

아크릴 단량체 종류 변화가 수분산 Polyurethane Dispersion의 물성에 미치는 영향

신용탁 · 홍민기 · 김병석 · 이원기* · 유병원* · 이명구** · 송기창†

건양대학교 화공생명학과
320-711 충남 논산시 내동 26
*한진화학주식회사 기술연구소
437-801 경기도 의왕시 고천동 333
**케이엘텍
경기도 화성시 봉담읍 유리 68
(2011년 1월 4일 접수, 2011년 1월 31일 채택)

Effect of Types of Acrylate Monomers on the Properties of Waterborne Polyurethane Dispersion

Yong Tak Shin, Min Gi Hong, Byung Suk Kim, 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-eup, Hwaseong-si, Gyeonggi 445-872, Korea

(Received 4 January 2011; accepted 31 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 다양한 아크릴 단량체인 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA), 2-hydroxyethyl acrylate(HEA), pentaerythritol triacrylate(PETA)가 첨가되었다. 제조된 용액의 평균 입경은 아크릴 단량체가 첨가되면서 증가하였다. 또한 제조된 코팅 막의 연필경도 및 내마모성은 순수한 수분산 폴리우레탄보다 우수하였으며, 아크릴 단량체 중에서 PETA가 가장 우수한 물성을 보였다.

Abstract – NCO terminated polyurethane prepolymers were synthesized from isophorone diisocyanate(IPDI), polycarbonate diol(PCD) and dimethylol propionic acid(DMPA). Subsequently, acrylic terminated polyurethanes were prepared by capping the NCO groups of polyurethane prepolymers with different types of acrylate monomers, such as 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA), 2-hydroxyethyl acrylate(HEA) and pentaerythritol triacrylate(PETA). The average particle sizes of the acrylic terminated polyurethane solutions were increased by capping acrylate monomers. Also, the prepared coating films showed better abrasion resistance and pencil hardness than those of pure waterborne polyurethanes. The coating film with PETA exhibited the best abrasion resistance and pencil hardness of coating films prepared with three acrylate monomers.

Key words: Waterborne Polyurethane, 2-Hydroxyethyl Methacrylate, 2-Hydroxyethyl Acrylate, Pentaerythritol Triacrylate, Acrylic Terminated Polyurethane

1. 서 론

최근 세계 각국의 중화학공업에 따른 석유계 자원의 대량소비로 인하여 자연환경의 정화능력이 따르지 못해 심각한 대기오염 문제를 발생시키고 있다. 각종 산업에 의한 대기오염 중 큰 비중을 차지하는 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOC)의 삭감은 도료공업에서 시작되었으며, 이에 관한 대응으로 도료업계에서는 환경친화적 도료의 개발에 심혈을 기울이고 있다. 수분산 폴리우레탄

은 지금까지 연구된 환경친화적 도료 중 대표적인 사례이다[1,2]. 수분산 폴리우레탄은 휘발성 유기화합물을 함유하지 않으므로 유성 폴리우레탄에 비하여 작업장 내의 환경적 규제 측면과 작업자의 인체에 무해한 용매로 이루어져 있기 때문에 산업적 가치가 크다. 따라서 수분산 폴리우레탄은 섬유, 피혁, 고무, 접착제, 코팅제 등 중요한 재료로 사용되고 있으며 특히 도료, 잉크, 특수 코팅 등의 바인더로서 매우 광범위하게 사용되고 있다[3,4]. 그러나 수분산 폴리우레탄은 유기 용제 타입의 폴리우레탄에 비하여 상대적으로 부족한 물성을 갖고 있으므로 이를 향상시키기 위하여 다양한 연구가 이루어지고 있다.

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

Shin 등[5]은 silica 성분인 tetraethylorthosilicate를 수분산 폴리우레탄에 적용함으로써 수분산 폴리우레탄의 미흡한 열적안정성을 보완할 수 있다고 보고하였으며, 또한 수분산 폴리우레탄에 sol-gel process를 적용하여 코팅 막의 표면경도를 증진시킬 수 있다고 보고하였다[6]. Hong 등[7]은 수분산 폴리우레탄을 제조한 후 colloidal silica와 혼합하여 얻어진 nanocomposite의 열적 안정성이 순수한 수분산 폴리우레탄보다 우수하다고 보고하였다.

아크릴 단량체는 기계적 강도, 내수성, 내후성, 내산성, 광택 유지성, 안료 혼화성 등의 물성이 우수하다고 알려져 있다[8-10]. 이러한 장점을 갖고 있는 아크릴 단량체를 이용하여 제조되는 수분산 폴리우레탄 아크릴 하이브리드는 기계적 강도의 시너지 효과로 인해 수분산 폴리우레탄이 갖고 있는 미흡한 기계적 물성을 향상시킬 수 있다고 판단된다[11]. Kang 등[12]은 수분산 폴리우레탄에 아크릴 단량체인 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 폴리우레탄의 미흡한 기계적 강도를 보완하기 위해 기존의 silica나 alumina와 같은 무기물 대신에 다양한 종류의 아크릴 단량체를 사용하였다. 즉, IPDI, PCD, DMPA를 출발물질로 사용하여 NCO terminated prepolymer를 제조한 후, 이 prepolymer에 다양한 아크릴 단량체인 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA), 2-hydroxyethyl acrylate(HEA), pentaerythritol triacrylate(PETA)를 첨가하여 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 아크릴 단량체 종류가 acrylic terminated waterborne polyurethane의 입도, 화학적 구조와 코팅 막의 연필경도, 내마모성 및 부착성 등의 물성 변화에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

2. 실험 방법

2-1. 시약

본 연구에서는 이소시아네이트로서 isophorone diisocyanate(IPDI, 98%, Aldrich), 폴리올로서 polycarbonate diol(PCD, Mw: 1000, Asahi Kasei)를 사용하였다. 친수성기를 도입하기 위해 dimethylol propionic acid(DMPA, 98%, Aldrich)를 사용하였으며, DMPA의 용매로서 1-methyl-2-pyrrolidinone(NMP, 99%, Aldrich)을 사용하였다. 촉매로서는 dibutyltin dilaurate(DBTL, 95%, Aldrich), 중화제로는 triethylamine(TEA, 99.5%, Aldrich), 사슬연장제로서 ethylene diamine(EDA, 99%, Aldrich)을 각각 사용하였다. 아크릴 단량체인 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA, 97%, Aldrich), 2-hydroxyethyl acrylate(HEA, 96%, Aldrich), pentaerythritol triacrylate(PETA, Miwon Commercial, Korea)를 사용하여 prepolymer의 NCO기를 capping시켰다. 물은 모든 실험 단계에서 초순수(2차 증류수)를 사용하였다. PCD는 30 °C 건조 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 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, 온도를 60~70 °C로 낮추고 아크릴 단량체인 HEMA, HEA, PETA를 각각 투입하여 4 h 동안 반응하여 잔여 NCO기를 capping시켜 acrylic terminated prepolymer로 유도하였다. 그 후 중화제인 TEA를 투입하여 1 h 동안 반응시킴에 의해 DMPA의 COOH 그룹을 중화시켰다. 이후 증류수를 서서히 투입하고 1,000 rpm으로 교반하면서 수분산 공정을 수행하였다. 사슬연장 반응은 일정량의

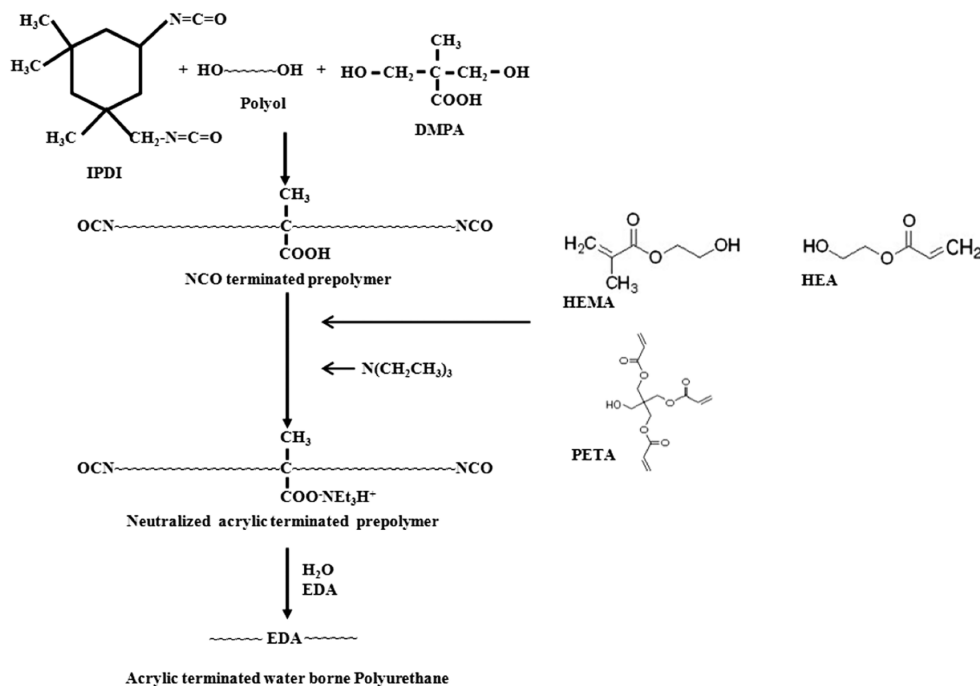


Fig. 1. Overall reaction scheme to prepare acrylic terminated polyurethanes.

Table 1. Recipe for the preparation of acrylate monomers added in waterborne polyurethane

Sample Code	Feed									
	Soft Segment			Hard segment				Catalyst	Neutralizer	
	PCD	IPDI	DMPA	HEMA	HEA	PETA	EDA	DBTL	TEA	DDI Water
	mol	mol	mol	mol	mol	mol	mol	mol	mol	g
W0	0.03	0.0585	0.015	0	0	0	0.0135	0.000045	0.015	120
WHM	0.03	0.0585	0.015	0.015	0	0	0.006	0.00009	0.015	120
WHA	0.03	0.0585	0.015	0	0.015	0	0.006	0.00009	0.015	120
WA	0.03	0.0585	0.015	0	0	0.015	0.006	0.00009	0.015	120

EDA를 소량의 물에 희석한 후 투입하고, 완전히 사슬연장 반응이 끝날 때까지 약 1 h 동안 교반시켰다. Fig. 1에 이상의 절차에 의한 acrylic terminated polyurethane의 합성절차를 나타내었다.

그 후 이 용액을 스테인레스 판 위에 스핀 코팅 후 열 경화(140 °C, 30 min)시켜 코팅 막을 형성하였다. 이때 아크릴 단량체의 종류에 따른 코팅 막의 연필경도 및 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 사용하여 제조된 prepolymer의 구조분석을 하였다. 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

첨가된 아크릴 단량체 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 200~800 nm 파장의 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. 점도

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

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. 연필경도

연필경도는 경도 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.

2-3-7. 접착력

ASTM D 3359[13]에 근거하여 경화된 코팅 층에 cutter로 바둑판

모양의 홈을 낸 후 그 위에 3 M 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 수회 떼어 내어 코팅 층과 기재와의 밀착정도를 관찰하였다. 코팅된 지지체 표면에 1 mm 간격으로 11×11로 십자형으로 칼집을 내어 100개의 정방형을 만들고, 그 위에 테이프(3 M 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 구조 확인

Fig. 2(a)~(d)는 Fig. 1의 NCO/OH 몰비를 1.3로 고정하여 제조된 acrylic terminated polyurethane 합성 공정에서 출발물질인 IPDI, PCD, DMPA를 2 hr 동안 반응시켜 NCO terminated prepolymer를 합성한 후 Table 1과 같이 아크릴 단량체의 종류를 다양하게 변화시켜 각각 4 hr 동안 반응하여 합성된 acrylic terminated prepolymer의 FT-IR spectra 측정 결과이다. Fig. 2(a)의 IPDI, DMPA와 PCD를 2 hr 동안 반응시켜 얻어진 prepolymer에서는 2,270 cm⁻¹에서 NCO 관능기가 많이 존재함을 알 수 있었다. 반면 Fig. 2(b)~(d)는 IPDI, DMPA와 PCD를 반응시켜 얻어진 NCO terminated prepolymer에 각각 HEMA, HEA, PETA 등의 아크릴 단량체 종류를 변화시켜 4 hr 동안 반응시켜 얻어진 acrylic terminated prepolymer의 FT-IR spectra이다. 이 그림으로부터 HEMA, HEA, PETA가 첨가됨에 따라 NCO stretch 피크의 강도가 약해지는 것으로부터 prepolymer의 측쇄가 아크릴 단량체로 capping되었음을 알 수 있었다. 여기에 아민중화제인

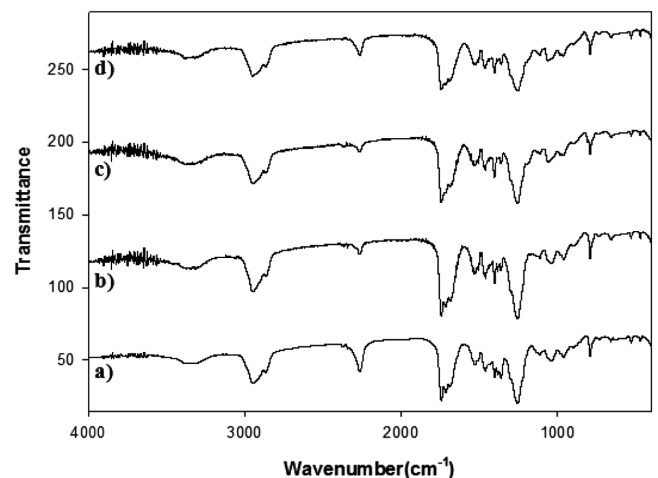


Fig. 2. FT-IR spectra of acrylic terminated polyurethanes prepared with different types of acrylate monomers in Table 1. a) W0, b) WHM, c) WHA and d) WP



Fig. 3. Photographs of acrylic terminated polyurethanes prepared with different types of acrylate monomers in Table 1.

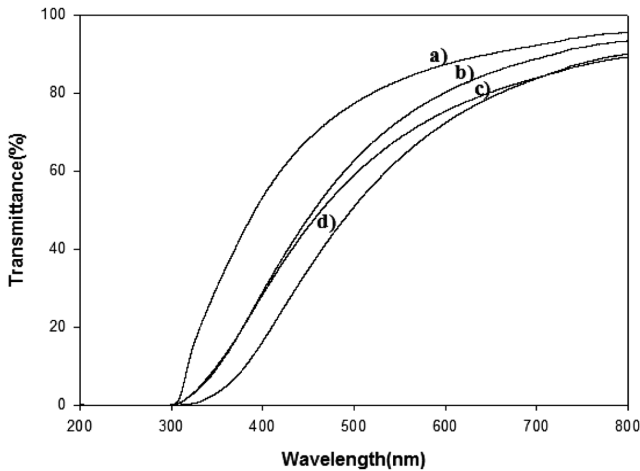


Fig. 4. UV-visible transmittances of acrylic terminated prepolymers prepared with different types of acrylate monomers in Table 1. a) W0, b) WHM, c) WHA and d) WP

TEA를 반응하여 음이온화된 acrylic terminated prepolymer를 얻은 후 종류수를 첨가해 수분산시키고, 사슬연장제인 EDA를 반응시켜 최종의 acrylic terminated polyurethane을 합성하였다.

3-2. 코팅 용액 상태 분석

Fig. 3은 Fig. 1의 아크릴 단량체의 종류를 달리하여 얻어진 acrylic terminated polyurethane 용액의 상태를 나타낸 사진이다. 아크릴 단량체가 전혀 첨가되지 않았을 경우는 푸른색을 나타내었으나, 아크릴 단량체인 HEMA, HEA, PETA가 첨가 되었을 경우에는 탁도가 증가되어 연한 흰색을 나타내는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 acrylic terminated polyurethane 용액의 투과도를 가시광선 영역에서 측정한 결과이다. 아크릴 단량체가 첨가되면 Fig. 3의 결과와 같이 용액의 탁도가 증가하므로 용액의 투과도가 떨어짐을 알 수 있었다. 이는 HEMA, HEA, PETA와 같은 아크릴 단량체가 첨가됨에 따라 polyurethane의 주사슬에 아크릴 단량체가 capping되어 polyurethane의 평균 입자크기가 커지므로 용액의 탁도가 증가된다고 판단된다.

3-3. 입도분석

Fig. 5는 아크릴 단량체의 종류 변화에 따라 얻어진 prepolymer를 아민 중화 및 수분산 후 EDA로 사슬연장시켜 생성된 acrylic terminated polyurethane의 입도분석을 나타낸 그림이다. 아크릴 단량체가 첨가되지 않았을 경우에는 14.3 nm의 평균 입경을 보였으나, HEMA, HEA, PETA가 첨가될 경우 각각 24.0 nm, 35.7 nm, 40.6 nm로 아크릴 단량체가 첨가되지 않은 polyurethane보다 평균 입경이

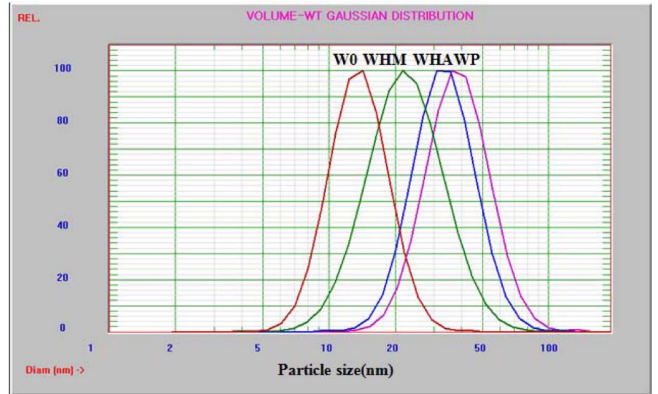


Fig. 5. Particle size distributions of acrylic terminated polyurethanes with different types of acrylate monomers in Table 1.

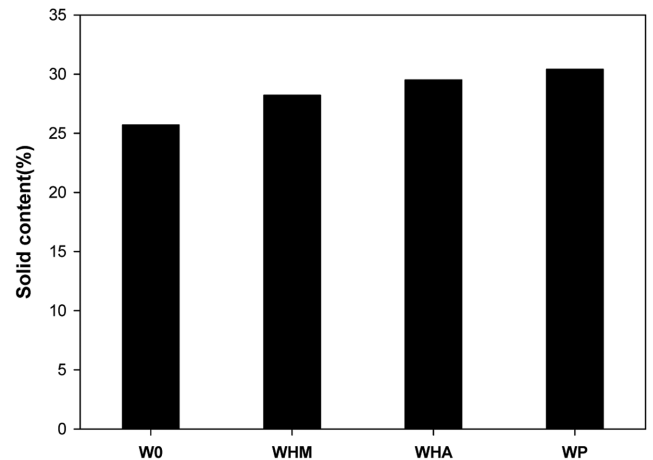


Fig. 6. Solid contents of acrylic terminated polyurethanes with different types of acrylate monomers in Table 1.

증가함을 알 수 있었다. 그 이유는 Fig. 1에 나타난 것과 같이 NCO terminated prepolymer에 아크릴 단량체를 첨가하게 되면 prepolymer의 말단기가 아크릴 단량체로 capping되기 때문에 평균 입자크기가 커지게 된다고 판단된다.

3-4. 고형물 함유량 분석

Fig. 6은 Fig. 5의 HEMA, HEA, PETA 등과 같은 아크릴 단량체의 첨가 종류에 따라 얻어진 acrylic terminated polyurethane 용액의 고형물 함유량을 적외선 습윤계를 이용하여 측정한 결과이다. 측정 온도는 105 °C로 고정하였으며, 아크릴 단량체가 첨가되지 않은 시료는 25.7%의 고형물을 함유하고 있었다. 그러나 아크릴 단량체인 HEMA, HEA, PETA가 첨가되면 고형물 함유량이 각각 28.2, 29.5, 30.4%로 아크릴 단량체가 첨가되지 않은 시료보다 증가함을 알 수 있었다.

3-5. 점도분석

Fig. 7은 Fig. 1의 아크릴 단량체의 종류에 따라 얻어진 acrylic terminated polyurethane 용액의 점도를 19 °C에서 Brookfield 점도계를 이용해 측정한 결과이다. 아크릴 단량체가 첨가되지 않은 시료는 spindle의 회전속도(rpm) 증가에 따라 점도가 0.2 P에서 0.09 P로 점도가 감소하였으며, HEMA, HEA, PETA 등과 같은 아크릴 단량체

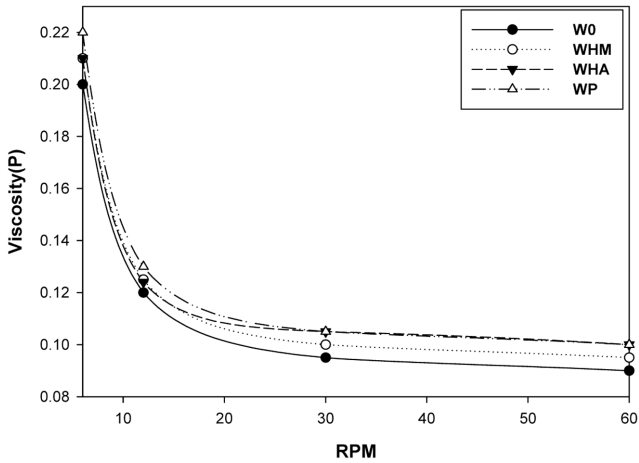


Fig. 7. Viscosity variation as a function of spindle rpms in the acrylic terminated polyurethanes prepared with different types of acrylate monomers in Table 1. a) W0, b) WHM, c) WHA and d) WP

가 첨가되면서 용액의 점도가 약간 증가하였고, spindle의 rpm이 증가함에 따라 점도가 감소하는 슈도플라스틱(pseudoplastic) 거동을 보였다. 이 실험에서 아크릴 단량체가 첨가되면서 시료의 점도가 약간 높아지는 경향을 보였는데 이것은 NCO terminated prepolymer 단계에서 HEMA, HEA, PETA가 첨가될 경우 NCO 말단기에 아크릴 단량체가 capping 되기 때문에 앞의 Fig. 5의 입도분석에서 나타난 것처럼 평균 입자 크기가 증가하여 용액의 점도가 약간 높아지게 된다고 판단된다.

3-6. 내마모성

Fig. 8은 아크릴 단량체의 종류를 달리하여 제조된 acrylic terminated polyurethane 코팅 막의 내마모도를 측정할 결과이다. 이때 코팅 막의 내마모도를 측정하기 위해 70 rpm, 100 회전의 조건에서 500 g 중량의 내마모 휠로 코팅 막을 마모시킨 후 마모 정도를 UV-Vis spectrometer에서 600 nm 파장에서의 코팅 막의 투과율을 측정하여 결정하였다. 코팅 막의 내마모도는 다음과 같이 투과도 손실% (Transmittance Loss %)를 정의하여 결정하였으며, 투과도 손실%가 클수록 시료의 내마모도가 좋지 못함을 의미한다[14].

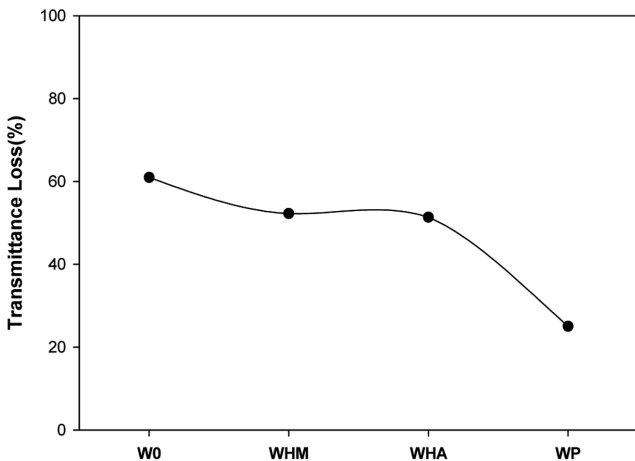


Fig. 8. Transmittance loss% of coating films after Taber abrasion test with a load of 500 g.

Table 2. Properties of coating films prepared from waterborne polyurethanes with different type of acrylate monomers

Sample code	Acrylate monomers	Pencil hardness	Adhesion
W0	-	3H	5B
WHM	HEMA	6H	5B
WHA	HEA	6H	5B
WP	PETA	7H	5B

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 막의 투과율 손실%가 61%로 내마모성이 좋지 않은 수치를 보였으나, HEMA, HEA, PETA가 첨가된 경우에는 각각 52, 51, 25%로 투과율 손실%가 감소하면서 내마모성이 증가하는 경향을 보였으며 그 중에 PETA가 첨가된 코팅 막의 경우 내마모성이 가장 우수한 것을 알 수 있었다. 이는 prepolymer의 NCO와 capping된 HEMA, HEA, PETA의 아크릴 그룹이 화학적 가교밀도를 증가시키기 때문에 코팅 막의 내구성이 증가하게 된다고 판단된다. 또한 아크릴 단량체의 종류에 따라 투과도 손실%가 차이를 보이는 것은 HEMA, HEA, PETA 등이 가지고 있는 아크릴 그룹의 관능기 수가 다르기 때문에 아크릴 그룹의 관능기 수가 증가함에 따라 폴리우레탄 주수지의 가교밀도가 증가하기 때문으로 사료된다. 따라서 1관능기를 가진 HEMA, HEA 보다는 3관능기를 가진 PETA의 내마모성이 우수한 결과를 보이게 된다고 판단된다.

3-7. 코팅 막의 물성

아크릴 단량체의 종류에 따라 달리 제조된 Table 2의 acrylic terminated polyurethane을 스테인레스 판 위에 스펀 코팅하여 도막을 형성하였다. W0, WHM, WHA, WP 시료 전부의 코팅 막의 상태는 깨끗하였으며 외관상 큰 차이점이 없었다. Table 2에 제시된 것처럼 코팅된 막들의 연필경도는 순수한 PUD(W0)의 3H에서 HEMA, HEAM, PETA가 첨가된 시료에서 6H 또는 7H로 증가하는 경향을 보였다. 이는 prepolymer의 측쇄에 capping된 HEMA, HEAM, PETA가 폴리우레탄 주수지의 가교밀도를 증가시키므로 코팅 막의 기계적 물성이 향상된다고 판단된다. Fig. 8의 내마모성 결과와 마찬가지로 연필경도도 PETA가 첨가된 경우가 7H로 가장 우수한 결과를 보였는데, 이는 전술한 것처럼 1관능기를 가진 HEMA, HEA 보다는 3관능기를 가진 PETA의 경우가 폴리우레탄 주수지의 가교밀도를 가장 크게 증가시키기 때문으로 판단된다. 한편 코팅 막들의 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 다양한 아크릴 단량체인 HEMA, HEA, PETA로 capping시켜 acrylic terminated prepolymer를 합성하였다. 그 후 TEA로 중화 및 수분산시킨 후 EDA를 첨가해 시슬연장시켜 acrylic terminated polyurethane을 합성하였다. 제조된 acrylic terminated polyurethane의 평균 입자 크기, 화학적 구조, 코

팅 막의 연필경도 및 내마모성 등에 대해 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) IPDI, PCD와 DMPA를 반응시켜 얻어진 NCO terminated prepolymer에 아크릴 단량체의 종류를 다르게 하여 각각 4 hr 동안 반응시켜 얻어진 시료들의 FT-IR spectra 결과로부터 HEMA, HEA, PETA가 첨가되면 NCO stretch 피크의 강도가 줄어들므로, prepolymer의 NCO기가 HEMA, HEA, PETA로 각각 capping되었음을 알 수 있었다.

(2) 아크릴 단량체의 종류에 따라 제조된 acrylic terminated polyurethane의 평균 입자는 14.3~40.6 nm의 크기를 보였으며, 아크릴 단량체가 첨가되면서 순수한 수분산 폴리우레탄보다 평균 입자 크기가 증가하였다.

(3) 순수한 수분산 폴리우레탄으로 제조된 경우에는 코팅 막의 투과율 손실%가 61%로 내마모성이 좋지 않은 수치를 보였으나, HEMA, HEA, PETA가 첨가된 경우에는 각각 52, 51, 25%로 투과율 손실%가 감소하면서 내마모성이 향상되는 경향을 보였으며 그 중에 PETA가 첨가된 코팅 막의 내마모성이 가장 우수하였다.

(4) Acrylic terminated polyurethane을 스테인레스 판 위에 코팅하여 얻어진 도막들의 연필경도는 아크릴 단량체인 HEMA, HEA, PETA가 첨가되면서 순수한 수분산 폴리우레탄의 3H에서 6H 또는 7H로 향상되었다.

감 사

본 연구는 지식경제부의 산업원천기술개발 사업의 일환으로 연구되었습니다.

참고문헌

- Huntley, J. and Riley, C., "Non Isocyanate and Low VOC Urethane Resin," *European Coatings Journal*, **12**, 936-940(1995).
- Kang, S. G., Jang, J. S., Park, C. J. and Ryu, H., "A Study on the Effect of Chain Extenders on the Properties of TDI-Based Aqueous Polyurethane Adhesives," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**(8), 902-907(2001).
- Kim, B. C., Kim, W. Y. and Lee, D. S., "Preparation and Phase Separation of Water-Born Polyurethane Based on Poly(ethylene

- terephthalate)," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**(3), 318-322(2000).
- Seo, S. H., Suh, C. S. and Park, J. H., "A Study on the Reactivity, Performance of 4HBA Modified High Solid Acrylic Polyurethane Paint," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **20**(1), 52-61(2009).
- 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).
- 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**, 86-92(2005).
- Kukanja, D., Zupancic-Valant, A. and Krajnc, M., "The Structure and Properties of Acrylic-polyurethane Hybrid Emulsions and Comparison with Physical Blends," *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**(1), 67-80(2000).
- Hirose, M., Zhou, J. and Katsutishi, N., "The Structure and Properties of Acrylic-Polyurethane Hybrid Emulsions," *Prog. Org. Coat.*, **38**(1), 27-34(2000).
- 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 Pentaerytritol Triacrylate on the Properties of Waterborne Polyurethane," *Korean Chem. Eng. Res. (HWAHAK KONGHAK)*, in revision(2010).
- 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)*, in press(2010).