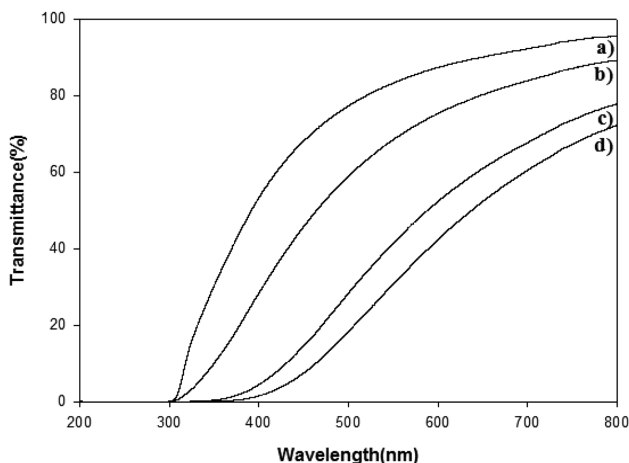
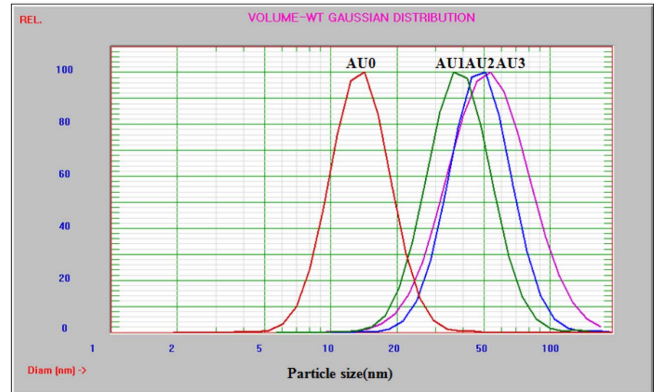
Sample code	Amount of PETA (mole)	Pencil Hardness	Adhesion
AU0	0	3H	5B
AU1	0.015	7H	5B
AU2	0.020	8H	5B
AU3	0.024	8H	5B

가되지 않은 경우에는 $2,270\text{ cm}^{-1}$ 에서 NCO 관능기가 많이 존재함을 알 수 있었다. 반면 Fig. 3(b)~(d)의 PETA의 첨가량이 각각 0.015, 0.020, 0.024 mole인 경우에는 PETA의 첨가량이 증가함에 따라 NCO stretch 피크의 강도가 약해지는 것을 알 수 있으며, 이로 부터 prepolymer의 측쇄가 PETA로 더 많이 capping되었음을 알 수 있었다. 이후 아민중화제인 TEA를 반응하여 음이온화된 acrylic terminated prepolymer를 얻은 후 증류수를 첨가해 수분산시키고, 사슬연장제인 EDA를 반응시켜 최종의 acrylic terminated polyurethane을 합성하였다.

3-2. 코팅 용액 상태 분석

Fig. 4는 Fig. 3의 PETA 첨가량을 달리하여 얻어진 acrylic terminated polyurethane 용액의 형성 모습을 나타낸 사진이다. PETA가 전혀 첨가되지 않았을 경우는 푸른색을 나타내었으나, PETA가 첨가된 경우에는 연한 흰색을 나타내어 탁도가 증가함을 알 수 있었다.

Fig. 5는 Fig. 4의 acrylic terminated polyurethane 용액의 투과도를 가시광선 영역에서 측정된 결과이다. 아크릴 단량체(PETA)의 첨

**Fig. 4. Photographs of acrylic terminated prepolymers prepared with different moles of PETA in Table 1.****Fig. 5. UV-visible transmittances of acrylic terminated polyurethanes prepared with different moles of PETA. a) 0 mole, b) 0.015 mole, c) 0.020 mole and d) 0.024 mole.****Fig. 6. Particle size distributions of acrylic terminated polyurethanes with different moles of PETA in Table 1.**

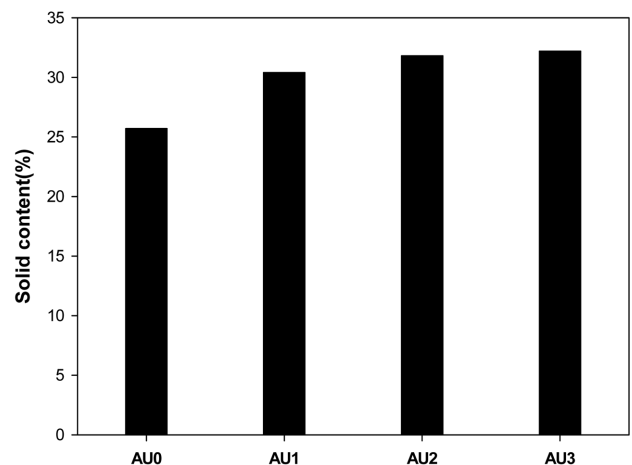
가량이 증가함에 따라 Fig. 4의 결과에서 알 수 있듯이 용액의 탁도가 증가하므로 용액의 투과도가 감소함을 알 수 있었다. 이는 아크릴 단량체의 첨가량이 증가함에 따라 polyurethane의 주사슬과 결합된 PETA의 양이 증가하여, polyurethane의 평균 입자크기가 커지므로 용액의 탁도가 증가한다고 사료된다.

3-3. 입도분석

Fig. 6은 PETA의 첨가량을 변화시켜 얻어진 acrylic terminated prepolymer를 아민 중화 및 수분산시킨 후 EDA로 사슬연장시켜 최종적으로 얻어진 acrylic terminated polyurethane 용액의 입도분석을 나타낸 결과이다. PETA가 전혀 첨가되지 않았을 경우에는 14.3 nm의 평균 입경을 보였으나, PETA의 첨가량이 0.015, 0.020, 0.024 mole로 증가함에 따라 각각 40.6, 50.2, 57.3 nm로 평균 입경이 증가함을 알 수 있다. 그 이유는 Fig. 1로 나타난 것과 같이 NCO terminated prepolymer에 PETA를 첨가하게 되면 prepolymer의 말단기가 PETA로 capping되어 아크릴 그룹으로 존재하게 된다. 이때 PETA 양 증가에 따라 polyurethane 주사슬과 결합된 아크릴 단량체의 양이 증가하므로 평균 입자크기가 커지게 된다고 판단된다.

3-4. 고형물 함유량 분석

Fig. 7은 Table 1에서 PETA 첨가량이 변화되어 얻어진 acrylic terminated polyurethane 용액의 고형물 함유량을 적외선 흡윤계를

**Fig. 7. Solid contents of acrylic terminated polyurethanes with different moles of PETA in Table 1.**

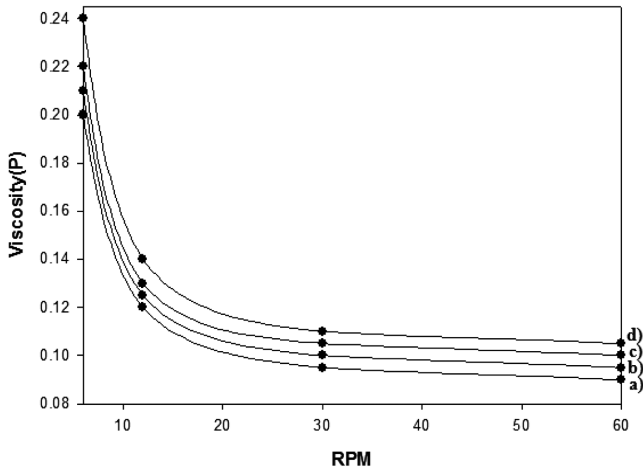


Fig. 8. Viscosity variation as a function of spindle rpms in the acrylic terminated polyurethanes prepared with different moles of PETA. a) 0 mole, b) 0.015 mole, c) 0.02 mole and d) 0.024 mole.

이용하여 측정된 결과이다. 측정온도는 105로 고정하였으며, 아크릴 단량체가 첨가되지 않은 시료는 25.7%의 고형물을 함유하고 있었다. 그러나 아크릴 단량체인 PETA의 첨가량이 0.015, 0.020, 0.024 mole로 증가하면서 고형물 함유량이 각각 30.4, 31.8, 32.2%로 증가하는 경향을 보였다.

3-5. 점도분석

Fig. 8은 Fig. 4의 PETA의 첨가량이 변화되어 얻어진 acrylic terminated polyurethane 용액의 점도를 Brookfield 점도계를 이용해 측정된 결과이다. 이때 측정온도는 19 °C로 고정하였다. PETA의 첨가량이 다른 모든시료에서 spindle의 회전속도(rpm) 증가에 따라 점도가 감소하는 슈도플라스틱(pseudoplastic) 거동을 보였다. 이 실험에서 PETA의 첨가량이 많아질수록 일정한 rpm에서 시료의 점도가 증가하는 경향을 보였는데 이것은 PETA가 첨가될 경우 prepolymer의 NCO 말단기에 PETA가 capping되기 때문에 앞의 Fig. 6의 입도분석에서 나타난 것처럼 입자 크기가 커지므로 용액의 점도가 높아지게 된다고 판단된다.

3-6. 코팅 도막의 내마모성

Fig. 9는 PETA의 첨가량을 변화시켜 제조된 acrylic terminated polyurethane 용액의 내마모도를 측정하기 위해, 기재인 PC 위에 코팅 도막을 형성한 결과이다. 이때 코팅 도막의 내마모도를 측정하기 위해 70 rpm, 100회전의 조건에서 500 g의 내마모휠로 코팅 도막을 마모시킨 후 마모된 정도를 UV-Vis spectrometer에서 600 nm 파장에서 코팅 도막의 투과율을 측정하여 결정하였다. 코팅 도막의 내마모도 정도는 다음과 같이 투과도 손실%(Transmittance Loss %)를 정의하여 결정하였으며, 투과도 손실%가 작을수록 시료의 내마모도가 우수함을 의미한다[17].

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

A=시료의 내마모도 측정 후의 600 nm 파장에서의 투과율(%)

B=시료의 내마모도 측정 전의 600 nm 파장에서의 투과율(%)

먼저 순수한 수분산 폴리우레탄으로 제조된 경우에는 코팅 도막의 투과율 손실 %가 61%로 내마모성이 좋지 않았으나, PETA의 첨

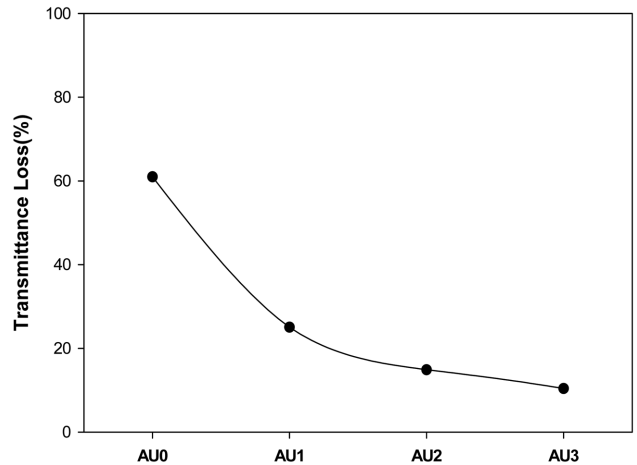


Fig. 9. Transmittance loss% of coating films after Taber abrasion test with a load of 500 g.

가량이 0.015, 0.020, 0.024 mole로 증가함에 따라 각각 25, 15, 10%로 투과율 손실%가 감소하면서 내마모성이 증가하는 경향을 보였다. 이는 폴리우레탄 prepolymer 주수지에 PETA가 화학적으로 결합하면서 폴리우레탄 주수지의 화학적 가교밀도를 증가시키기 때문에 내구성이 증가하게 된다고 판단된다.

3-7. 코팅 도막의 연필경도 및 부착력

Table 2에서는 PETA의 첨가량에 따라 달리 제조된 acrylic terminated polyurethane 용액을 기재인 스테인레스 판 위에 스핀 코팅하여 도막을 형성한 후 코팅 도막의 연필경도 및 부착력을 측정하였다. AU0-AU3 시료들의 코팅 도막 상태는 깨끗하였으며 외관상 큰 차이점이 없었다. Table 2에 제시된 것처럼 코팅된 도막들의 연필경도는 PETA의 첨가량이 증가하면서 3H에서 8H로 크게 향상되는 경향을 보였다. 이는 prepolymer의 측쇄에 capping된 PETA가 폴리우레탄 주수지의 가교밀도를 증가시키므로 코팅 도막의 기계적 물성이 향상된다고 판단된다. 한편 코팅 도막들의 부착력은 5B로 모두 우수한 결과를 보였다.

4. 결 론

Isophorone diisocyanate(IPDI), polycarbonate diol(PCD)과 dimethylol propionic acid(DMPA)를 출발물질로 하여 NCO terminated prepolymer를 제조한 후, 잔여 NCO기를 아크릴 단량체인 pentaerythritol triacrylate(PETA)로 capping시켜 acrylic terminated prepolymer를 합성하였다. 그 후 TEA로 중화 및 수분산시킨 후 EDA를 첨가해 사슬연장시켜 acrylic terminated polyurethane을 합성하였다. 이때 PETA의 첨가량 변화에 따른 acrylic terminated polyurethane의 평균 입자 크기 및 점도 변화와 코팅 도막의 물성 등에 대해 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) IPDI, PCD와 DMPA를 출발물질로 하여 2 hr 반응한 경우 3,300 cm⁻¹에서의 NH bending과 1,610~1,560 cm⁻¹에서의 COO stretch를 나타냄으로써 폴리우레탄 결합이 형성되었음을 알 수 있었다.

(2) IPDI, PCD와 DMPA를 2 hr 동안 반응시켜 얻어진 NCO

terminated prepolymer에 PETA의 첨가량을 달리하여 각각 4 hr 동안 반응시켜 얻어진 시료들의 FT-IR spectra 결과로부터 PETA의 첨가량이 증가함에 따라 NCO stretch 피크의 강도가 줄어들어, prepolymer 내의 NCO기가 PETA로 더 많이 capping되었음을 알 수 있었다.

(3) PETA의 첨가량에 따라 제조된 acrylic terminated polyurethane 용액의 평균 입도는 14.3~57.3 nm의 크기를 보였으며, PETA의 첨가량이 증가할수록 평균 입자 크기는 증가하였다.

(4) Acrylic terminated polyurethane 용액을 스테인레스 판 위에 코팅하여 얻어진 코팅 도막들의 연필경도는 PETA 첨가량이 증가하면서 3H에서 8H로 크게 증가하는 경향을 보였다.

감 사

본 연구는 지식경제부의 산업원천기술개발 사업의 일환으로 연구되었습니다.

참고문헌

- Dieterich, D., "Aqueous Emulsions, Dispersions and Solution of Polyurethanes; Synthesis and Properties," *Prog. Organic Coatings*, **9**, 281-340(1981).
- Dieterich, D., "Aqueous Emulsions, Dispersions and Solution of Polyurethanes; Synthesis and Properties. I," *Angew. Makromol. Chem.*, **98**, 281-340(1981).
- Hepburn, C., "Polyurethane Elastomer," Elsevier, London, 1982.
- Cooper, S. L. and Tobosky, A. V., "Properties of Linear Elastomer Polyurethane," *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1837-1844(1966).
- Yoo, J. S. and Chun, H. J., "Application of Polyurethane Adhesives," *Polym. Sci. Technol.*, **10**(5), 578-588(1999).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- 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).
- Lai, S. M. and Liu, S. D., "Properties and Preparation of Thermoplastic Polyurethane/Silica Hybrids Using a Modified Sol-Gel Process," *Polymer Eng. Sci.*, **47**(2), 77-86(2007).
- Cheong, I. W., Lee, J. K. and Kim, J. H., "Synthesis and Characterization of Poly(urethane-ethyl acrylate) Hybrid Emulsion," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**(1), 86-92(2005).
- Kang, S. G., Park, C. J., Jang, J. S. and Ryu, H., "Synthesis and Mechanical Properties of HEMA Modified Polyurethane Dispersion," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**(1), 46-50(2002).
- ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," ASTM International, 927-929(1997).
- Hwang, J. H. and Song, K. C., "Preparation of UV-Curable Organic-Inorganic Hybrid Hard Coatings Using Alumina Sols and Acrylate Monomers," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **49**(3), 277-284(2011).