

## Colloidal Silica를 이용한 Silylated Waterborne Polyurethane/Silica Nanocomposite의 제조

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

건양대학교 화공생명학과  
320-711 충남 논산시 내동 26  
\*한진화학 주식회사 기술연구소  
437-801 경기도 의왕시 고천동 333  
\*\*나노스피어(주)  
경기도 화성시 송산면 중송리 95-3  
(2010년 4월 9일 접수, 2010년 4월 29일 채택)

## Preparation of Silylated Waterborne Polyurethane/Silica Nanocomposites Using Colloidal Silica

Min Gi Hong, Yong Tak Shin, 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, Gyeonggi 437-801, Korea

\*\*Nanosphere Co., LTD, 95-3 Jongsongri, Sonsanmyeon, Hwaseong, Gyeonggi, Korea

(Received 9 April 2010; accepted 29 April 2010)

### 요 약

Isophrone diisocyanate, poly(tetramethylene glycol)과 dimethylol propionic acid로부터 제조된, polyurethane 부분 중합체의 미반응 NCO기를 aminopropyl triethoxysilane으로 capping시켜 silylated waterborne polyurethane을 합성하였다. 연이어 이것을 colloidal silica와 혼합하여 silylated waterborne polyurethane/silica nanocomposite를 제조하였다. 동적 빛 산란법에 의해 측정된 nanocomposite 입자의 평균 크기는 silica 함유량과 무관하게 거의 일정한 수치를 나타내었다. 그러나 제조된 nanocomposite의 열적안정성은 순수한 waterborne polyurethane보다 우수하였다.

**Abstract** – Silylated waterborne polyurethane was synthesized by capping the NCO groups of polyurethane prepolymer, prepared from isophrone diisocyanate, poly(tetramethylene glycol) and dimethylol propionic acid, with aminopropyl triethoxysilane. Subsequently, it was mixed with colloidal silica to prepare silylated waterborne polyurethane/silica nanocomposites. The average sizes of nanocomposite particles, measured by dynamic light scattering, showed almost the same value, irrespective of increasing silica content. However, the prepared nanocomposites showed better thermal stability than pure waterborne polyurethane.

Key words: Silylated Waterborne Polyurethane, Aminopropyl Triethoxysilane, Colloidal Silica, Nanocomposite

### 1. 서 론

폴리우레탄(Polyurethane, PU)은 다양한 물성을 지닌 수지로 도료, 고무, 피혁, 섬유 등의 접착제 및 유리나 금속 재료 등의 코팅제로 광범위한 방면에 널리 활용되고 있다. 따라서 유연성과 강인성 뿐만 아니라 내화학성, 내용매성, 내마모성과 같은 물성도 비교적 용이하게 제어할 수 있다[1]. PU는 기본적으로 분자 말단에 2개의 hydroxyl group(OH)을 지닌 polyol과 diisocyanate(NCO)의 결합에 의해서 형성되며, polyol의 강한 소수성으로 인해 전통적으로 BTX

등의 유기용제를 통해 유성으로 제조되어 왔다[2].

VOC(volatile organic compound) 규제가 확대됨에 따라 PU에 대한 환경친화적인 제조 방법들이 요구되고 있는 실정이고, 유성은 제조공정이나 사용과정에서 유기용매의 방출에 따른 화재의 위험 및 대기오염이 심각하여 환경보존이나 작업환경 개선을 위해 수성으로의 전환이 요구되고 있는 실정이다[1-4]. 최근에는 소수성인 우레탄 결합 내에 외부 유화제의 첨가 없이 극성 이온기를 도입하여 ionomer형으로 유도한 후 물에 안정적으로 분산시키는 WPU(waterborne polyurethane)의 제조와 그 물성 향상에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[5-8]. Ionomer형은 양이온 혹은 음이온기를 도입하는 방법으로 자기 유화를 유도하는데, 산업적인 측면에서 가장 보편적으로

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

사용되고 있는 것은 음이온으로서 carboxylate형과 sulfonate형이 일반적이다[9,10]. 그러나 ionomer 형으로 제조된 WPU는 물에 분산되어 있는 상태이므로 기존의 유성으로 제조되어 왔던 PU에 비해 낮은 경화 속도 및 약한 표면경도, 내수성, 내약품성 등의 취약한 물성을 지니고 있다. 따라서 기존 WPU가 지니고 있는 취약한 물성을 보완하고자 다양한 방면으로 연구가 진행되고 있다[11-14].

본 연구에서는 기존 WPU가 지니고 있는 취약한 물성을 보완하고자 poly(tetramethylene glycol) (PTMG)를 polyol로 사용하고, 여기에 ionomer형 제조를 위한 음이온기인 dimethylol propionic acid (DMPA)와 diisocyanate로서 isophorone diisocyanate (IPDI)를 사용하여 음이온성 WPU를 합성하였다. 이때 합성된 PU의 부분중합체 단계에서 일정량의 aminopropyl triethoxysilane(APS)을 in-situ하여 부분중합체 내의 잔여 NCO기를 capping시켜 silane terminated 부분중합체로 유도하였다. 부분중합체 단계에서의 유기 관능성 silane의 첨가는 잔존하는 NCO기의 capping agent 역할뿐만 아니라, siloxane (Si-O-Si) 구조를 얻어 WPU에 무기물을 첨가하는 유-무기 하이브리드형 PU의 제조를 가능하게 한다. 그 후 아민기를 첨가하여 중화시킨 후, 수분산과 사슬 연장 과정을 거쳐 silylated WPU를 합성하였고, 최종적으로 colloidal silica를 무기소재로 사용하여 반응시켜 silylated WPU/silica nanocomposite를 제조하였다. 이 과정에서 colloidal silica의 첨가로 인한 nanocomposite의 입자 크기, 열적안정성 및 코팅 시의 코팅 막의 투과율, 경도, 부착력 등의 물성 변화에 대하여 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 원료

본 연구에서는 polyol로서 polyether계열인 poly(tetramethylene glycol) (PTMG, Mw:1000, Korea PTG), diisocyanate로는 지방족 계열인 isophorone diisocyanate(IPDI, 98%, Aldrich)를 사용하였고, 첨가되는 음이온기로서 dimethylol propionic acid(DMPA, 98%, Aldrich), 촉매로는 dibutyltin dilaurate(DBTL, 95%, Aldrich)를 사용하였다. 또한 중화제로는 triethylamine(TEA, 99.5%, Aldrich), 사슬연장제로는 ethylenediamine(EDA, 99%, Aldrich), DMPA를 용해시키기 위한 용매로는 1-methyl-2-pyrrolidinone(NMP, 99%, Aldrich), 부분중합체(prepolymer) 내의 잔여 NCO기의 capping agent 및 siloxane 기 유도를 위한 유기 관능성 silane으로 aminopropyl triethoxysilane (APS, 98.5%, Aldrich)을 사용하였다. 최종적으로 silylated WPU와

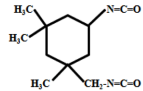

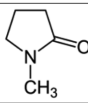
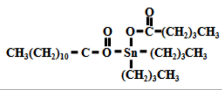
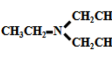
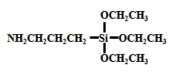
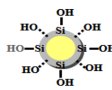
Material	Abbreviation	Structural formula	분자량 (g/mol)
Isophorone diisocyanate	IPDI		222.29g/mol
polytetramethylene ether glycol	PTMG	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$	1000g/mole
Dimethylol propionic acid	DMPA		134.13g/mole
1-Methyl-2-pyrrolidinone	NMP		99.13g/mol
Dibutyltin dilaurate	DBTL		631.56g/mol
Triethylamine	TEA		101.19g/mol
Ethylenediamine	EDA	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	60.10g/mol
Aminopropyl triethoxysilane	APS		221.4g/mol
LUDOX LS(colloidal silica)	LUDOX LS		60.08g/mol

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

blending 시킬 silica 성분으로는 colloidal silica(LUDOX LS, 30%, Aldrich)를 사용하였다. 위의 시약들은 정제 및 약품처리과정 없이 그대로 사용하였으며, 본 연구에서 사용된 주요 실험 물질들의 구조식과 분자량을 Fig. 1로 나타내었다.

### 2-2. 합성방법

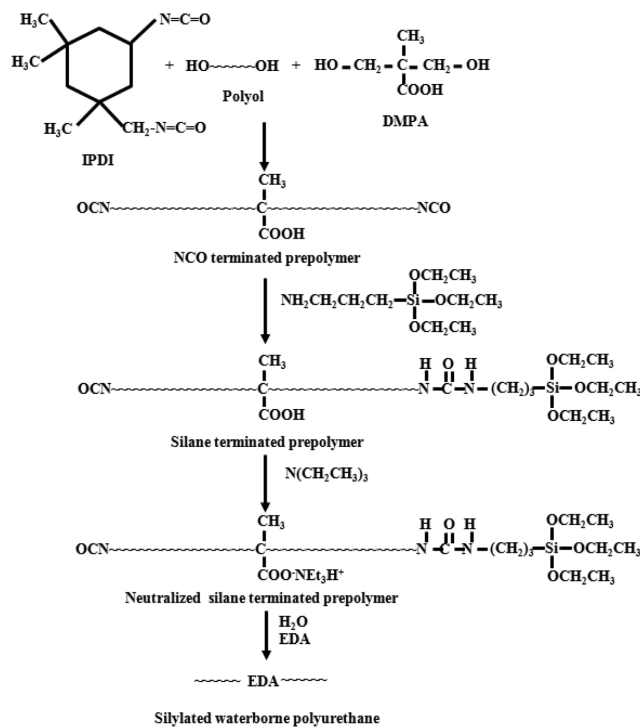
온도계, 응축기, 항온수조 및 교반기가 연결된 500 mL 4구 둥근 플라스크에 PTMG, IPDI와 NMP에 녹인 DMPA를 첨가한 후 75 °C에서 500 rpm으로 1차 반응시켜 PU의 NCO terminated 부분중합

Table 1. Recipe for the preparation of silylated WPU/silica nanocomposites with colloidal silica

NCO/OH molar ratio	Sample code	Soft segment				hard segment		Catalyst		Neutralizer	Inorganic material	
		PTMG mol	IPDI mol	DMPA mol	APS mol	EDA mol	DBTL mol	TEA mol	Colloidal silica wt%	DDI Water g		
1.3	C0										0	
	C1	0.03	0.0585	0.015	0.015	0.006	0.000045	0.015			1	120
	C3										3	
	C5										5	
1.5	D0										0	
	D1	0.03	0.0675	0.015	0.015	0.015	0.000045	0.015			1	120
	D3										3	
	D5										5	

**Table 2. Properties of coating films prepared from silylated WPU with different amounts of colloidal silica**

NCO/OH molar ratio	sample code	Amount of silylated WPU (g)	Amount of colloidal silica (g)	Pencil hardness	Adhesion
1.3	C0	15	0	3H	5B
	C1	15	0.5	3H	5B
	C3	15	1.5	3H	5B
	C5	15	2.5	3H	5B
1.5	D0	15	0	4H	5B
	D1	15	0.5	3H	5B
	D3	15	1.5	3H	5B
	D5	15	2.5	2H	5B

**Fig. 2. Overall reaction scheme to prepare silylated waterborne polyurethane.**

체를 제조하였다. 본 연구에 사용된 시료들의 화학적 조성을 Table 1로 나타내었으며, 이때 NCO/OH 몰비율을 각각 1.3과 1.5로 조절하였다. 그 후 APS를 첨가하여 50 °C에서 2 hr 동안 반응시켜 부분중합체에 잔존하는 잔여 NCO기를 capping시켜 silane terminated 부분중합체로 유도하였다. 또한 DMPA의 첨가로 생성된 부분중합체 구조 내의 COOH(carboxyl group)기를 TEA로 50 °C 조건에서

30 min 동안 중화시켜 물에 안정하게 분산시킬 수 있는 형태로 전환시켰다. 이후 증류수를 천천히 첨가하여 1,000 rpm으로 20 min 동안 수분산시켰고, EDA를 소량의 물에 희석하여 1 hr 동안 사슬연장을 진행하여 silylated WPU를 제조하였다. 그 후 Table 2에 나타난 것과 같이 colloidal silica의 첨가량을 달리하여 WPU와 각각 1 hr 동안 반응시켜 silylated WPU/silica nanocomposite를 제조하였다. Fig. 2에 silylated WPU의 합성공정에 대해 나타내었으며, 또한 Fig. 3에 제조된 silylated WPU에 colloidal silica를 blending 시키는 과정을 나타내었다. 그 후 이 용액을 스테인레스 판위에 spin coating 후, 140 °C에서 30 min 동안 열 경화시켜 코팅 막을 형성하였다. 이 과정 중 colloidal silica의 첨가량에 따른 코팅 막의 연필 경도, 기재와의 부착력 등의 물성에 미치는 영향을 조사하였다.

### 2-3. 시료 분석

#### 2-3-1. TEM

제조된 silylated WPU/silica nanocomposite의 입자 크기와 형상을 조사하기 위해 시료를 물에 희석하여 TEM grid 위에 도포하여 상온 건조한 후, TEM(transmission electron micrographs, Jeol 2000-FXII, Japan)을 이용하여 80 kV의 가속 전압 조건에서 측정하였다.

#### 2-3-2. 투과율

Colloidal silica의 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, Japan)를 사용하여 200부터 800 nm의 파장 범위에서 투과율을 측정하였다.

#### 2-3-3. 입도

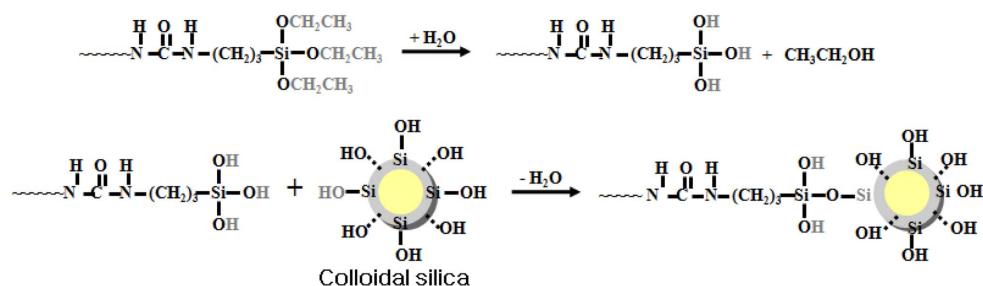
여러 조건으로 제조된 silylated WPU/silica nanocomposite의 입도를 dynamic light scattering을 이용한 입도분석기(Nicom, model 380, USA)를 사용하여 측정하였다.

#### 2-3-4. 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 사용하였는데, H-9H, F, HB, B-6B 등의 강도를 나타내는 연필을 사용하였다.

#### 2-3-5. 접착력

ASTM D 3359[14]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

**Fig. 3. The scheme to prepare waterborne polyurethane/silica nanocomposites.**

후 급격히 잡아당겨 표면을 평가하였다. 남은 눈 수의 갯수가 100개면 5B, 95개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

#### 2-3-6. 점도

제조된 silylated WPU/silica nanocomposite 용액의 점도를 측정하기 위해 회전 점도측정기(LVDV-11+P, Brookfield, USA)를 사용하였다. 이때 20 °C에서 spindle 62를 사용하였으며 6, 12, 30, 60 rpm으로 회전 속도를 변화시켜 점도를 측정하였다.

#### 2-3-7. 열적안정성

제조된 silylated WPU/silica nanocomposite의 열적안정성을 측정하기 위해서 질소 분위기 하에서, 상온에서 800 °C까지 20 °C/min의 승온 속도로 TGA(SDT2960, TA Instrument, USA) 분석을 실시하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 입도분석

Fig. 4(a-b)는 각각 NCO/OH 몰비 1.3, 1.5의 조건으로 제조된 silylated WPU/silica nanocomposite 용액의 colloidal silica 첨가량에 따른 입자 크기 변화를 나타낸 것으로, Fig. 4(a)의 NCO/OH 비율 1.3의 조건으로 제조된 C0, C1, C3, C5 시료의 평균 입자 크기는 각각 16.8, 16.1, 15.4, 14.9 nm로 colloidal silica의 첨가량 증가에 따라 미세하게 감소하였으나 큰 변화는 없었다. Fig. 4(b)의 NCO/OH 비율

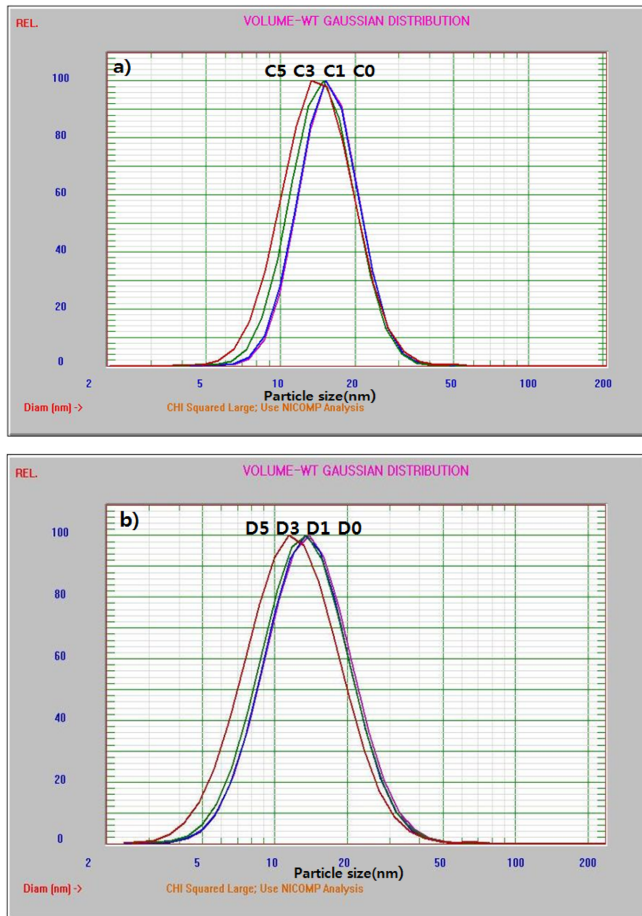


Fig. 4. Particle size distributions of silylated WPU with different amounts of colloidal silica. (a) NCO/OH molar ratio of 1.3 and (b) 1.5

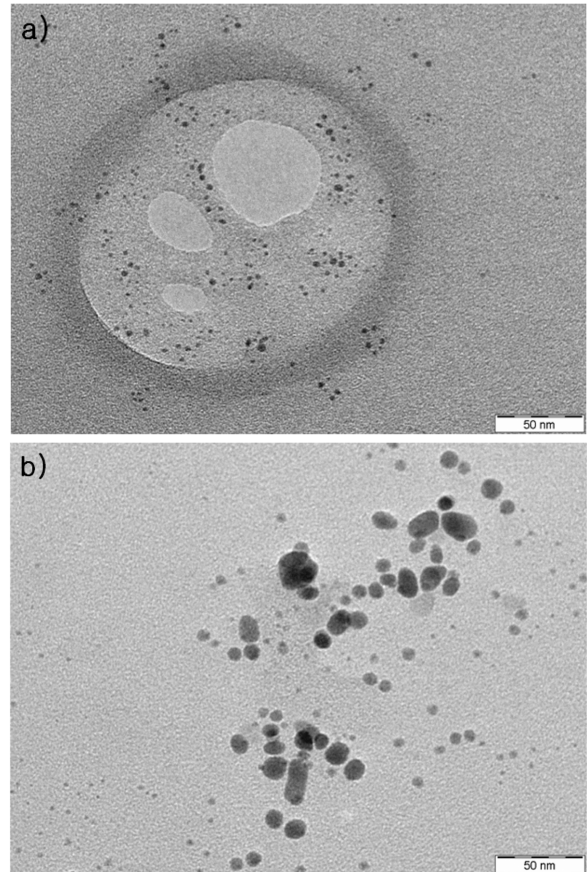


Fig. 5. Transmission electron microscope images of (a) colloidal silica and (b) C1 in Table 2.

1.5로 제조된 D0, D1, D3, D5 시료 또한 각각 14.9, 14.6, 14.4, 13.0 nm의 평균 입경을 나타내 Fig. 4(a)와 비슷한 경향을 보여주었다. 이상 결과의 원인은 제조된 silylated WPU에 colloidal silica를 blending할 때, 무기물(colloidal silica)의 관능기와 silylated WPU의 관능기 간의 화학적 결합이 이루어지지 않고 물리적으로 혼합이 이루어지기 때문에 입자의 크기에 큰 변화가 없는 것이라 사료된다.

Fig. 5(a-b)는 각각 colloidal silica와 silylated WPU/silica nanocomposite (C1)의 입자 크기와 형상을 알아보기 위한 TEM 측정결과이다. Fig. 5(a)의 colloidal silica에서는 대략 5 nm 크기의 silica 나노입자들이 분산되어 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 Fig. 5(b)의 C1시료는 중심부에서 관측되는 10~20 nm 크기의 silylated WPU 입자들과 주변에서 보이는 5 nm 크기의 silica 나노입자들이 서로 분리되어 존재함을 알 수 있다. 이는 Fig. 4에서 지적하였듯이 colloidal silica와 silylated WPU 사이에 화학적 결합이 이루어지지 않고 물리적으로 혼합이 이루어졌기 때문이라 사료된다.

#### 3-2. 용액의 점도 및 투과율

Fig. 6(a-b)는 각각 NCO/OH 몰비를 1.3과 1.5로 하여 silylated WPU를 제조한 후 colloidal silica의 첨가량을 달리하여 얻어진 silylated WPU/silica nanocomposite의 점도를 측정 한 결과이다. 시료 중 colloidal silica가 blending되지 않은 C0, D0에서는 spindle의 회전 속도 증가에 따라 점도가 급격히 감소하는 pseudoplastic 거동을 보였으며, colloidal silica의 첨가량이 증가할수록 약한 pseudoplastic

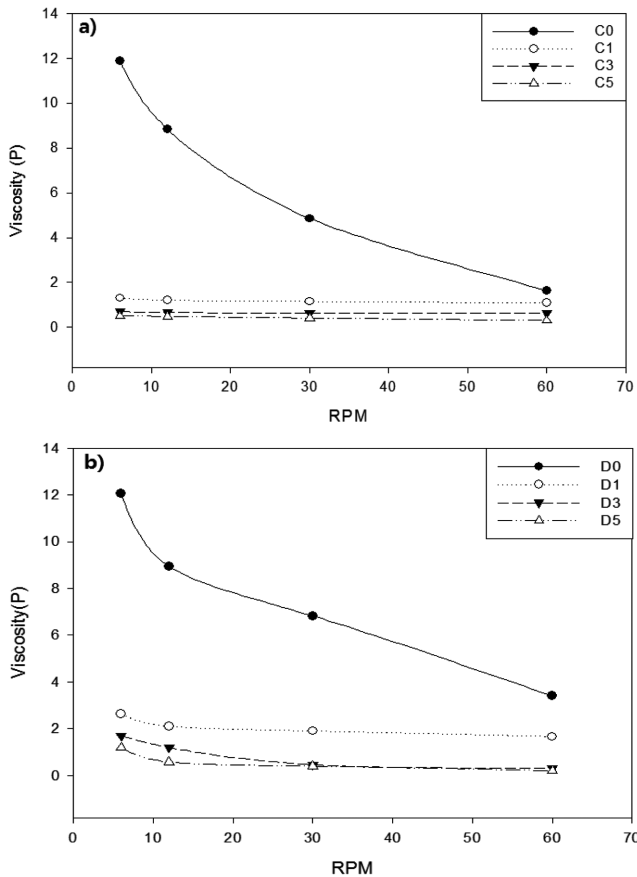


Fig. 6. Viscosity of silylated WPU with different amounts of colloidal silica. a) NCO/OH molar ratio of 1.3 and b) 1.5

또는 회전 속도 변화와 무관하게 점도가 일정한 newtonian 거동을 보였다. 또한 제조된 silylated WPU에 colloidal silica의 첨가량이 증가할수록 점도가 낮아지는 경향을 보였는데 그 이유는 본 연구에서 사용된 colloidal silica는 입자가 물에 분산되어 있는 상태이기 때문에, 코팅 용액 제조 시 colloidal silica의 첨가량이 증가할수록 silylated WPU/silica nanocomposite 용액 내의 물의 함유량도 같이 증가하므로 용액의 점도가 감소한다고 판단된다.

Fig. 7(a-b)는 NCO/OH 몰비를 각각 1.3과 1.5로 하여 제조된 코팅 용액의 투과율을 측정된 결과로 colloidal silica의 첨가량이 증가할수록 투과율이 감소하는 경향을 보였다. 이는 첨가되는 colloidal silica의 함유량이 증가할수록 코팅 용액 내의 무기물 성분인 SiO<sub>2</sub>의 함유량이 증가하여 용액의 탁도를 증가시키기 때문이라 사료된다.

### 3-3. 코팅 도막의 특성

제조된 silylated WPU/silica nanocomposite 코팅 용액을 이용하여 스테인레스 판 위에 spin coating한 후 140 °C에서 30 min 동안 열경화를 통하여 얻어진 코팅 도막의 물성을 살펴보았다. 그 결과는 Table 2에 제시된 것처럼 NCO/OH 비율이 1.3인 경우 모든 시료의 연필경도는 3H로 colloidal silica의 첨가는 코팅 도막의 경도에는 크게 영향을 주지 않았으나, NCO/OH 비율이 1.5인 경우에는 colloidal silica의 첨가량이 증가할수록 연필경도가 4H에서 2H로 낮아지는 현상을 보였다. 이는 colloidal silica 내에 무기소제인 silica 나노입자보다는 물의 함유량이 월등히 높아서, silylated WPU에 첨

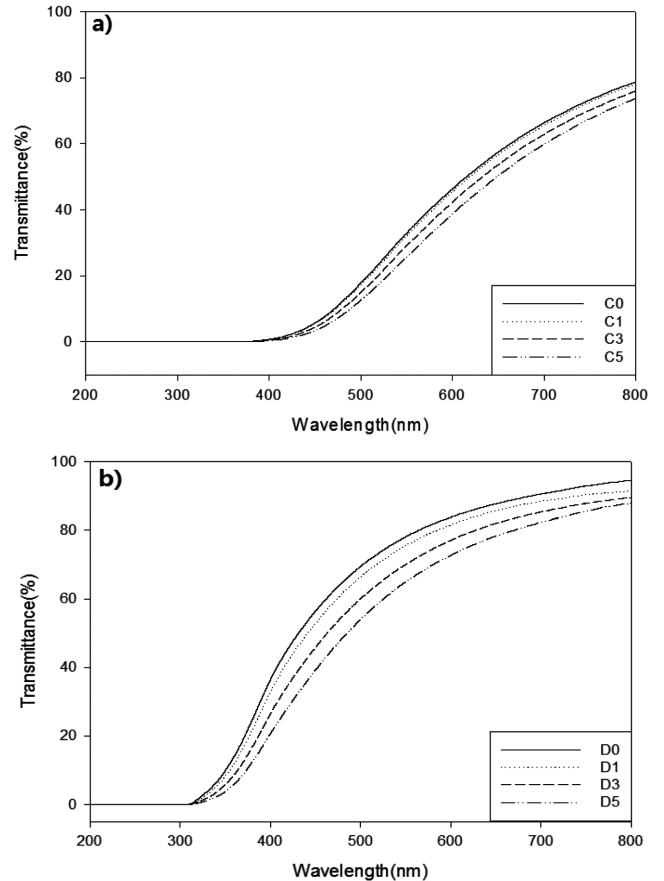


Fig. 7. UV-visible transmission spectra of silylated WPU with different amounts of colloidal silica. a) NCO/OH molar ratio of 1.3 and b) 1.5

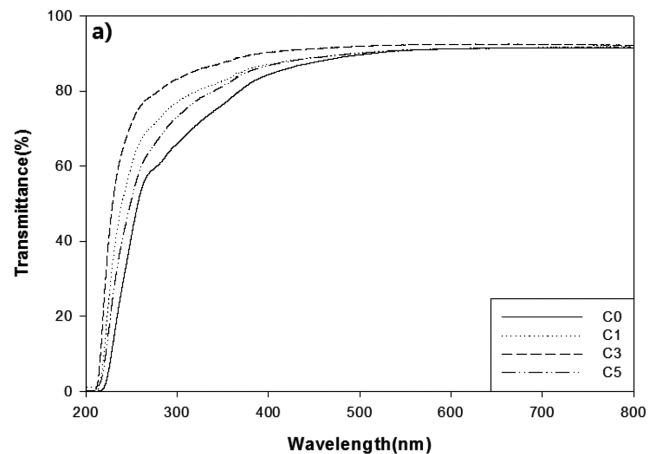


Fig. 8. UV-visible transmission spectra of coating films prepared with different amounts of colloidal silica. a) NCO/OH molar ratio of 1.3 and b) 1.5

가되게 되면 silica가 첨가되는 장점보다는 물의 함유량이 더욱 증가하므로, 최종적으로 제조된 코팅 용액의 물성에 좋지 않은 영향을 주기 때문으로 사료된다. 한편 위의 도막들의 연필경도는 NCO/OH 몰비가 각각 1.3 또는 1.5로 제조되었으나 APS가 첨가되지 않고 제조된 도막들의 연필경도인 2H 또는 3H 보다는 대부분의 경우에 있어 (D5 제외), 향상되거나 동일한 결과를 보여주었다. 또한 NCO/OH 비율 (1.3, 1.5)과 colloidal silica의 첨가량과는 무관하게

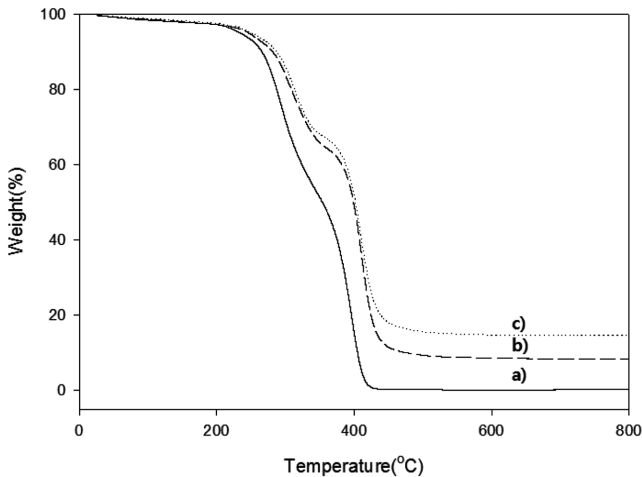


Fig. 9. TGA thermograms of (a) pure WPU, (b) C1, and (c) C3 in Table 2.

모든 시료의 부착력은 5B로 우수하였다.

Fig. 8(a-b)는 각각 NCO/OH 몰비를 1.3과 1.5의 조건으로 제조된 silylated WPU에 colloidal silica를 blending시켜 제조된 코팅 용액을 테프론 판 위에 도포 후 상온 건조시켜, 두께 1 mm 정도로 제조된 코팅 도막의 투과율을 나타낸 것이다. NCO/OH 몰비 1.3과 1.5 모두 대략 90% 정도의 높은 투과율을 보였다. 한편 silylated WPU에 첨가되는 colloidal silica의 양이 증가할수록 코팅 도막의 투과율이 약간 증가하는 경향을 보였으나, 과량으로 첨가될 경우 (C5, D5) 코팅 도막의 투과율이 오히려 감소되는 경향을 보였다. 코팅 도막의 투과율이 저하되는 원인은 유기물과 무기물 사이의 혼합비가 맞지 않을시 나타나는 유-무기 상 분리 현상에 의한 투과율 저하로 사료되며, 이로부터 C5와 D5에 첨가되는 colloidal silica의 양은 비교적 과량이었다고 판단된다.

### 3-4. 열적안정성

Fig. 9(a-c)는 각각 NCO/OH 몰비 1.3으로 제조되었으나 APS가 첨가되지 않은 순수한 WPU, silylated WPU/silica nanocomposite인 C1, C3 시료의 열적안정성을 측정된 것이다. 모든 시료에 있어 대체적으로 200~400 °C에서 열분해가 크게 일어났다. 중량 감소율이 약 40%일 때의 colloidal silica가 첨가되지 않은 순수한 WPU, C1, C3의 열분해 온도는 각각 344, 390, 405로 측정되었다. 또한 측정이 끝난 최종 800에서의 순수한 WPU, C1, C3 시료의 잔존량은 각각 0.4, 8.5, 14.0%로 측정되었다. 이로부터 순수한 WPU 보다는 colloidal silica가 첨가된 시료의 열적안정성이 우수하며, 또한 colloidal silica의 함유량이 많아질수록 열적안정성이 우수함을 알 수 있었다. 그 이유는 colloidal silica가 첨가되면서 코팅 막 내의 무기물(SiO<sub>2</sub>)의 함유량이 증가되기 때문이라 판단된다.

## 4. 결 론

Polyol인 PTMG와 isocyanate인 IPDI를 반응시켜 얻어진 부분중합체에 음이온기인 DMPA를 첨가하고, silane coupling agent인 APS를 일정량 첨가하여 부분중합체 내에 잔존하는 NCO기를 capping시켜 silane terminated 부분중합체로 유도한 후, 아민기로

중화시키고 수분산과 사슬 연장 과정을 거쳐 silylated WPU를 합성하였다. 여기에 무기 소재인 colloidal silica를 blending시켜 silylated WPU/silica nanocomposite를 합성하였다. 이 nanocomposite의 입자 크기, 열적 안정성 및 스테인레스 판위에 코팅 시의 코팅 막의 투과율, 연필경도, 부착력 등의 물성 변화에 대하여 조사하였다.

(1) Blending 되는 colloidal silica는 silylated WPU의 입도에 큰 영향을 주지 않았고, 용액의 투과율은 colloidal silica의 첨가량이 증가할수록 감소하였다. 또한 첨가되는 colloidal silica의 양이 증가될수록 용액의 점도는 감소하였으며, 용액들은 spindle의 회전 속도가 증가할수록 점도가 낮아지는 pseudoplastic 거동 또는 spindle의 회전 속도에 무관하게 점도가 일정한 newtonian 거동을 보였다.

(2) 코팅 도막의 투과율은 colloidal silica의 첨가량이 많아질수록 소량 증가하였으나, colloidal silica가 과량 첨가된 경우에는 오히려 감소하는 결과를 나타냈다.

(3) NCO/OH 비율이 1.3인 경우 colloidal silica의 첨가는 코팅 도막의 연필경도, 부착력에는 크게 영향을 주지 않았다. 그러나 NCO/OH 비율이 1.5인 경우는 첨가되는 colloidal silica의 양이 증가될수록 연필경도가 낮아지는 현상을 보였다. 이는 유-무기 상 간의 화학적 결합이 잘 이루어지지 않았기 때문으로 판단되며, colloidal silica의 첨가량이 많아질수록 코팅 용액 내의 물의 함유량이 많아지기 때문에 오히려 좋지 못한 연필경도를 보인다고 사료된다.

(4) 순수한 WPU보다는 colloidal silica가 첨가된 시료의 열적안정성이 우수하며, 또한 colloidal silica의 함유량이 많아질수록 열적안정성이 우수해짐을 알 수 있었다. 이는 colloidal silica가 첨가되면서 코팅 막 내의 무기물(SiO<sub>2</sub>)의 함유량이 증가하기 때문이라 판단된다.

## 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. Dieterich, D., "Aqueous Emulsions, Dispersions and Solution of Polyurethanes; Synthesis and Properties," *Prog. Organic Coatings*, **9**, 281-340(1981).
6. Lee, S. Y., Lee, J. S. and Kim, B. K., "Preparation and Properties of Waterborne Polyurethanes," *Polym. Int.*, **42**, 609-735(1996).
7. Kim, B. K. and Lee, J. C., "Dynamic Analysis of Microphase Separations in Polyurethane Ionomers," *Polymer*, **19**(2), 223-228(1995).
8. 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).
9. Lee, K. H. and Kim, B. K., "Structure-Property Relationships of Polyurethane Aionomer Acrylates;" *Polymer*, **37**(11), 2251-2257 (1996).
10. 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).
11. 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).
12. 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).
13. Lin, M. F., Tsen, W. C., Shu, Y. C. and Chuang, F. S., "Effect of Silicon and Phosphorus on the Degradation of Polyurethanes;" *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**(5), 881-899(2001).
14. ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test;" ASTM International, 927-929(1997).