

Aminosilane Terminated 수분산 폴리우레탄 코팅 용액의 제조 및 특성

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

건양대학교 화공생명학과
320-711 충남 논산시 내동 26
*한진화학주식회사 기술연구소
437-801 경기도 의왕시 고천동 333
**나노스피어(주)
445-872 경기도 화성시 송산면 중송리 95-3
(2010년 3월 29일 접수, 2010년 5월 23일 채택)

Preparation and Properties of Aminosilane Terminated Waterborne Polyurethane

Yong Tak Shin, 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-si, Chungnam 320-711, Korea

*Technical Research Institute, Hanjin Chemical Co., LTD, 333 Gocheon-dong, Uiwang-si, Gyeonggi 437-801, Korea

**Nanosphere Co., LTD, 95-3 Jongsong-ri, Sonsan-myeon, Hwaseong-si, Gyeonggi 445-872, Korea

(Received 29 March 2010; accepted 23 May 2010)

요 약

Isophorone diisocyanate(IPDI), poly(tetramethyleneglycol)(PTMG), dimethylol propionic acid(DMPA)를 출발물질로 하여 NCO terminated prepolymer가 합성되었다. 이 prepolymer의 NCO기를 silane으로 capping하기 위해 0~0.02 mole로 첨가량이 조절된 aminopropyl triethoxysilane(APS)이 첨가되었다. 제조된 용액의 평균 입경은 APS의 첨가량이 증가함에 따라 증가하였다. 또한 제조된 코팅 필름의 연필 경도 및 열적안정성은 순수한 수분산 폴리우레탄보다 우수하였다.

Abstract – NCO terminated polyurethane prepolymers were synthesized from isophorone diisocyanate(IPDI), poly(tetramethyleneglycol)(PTMG) and dimethylol propionic acid(DMPA). Subsequently, aminosilane terminated prepolymers were prepared by capping the NCO groups of polyurethane prepolymers with different moles of aminopropyl triethoxysilane(0~0.02 mole) as a coupling agent. The average particle size of the silylated polyurethane solutions increased with increasing APS content. Also, the prepared coating films showed better thermal stability and pencil hardness than pure waterborne polyurethane.

Key words: Waterborne Polyurethane, Aminopropyl Triethoxysilane, Silane Terminated Polyurethane

1. 서 론

폴리우레탄(Polyurethane, PU)은 이소시아네이트와 폴리올, 디올 혹은 디아민 등을 반응시켜 반복단위 내에 우레탄 혹은 우레아 결합을 가지도록 합성함으로써 제조된다. 폴리우레탄은 다양한 물성으로 인하여 코팅, 접착제, 탄성체, 직물, 합성가죽, 발포체, 탄성체, 섬유, 합성피혁, 방수제, 도료, 접착제 등 다양한 분야에 응용되고 있다. 폴리우레탄은 폴리올의 강한 소수성으로 인하여 전통적으로 유성으로 제조되어 왔다[1]. 그러나 유성은 제조공정이나 사용과정에서 휘발성 유기용매(volatile organic compounds)를 방출하므로 그에 따른 화재의 위험성 및 대기오염과 같은 환경오염을 유발하게 된다. 따라서 환경보존이나 작업환경 개선을 위해 유기 용제를 사

용하지 않는 수분산 폴리우레탄이 각광을 받고 있다[2-6].

물을 용제로 사용하는 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane, WPU)의 제조에 있어서는 소수성인 수지를 외부유화제 없이 물에 분산시키기 위해 폴리우레탄 구조 내에 적절한 극성기의 도입이 필요하며, 가장 효과적인 방법은 폴리우레탄을 아이오노머(ionomer)로 합성하는 것으로 알려져 있다[1,7-11]. 즉, 수분산 폴리우레탄 주쇄 내에 이온기를 도입함으로써 물중에서 안정한 분산체를 얻을 수 있으며, 수분산 폴리우레탄으로 형성시킨 코팅 도막은 유용성 PU에서와 같이 hard segment(HS)/soft segment(SS)의 상분리 현상을 이용해 다양한 물성을 용이하게 제어할 수 있다[12-14]. 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 열적안정성 및 기계적 물성을 우수

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

한 열적안정성 및 기계적 물성을 보이는 silica, alumina 등의 무기물을 수지 내에 도입함으로써 개선하고자 하는 연구들이 수행되고 있다. Yang 등[15]은 수분산 폴리우레탄에 colloidal silica를 첨가함에 의해 열적안정성과 기계적 물성이 향상된다고 보고하였다. 또한 Lai와 Liu[16]는 폴리우레탄 엘라스토머에 polysilicic acid를 첨가함에 의해 얻어진 PU/silica hybrid가 우수한 기계적 물성을 보이는 것을 밝혀내었다.

본 연구에서는 수분산 폴리우레탄의 미흡한 열적안정성 및 기계적 물성을 보완하기 위해 기존의 silica나 alumina와 같은 무기물을 사용하지 않고, aminopropyl triethoxysilane을 사용하였다. 즉, IPDI, PTMG, DMPA를 출발물질로 사용하여 NCO terminated prepolymer를 제조한 후, 이 prepolymer에 aminopropyl triethoxysilane(APS)을 첨가하여 주쇄 말단기의 잔여 NCO기를 capping시켜 silane terminated prepolymer로 유도한 후, 아민기로 중화시키고 수분산 및 사슬 연장 과정을 거쳐 silane terminated waterborne polyurethane(STWP)을 합성하였다. 이 과정에서 APS 첨가량에 따른 STWP의 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), 폴리에올로서 poly(tetramethyleneglycol) (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. Aminopropyl triethoxysilane(APS, 98.5%, Aldrich)을 사용하여 prepolymer의 NCO기를 capping시켰다. 사용되어진 물은 모든 실험 단계에서 초순수(2차 증류수)를 사용하였다. PTMG는 30 °C 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 하여 수분산 폴리우레탄을 제조하였다. 1차 반응으로 친수성 그룹을 가진 DMPA를 NMP에 용해시켜 PTMG, IPDI, DBTL과 같이 75 °C에서 교반하면서 중합하여 NCO terminated prepolymer를 제조하였다.

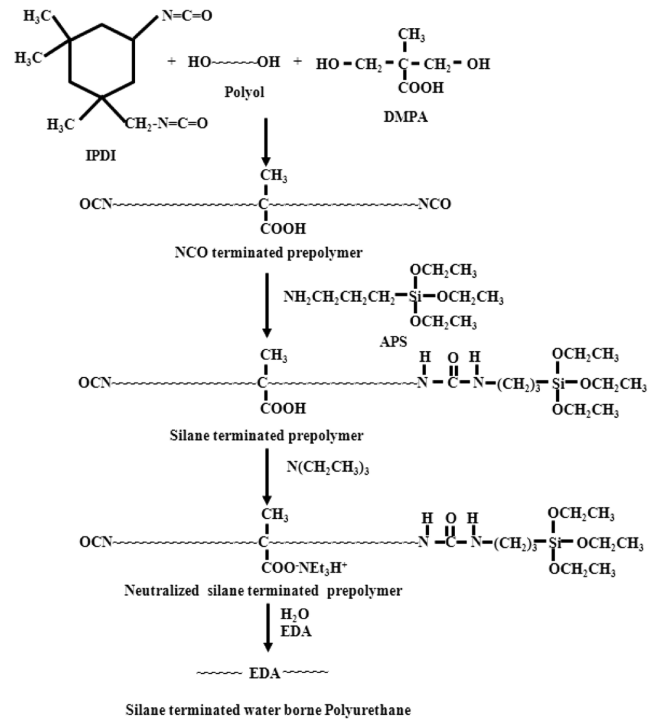


Fig. 1. Overall reaction scheme to prepare silane terminated polyurethanes.

Prepolymer 합성이 끝난 후, 온도를 50 °C로 낮추고 실란커플링제인 APS를 투입하여 2 hr 동안 반응하여 잔여 NCO기를 capping시켜 silane terminated prepolymer로 유도하였다. 그 후 중화제인 TEA를 1 hr동안 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, 완전히 사슬연장 반응이 끝날 때까지 약 1 hr 동안 교반시켰다. Fig. 1에 이상의 절차에 의한 silane terminated polyurethane의 합성절차를 나타내었다.

그 후 이 용액을 스테인레스 판 위에 스핀 코팅 후 열경화시켜 코팅 막을 형성하였다. 이때 APS의 첨가량에 따른 코팅 막의 연필경도, 기계적 물성의 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 silane terminated prepolymer의 구조분석을 하였다. 시료는 KBr판에 얇게 도포하여

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

Sample code	Feed							
	Soft segment	Hard segment				Catalyst	Neutralizer	
	PTMG	IPDI	DMPA	APS	EDA	DBTL	TEA	DDI Water
	mol	mol	mol	mol	mol	mol	mol	g
S0				0	0.0225			
S1				0.0075	0.01875			
S2	0.03	0.0675	0.015	0.01	0.0175	0.000045	0.015	120
S3				0.015	0.015			
S4				0.02	0.0125			

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

2-3-2. 투과율

APS의 첨가량에 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 관찰하였다.

2-3-3. 입도

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

2-3-4. 열적안정성

제조된 silane terminated polyurethane의 열적안정성을 측정하기 위해서 질소 분위기 하에서 800 °C까지 20 °C/min의 승온 속도로 TGA(SDT2960, TA Instrument) 분석을 실시하였다.

2-3-5. 점도

제조된 silane 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.

2-3-6. 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[17]에 근거하여 경화된 코팅 층에 cutter로 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 3 M 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(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. Silane terminated prepolymer의 구조 확인

Fig. 2는 Fig. 1의 silane terminated polyurethane 합성공정에서 출발 물질인 IPDI, PTMG, DMPA를 혼합하여 polyurethane prepolymer 합성 시 반응시간 변화에 따라 생성된 NCO terminated prepolymer의 FT-IR spectra 측정 결과이다. Fig. 2(a-b)의 반응시간이 0, 1 hr인 경우에서는 3,300 cm⁻¹에서의 NH bending이 나타나지 않았지만, Fig. 2(c-d)의 반응시간이 2, 3 hr에서는 3,300 cm⁻¹에서의 NH bending과 1,610~1,560 cm⁻¹에서의 COO stretch가 나타남으로써 polyurethane prepolymer가 형성되었음을 알 수 있었다. 이상의 결과로부터 polyurethane prepolymer가 형성되기 위해서는 최소 2 hr 이상 반응해야 함을 알 수 있었으며 반응시간이 증가함에 따라 2,270 cm⁻¹에서의 NCO stretch 피크의 강도가 줄어든 것으로부터 반응시간 증

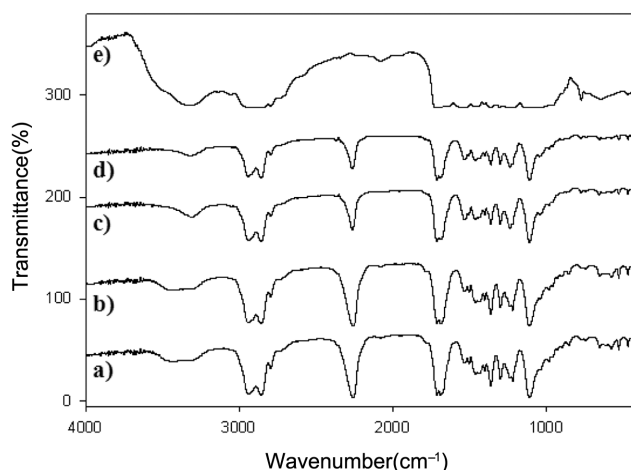


Fig. 2. FT-IR spectra of NCO terminated polyurethanes obtained after reacting with different reaction times. a) 0 hr, b) 1 hr, c) 2 hr, d) 3 hr, e) waterborne polyurethane after chain extension.

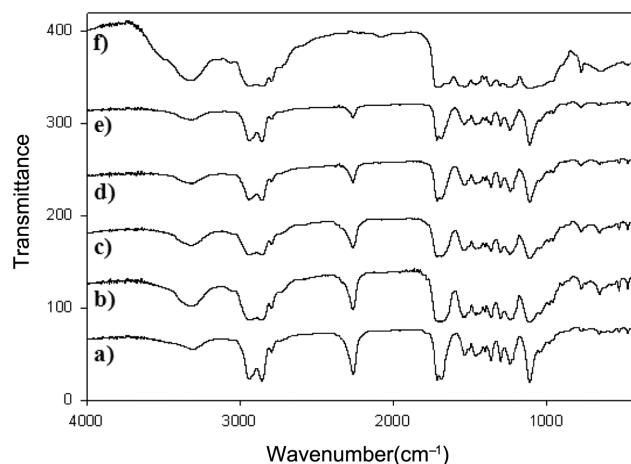


Fig. 3. FT-IR spectra of silane terminated polyurethanes prepared with different moles of APS and reacted for 2 hr. a) 0 mole, b) 0.0075 mole, c) 0.01 mole, d) 0.015 mole, e) 0.02 mole, f) waterborne polyurethane after chain extension.

가가 prepolymer 내의 NCO 양을 감소시키는 것을 알 수 있었다. 또한 Fig. 2(e)에서 알 수 있듯이 수분산 후 사슬연장제(EDA)를 첨가하여 제조된 최종 수분산성 폴리우레탄에서는 EDA의 첨가에 의해 남아 있는 NCO기가 모두 반응에 참여해 잔여 NCO기가 없음을 확인할 수 있었다.

Fig. 3(a-e)은 Fig. 1의 NCO/OH 몰비를 1.5로 고정하여 제조된 silane terminated polyurethane 합성 공정에서 출발물질인 IPDI, PTMG, DMPA를 3 hr 동안 반응시켜 NCO terminated prepolymer를 합성한 후 Table 2와 같이 APS의 첨가량을 변화시켜(APS 몰수 0-0.02) 각각 2 hr 동안 반응하여 합성된 silane terminated prepolymer의 FT-IR spectra 측정 결과이다. Fig. 3(a)의 IPDI와 PTMG를 3 hr 동안 반응시켜 얻어진 prepolymer에서는 APS가 첨가되지 않았으므로 2,270 cm⁻¹에서 NCO 관능기가 APS로 capping되지 못하고 많이 존재함을 알 수 있었다. 반면 Fig. 3(b-e)는 IPDI와 PTMG를 3 hr 동안 반응시켜 얻어진 prepolymer에 APS의 첨가량을 변화시켜 각각 2 hr 동안 반응시켜 얻어진 silane terminated prepolymer의 FT-IR spectra이다. 이 그림으로부터 APS 첨가량이 증가함에 따라 NCO

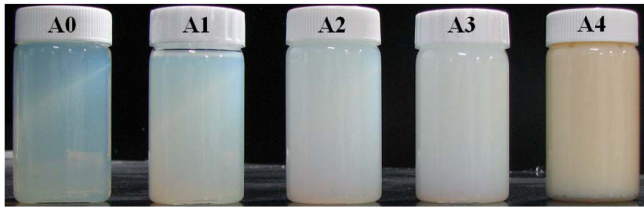


Fig. 4. Photographs of silane terminated prepolymers prepared with different moles of APS in Table 2.

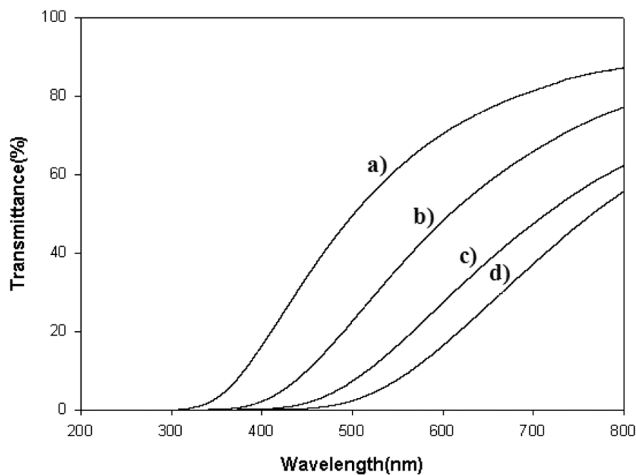


Fig. 5. UV-visible transmittances of silane terminated prepolymers prepared with different moles of APS. a) 0 mole, b) 0.0075 mole, c) 0.01 mole, d) 0.015 mole.

stretch 피크의 강도가 약해지는 것으로부터 prepolymer의 측쇄가 APS로 더 많이 capping되었음을 알 수 있었다. 여기에 아민중화제인 TEA를 반응하여 음이온화된 silane terminated prepolymer를 얻은 후 증류수를 첨가해 수분산시키고, 사슬연장제인 EDA를 반응시켜 최종의 silane terminated polyurethane을 합성하였으며 그 결과 Fig. 3(f)와 같이 최종적으로 얻어진 silane terminated polyurethane에서는 잔여 NCO기가 없는 것을 확인할 수 있었다.

3-2. 코팅 용액 상태 분석

Fig. 4는 Fig. 3의 APS 첨가량을 달리하여 얻어진 silane terminated prepolymer의 형성 모습을 나타낸 사진이다. APS가 전혀 첨가되지 않았을 경우는 푸른색을 나타내었으나, APS가 0.0075~0.015 mole 첨가 되었을 경우에는 연한 흰색을 나타내다가, APS가 과량으로 첨가된 0.02 mole의 경우에는 용액의 색이 약한 붉은색을 나타내는 것을 알 수 있었다.

Fig. 5는 silane terminated prepolymer 용액의 투과도를 가시광선 영역에서 측정한 결과이다. Silane의 첨가량이 증가함에 따라 Fig. 4의 결과에서 알 수 있듯이 용액의 탁도가 증가하므로 용액의 투과도가 떨어짐을 알 수 있었다. 이는 silane의 첨가량이 증가함에 따라 prepolymer의 측쇄에 capping되지 못한 여분의 APS가 수분산 및 사슬연장 이후 자체 응집이 일어나기 때문으로 사료된다.

3-3. 입도분석

Fig. 6은 APS 첨가량이 변화되어 얻어진 silane terminated prepolymer를 아민 중화 및 수분산 후 EDA로 사슬연장시켜 생성된 silane

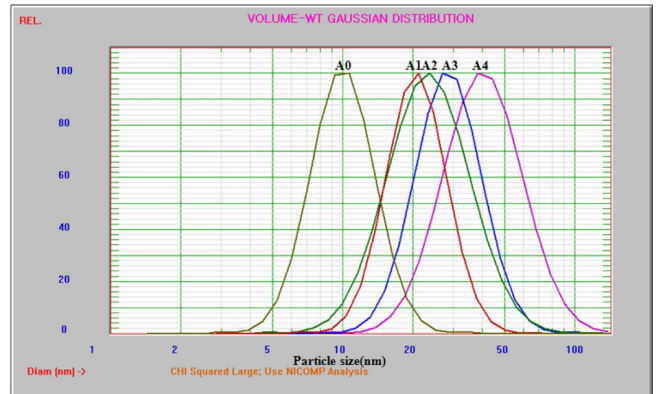


Fig. 6. Particle size distributions of silane terminated polyurethanes with different moles of APS in Table 2.

terminated polyurethane의 입도분석을 나타낸 그림이다. APS가 전혀 첨가되지 않았을 경우에는 10.5 nm의 평균 입경을 보였으나, APS의 첨가량이 0.0075, 0.01, 0.015, 0.02 mole로 증가함에 따라 각각 21.7, 25.4, 30, 43.3 nm로 평균 입경이 증가함을 알 수 있다. 본 실험에서는 Fig. 1에 나타난 것과 같이 NCO terminated prepolymer에 APS를 첨가하게 되면 prepolymer의 말단기가 APS로 capping되어 에톡시(ethoxy) 그룹으로 존재하게 된다. 그 후 수분산 및 사슬연장 단계에서 에톡시 그룹이 물과 가수분해 반응을 통해 실라놀(silanol) 그룹으로 변화하게 되며, 이때 APS 양 증가에 따라 폴리우레탄 주

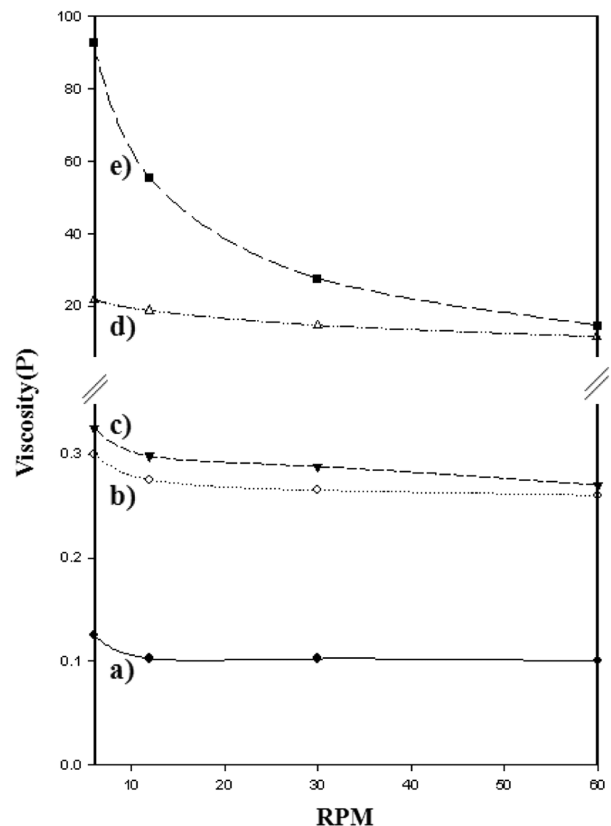


Fig. 7. Viscosity variation as a function of spindle rpm in the silane terminated polyurethanes prepared with different moles of APS. a) 0 mole, b) 0.0075 mole, c) 0.01 mole, d) 0.015 mole, e) 0.02 mole.

사슬에 형성된 실라놀 그룹이 증가하므로 평균 입자크기가 커지게 된다고 판단된다.

3-4. 점도분석

Fig. 7은 Fig. 6의 APS 첨가량이 변화되어 얻어진 silane terminated polyurethane 용액의 점도를 Brookfield 점도계를 이용해 측정한 결과이다. 측정온도는 19 °C로 고정하였으며, APS가 첨가되지 않은 시료는 spindle의 회전속도(rpm) 증가에 따라 점도가 0.13 P에서 0.10 P로 상대적으로 점도 감소폭이 적었다. 그러나 APS의 첨가량이 많아질수록 용액의 점도가 증가하였으며, spindle의 rpm이 증가함에 따라 점도가 약간 감소하는 약한 슈도플라스틱(pseudoplastic) 거동을 보였다. 반면에 Fig. 7(e)의 APS가 0.02 mole로 과량 첨가된 경우에는 spindle의 회전속도(rpm) 증가에 따라 점도가 크게 감소하는 강한 슈도플라스틱(pseudoplastic) 거동을 보였다. 이 실험에서 APS의 첨가량이 많아질수록 시료의 점도가 높아지는 경향을 보였는데 이것은 수분산 폴리우레탄 자체의 점도는 높지 않지만 APS와 같은 실란 커플링제가 첨가 되게 되면 앞의 Fig. 6의 입도분석에서 나타난 것처럼 입자 크기가 커져 용액의 점도가 높아지게 된다고 판단된다.

3-5. 열적안정성

Fig. 8은 Table 2의 S0와 S3 시료의 열적안정성을 TGA를 이용해 측정한 결과이다. 대체적으로 190~400 °C에서 크게 열분해가 일어났다. APS를 첨가하지 않은 S0 시료의 경우는 Fig. 8(a)의 TGA curve에서 알 수 있듯이 초기 분해온도는 191 °C로 나타났으며, 중량 감소율이 약 45%일 때의 분해온도는 344 °C였다. 그러나 APS가 0.015 mole 첨가된 S3 시료는 Fig. 8(b)에서 알 수 있듯이 193 °C가

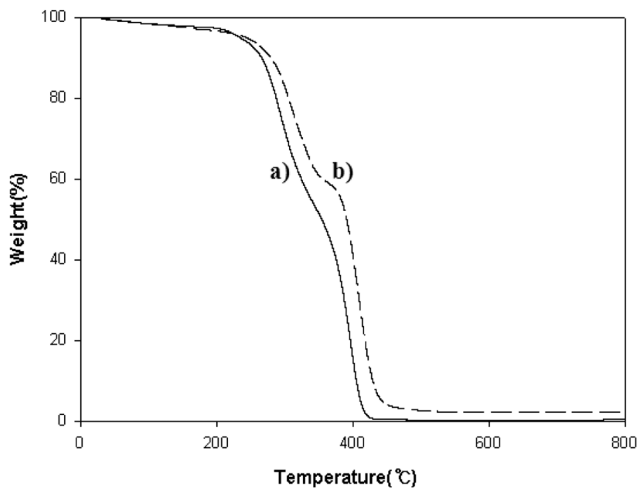


Fig. 8. TGA thermograms of (a)S0 and (b)S3 in Table 2.

Table 2. Properties of coating films prepared from WPU with different amount of APS

Sample code	Amount of APS (mole)	Pencil Hardness	Adhesion
S0	0	3H	5B
S1	0.0075	3H	5B
S2	0.01	4H	5B
S3	0.015	5H	5B
S4	0.02	4H	5B

초기 분해온도로 APS를 첨가하지 않은 S0보다 2 °C 상승하였으며, 중량 감소율이 약 45%일 때의 분해온도는 361 °C로 S0보다 17 °C 향상된 것을 관찰 할 수 있었다. 또한 TGA 테스트 후 800 °C에서의 잔존량에서도 차이를 보였는데 S0는 0.4%였고 S3는 2.3%였다. 따라서 APS가 첨가되면 시료의 열적안정성이 증가하는 것을 알 수 있으며, 이는 분자쇄간의 분자간 상호인력에 의한 열안정성 효과보다는 APS의 Si-O-Si 결합이 열안정성에 더 큰 영향을 주기 때문으로 사료된다.

3-6. 코팅 도막의 특성

APS 첨가량에 따라 달리 제조된 Table 2의 silane terminated polyurethane들을 스테인레스 판 위에 스핀 코팅하여 도막을 형성하였다. S0-S3 시료들의 코팅 도막 상태는 깨끗하였으며 외관상 큰 차이점이 없었다. 그러나 S4 시료를 이용해 제조된 코팅 도막은 표면에 입자가 발생하며 깨끗하지 못하였다. Table 2에 제시된 것처럼 코팅된 도막들의 연필경도는 APS의 첨가량이 증가하면서 3H에서 5H로 증가하다가 APS가 과량 첨가 될 경우(S4) 4H로 감소하는 경향을 보여, APS 첨가량의 최적이 존재함을 알 수 있었다. 이는 앞의 3-2에서 설명한 바와 같이 silane의 첨가량이 증가함에 따라 prepolymer의 측쇄에 capping되지 못한 APS가 수분산 및 사슬연장 이후에 자체 응집이 일어나므로, 과량의 APS가 첨가된 경우에는 연필경도가 감소된다고 판단된다. 이 결과로부터 prepolymer에 APS를 첨가함에 의해 코팅 도막의 연필경도를 크게 향상시킬 수 있음을 알 수 있다. 한편 도막들의 부착력은 5B로 모두 우수한 결과를 보였다.

Fig. 9는 silane terminated polyurethane을 테프론 판 위에 캐스팅하여 얻어진 두께 1 mm 정도의 코팅 필름들의 투과율을 측정함으로써 APS가 첨가되지 않았거나(0 mole) 적당량 첨가된 경우(0.0075, 0.01, 0.015 mole)에는 가시광선(400~800 nm) 영역에서 전체적으로 90%의 높은 투과율을 보였다. 그러나 APS의 첨가량이 0.02 mole로 과량 첨가된 경우에는 투과율이 크게 감소하는 경향을 보였다. 또한 APS의 첨가량이 증가할 경우 가시광선 영역에서 코팅 도막의 투과율이 약간 감소하는 경향을 보였는데, 이는 APS의 첨가량이 증가할수록 필름 중에 무기물인 SiO₂가 더 많이 생성되기 때문에 건조 필름의 투과율이 감소되었다고 사료된다.

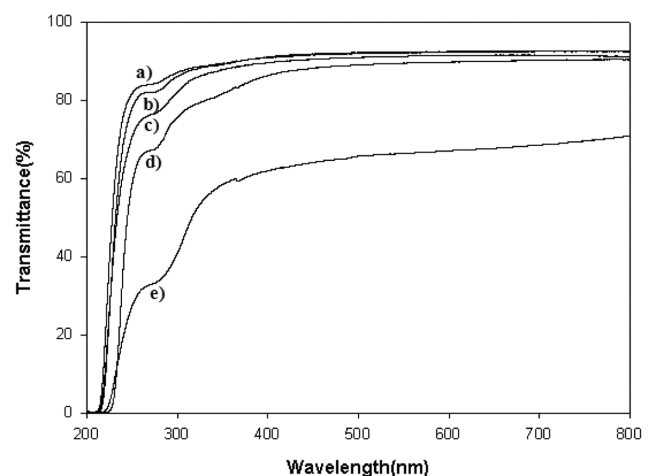


Fig. 9. UV-visible transmittances of silane terminated polyurethanes prepared with different moles of APS. a)0 mole, b)0.0075 mole, c)0.01 mole, d)0.015 mole, e)0.02 mole.

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 실란커플링제인 aminopropyl triethoxysilane(APS)로 capping시켜 silane terminated prepolymer를 합성하였다. 그 후 TEA로 중화 및 수분산시킨 후 EDA를 첨가해 사슬연장시켜 silane terminated polyurethane를 합성하였다. APS의 첨가량 변화에 따른 silane terminated polyurethane의 평균 입자 크기 변화, 화학적 구조 변화, 용액의 점도 변화, 코팅 도막의 물성 등에 대해 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) IPDI, PTMG와 DMPA를 출발물질로 하여 반응시간을 변화시켜 실험한 결과, 2 hr 이상 반응될 경우에만 $3,300\text{ cm}^{-1}$ 에서의 NH bending과 $1,610\sim 1,560\text{ cm}^{-1}$ 에서의 COO stretch를 나타냄으로써 polyurethane이 형성되었음을 알 수 있었다.

(2) IPDI, PTMG와 DMPA를 3 hr 동안 반응시켜 얻어진 NCO terminated prepolymer에 APS의 첨가량을 달리하여 각각 2 hr 동안 반응시켜 얻어진 시료들의 FT-IR spectra 결과로부터 APS의 첨가량이 증가함에 따라 NCO stretch 피크의 강도가 줄어들어, 더 많은 NCO가 APS로 capping되었음을 알 수 있었다.

(3) APS의 첨가량에 따라 제조된 silane terminated polyurethane의 평균 입자는 $10.5\sim 43.3\text{ nm}$ 의 크기를 보였으며, APS의 첨가량이 증가할수록 평균 입자 크기는 증가하였다.

(4) Silane terminated polyurethane의 열적안정성은 순수한 수분산 polyurethane보다 증가했으며, 이는 분자쇄간의 분자간 상호인력에 의한 열안정성 효과보다는 APS의 Si-O-Si 결합이 열안정성에 더 큰 영향을 주기 때문으로 사료된다.

(5) Silane terminated polyurethane을 스테인레스 판 위에 코팅하여 얻어진 도막들의 연필경도는 APS 첨가량이 증가하면서 3H에서 5H로 증가하다가 과량으로 첨가될 경우 4H로 감소하는 경향을 보이며, APS의 최적량이 존재함을 알 수 있었다. 이는 prepolymer에 APS를 첨가함에 의해 도막의 연필경도를 크게 향상시킬 수 있음을 의미한다.

감 사

본 연구는 지식경제부의 산업원천기술개발 사업의 일환으로 연구되었습니다.

참고문헌

1. Yoo, J. S. and Chun, H. J., "Application of Polyurethane Adhesives," *Polym. Sci. Technol.*, **10**(5), 578-588(1999).

2. Dieterich, D., "Aqueous Emulsions, Dispersions and Solution of Polyurethanes; Synthesis and Properties. I," *Angew. Makromol. Chem.*, **98**, 281-340(1981).
3. Hepburn, C., "Polyurethane Elastomer," Elsevier, London, 1982.
4. Cooper, S. L. and Tobosky, A. V., "Properties of Linear Elastomer Polyurethane," *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1837-1844(1966).
5. Akzo Nobel & V., "Ionic Polyurethanes," Korean Patent 10-7013823 (2003).
6. 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).
7. Szycher, M., "Szycher's Handbook of Polyurethanes," CRC Press, New York, 1999.
8. Dieterich, D., "Aqueous Emulsions, Dispersions and Solution of Polyurethanes; Synthesis and Properties," *Prog. Organic Coatings*, **9**, 281-340(1981).
9. Lee, S. Y., Lee, J. S. and Kim, B. K., "Preparation and Properties of Waterborne Polyurethanes," *Polym. Int.*, **42**, 609-735 (1996).
10. Thapliyal, B. P., "Advances in Photodegradation and Stabilization of Polyurethanes," *Progress in Polymer Science.*, **15**(5), 735-750(1990).
11. Kim, B. K. and Lee, J. C., "Dynamic Analysis of Microphase Separations in Polyurethane Ionomers," *Polymer*, **19**(2), 223-228 (1995).
12. Ahn, J. B., Cho, H. K., Jeong, C. N. and Noh, S. T., "Preparation of Anionomeric Polyurethane Dispersions and Effects of Mixed Polyol on the Properties of Polyurethane," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**(2), 230-236(1997).
13. Lee, K. H. and Kim, B. K., "Structure-Property Relationships of Polyurethane Aionomer Acrylates," *Polymer*, **37**(11), 2251-2257 (1996).
14. Kim, T. K., Kim, S. J. and Kim, B. K., "Effect of Polyol Type and Composition in Segmented Polyurethane Ionomers," *Polymer (Korea)*, **16**(5), 604-608(1992).
15. Yang, C. H., Liu, F. J., Liu, Y. P. and Liao, W. T., "Hybrids of Colloidal Silica and Waterborne Polyurethane," *J. Colloid Interface Sci.*, **302**, 123-132(2006).
16. Lai, S. M. and Liu, S. D., "Properties and Preparation of Thermoplastic Polyurethane/Silica Hybrids Using a Modified Sol-Gel Process," *Polym. Eng. Sci.*, 77-86(2007).
17. ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," ASTM International, 927-929(1997).