Korean Chem. Eng. Res., 51(1), 73-79 (2013)
http://dx.doi.org/10.9713/kcer.2013.51.1.73

수분산 아크릴 폴리우레탄과 탄소나노튜브의 혼합에 의한 전도성 코팅용액 제조

허우영 · 윤동구 · 송기창†

건양대학교 화공생명학과
320-711 충남 논산시 내동 26
(2012년 10월 4일 접수, 2012년 11월 1일 채택)

Preparation of Conductive Coating Solutions by Blending Waterborne Acrylic Polyurethane Dispersion with Carbon Nanotube

Woo Young Huh, Dong Gu Yun and Ki Chang Song†

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Konyang University, 26 Nae-dong, Nonsan, Chungnam 320-711, Korea
(Received 4 October 2012; accepted 1 November 2012)

요 약

Polycarbonate diol (PCD), isophorone diisocyanate (IPDI)와 dimethylol propionic acid (DMPA)를 출발물질로 하여 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane dispersion, WPUD)을 합성하였다. WPUD에 아크릴 단량체인 methyl methacrylate (MMA)를 첨가하여 수분산 아크릴 폴리우레탄(waterborne acrylic polyurethane dispersion, AUD)을 합성하였다. 이 AUD와 물에 분산되어 있는 multi-walled carbon nanotube (MWCNT)를 혼합하여 전도성 코팅 용액을 제조한 후 polycarbonate 시트 위에 도포하여 코팅 도막을 형성하였다. AUD 중의 MMA의 첨가량이 증가될수록 코팅 도막의 연필경도, 내마모성 및 내약품성은 향상되었으나 전기 전도도는 감소하였다. 반면에 전도성 코팅 용액 중의 MWCNT의 첨가량이 증가될수록 코팅 도막의 연필경도, 내마모성 및 내약품성은 감소되었으나 전기 전도도는 증가하였다.

Abstract – Waterborne polyurethane dispersion (WPUD) was synthesized from polycarbonate diol (PCD), isophorone diisocyanate (IPDI) and dimethylol propionic acid (DMPA) as starting materials. Then, waterborne acrylic polyurethane dispersion (AUD) was synthesized by reacting the WPUD with an acrylate monomer, methyl methacrylate (MMA). Subsequently, the AUD was mixed with multi-walled carbon nanotube (MWCNT) to yield a conductive coating solution, and the mixture was coated on the polycarbonate substrate. With increasing the amount of MMA in the AUD, the pencil hardness, abrasion resistance and chemical resistance of the coating films were improved, but the electrical conductivity of the coating films was decreased. On the other hand, the pencil hardness, abrasion resistance and chemical resistance of coating films were decreased, but the electrical conductivity was enhanced with increasing the amount of MWCNT in the conductive coating solutions.

Key words: Waterborne Acrylic Polyurethane Dispersion, Methyl Methacrylate, Multi-walled Carbon Nanotube, Surface Resistance, Conductive Coating Solutions

1. 서 론

고분자 소재 중 폴리우레탄(polyurethane, PU)은 soft segment와 hard segment의 함유량에 따라 다양한 물성제어가 가능한 고분자 수지로 도료, 고무, 피혁, 섬유 등의 코팅제 또는 접착제와 같은 다양한 분야에 널리 사용되고 있다[1,2]. PU는 polyol의 강한 소수성으로 인해 제조 과정에서 주로 BTX 등의 유기용제가 사용되어 왔다. 그러나 최근에 이르러 휘발성 유기용제(volatile organic compounds, VOC)의 환경 위험성 및 가격 상승 등의 이유로 인하여 유기용제를 사용한 폴리우레탄이 점차 제한을 받으며 용매로 VOC 대신 물을 사용하는 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane dispersion, WPUD)이 각광을 받고 있다[2-4].

1991년 Iijima에 의하여 발견된 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT)는 우수한 기계적, 전기적 및 열적 특성을 가지고 있다[2]. CNT는 탄소섬유(carbon fiber)와 카본블랙(carbon black)등 다른 탄소 소재에 비하여 미세한 구조를 갖고 있으며 비표면적이 넓기 때문에 산업적으로 활용성이 크게 대두되어 고강도, 고탄성, 고전기전도성, 내마모성, 고열전도성 등의 다양한 기능성을 나타내는 분야에 이를 이용하려는 연구가 국내외적으로 매우 활발하게 진행되고 있다[2,5-7]. 한편 methyl methacrylate (MMA)와 같은 아크릴 수지는 PU 수지

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

에 비해 비교적 가격이 저렴하며, 뛰어난 내약품성과 광택 유지성, 내수성 및 기계적 강도가 우수하여 코팅 산업 전반에 걸쳐 다양하게 응용되고 있다[3,8].

본 연구에서는 polycarbonate diol (PCD)과 isophorone diisocyanate (IPDI)를 출발물질로 하여 친수성기를 갖고 있는 dimethylol propionic acid (DMPA)와 반응시킨 후 물에 분산시켜 WPUD를 합성하였다. 제조된 WPUD의 연필경도 및 내약품성을 향상시키기 위하여 WPUD에 아크릴 단량체인 MMA를 첨가하고 공중합을 진행시켜 수분산 아크릴 폴리우레탄(waterborne acrylic polyurethane dispersion, AUD)을 제조하였다. 그 후 제조된 AUD에 CNT를 첨가하여 전도성 코팅 용액을 제조한 후, 이 용액을 polycarbonate (PC) 기재 위에 도포하여 코팅 도막을 형성하였다. 이 과정에서 코팅 용액 중의 MMA와 CNT의 첨가량 변화가 코팅 도막의 표면저항, 연필경도, 내마모성, 부착력 및 내약품성 등의 물성에 미치는 영향에 대하여 살펴보았다.

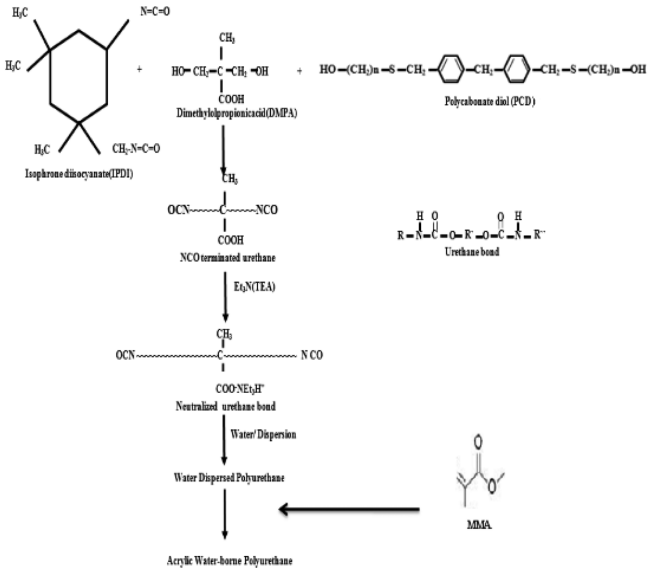

Fig. 1. Overall reaction scheme to prepare waterborne acrylic polyurethane dispersions.

2. 실 험

2-1. 시약 및 재료

본 연구에서는 polyol로 polyester 계열인 polycarbonate diol (PCD, Mw:1000, Asahi Kasei, Japan)과 diisocyanate로 지방족 계열인 isophorone diisocyanate (IPDI, 98%, Aldrich)를 사용하였다. 수분산을 위한 친수성기 도입을 위하여 dimethylol propionic acid (DMPA, 98%, Aldrich)를 사용하였고 DMPA의 용매로 1-methyl-2-pyrolidinone (NMP, 99%, Aldrich)를 사용하였다. 촉매로는 dibutyltin dilaurate (DBTL, 95%, Aldrich), 중화제로는 triethylamine (TEA, 99.5%, Aldrich), 사슬연장제로서 1,4-butanediol (1,4-BD, 99%, Aldrich)을 사용하였다. 수분산 아크릴 폴리우레탄의 합성을 위하여 아크릴 단량체인 methyl methacrylate (MMA, 97%, Aldrich)를 사용하였고, 이에 대한 개시제로서 potassium persulfate (KPS, 97%, Aldrich)를 사용하였다. 그리고 수분산 아크릴 폴리우레탄과 혼합시킬 CNT로는 물에 분산되어진 multi-walled carbon nanotube (MWCNT, 3.0 wt%, World Tube, Korea)를 사용하였다. 또한 코팅 도막의 경화속도 및 표면경도를 향상시키기 위해 멜라민 계통의 경화제인 Cymel 327 (CYTEC industries, USA)를 사용하였다. 위의 시약들은 정제 및 약품처리 과정 없이 그대로 사용하였다.

2-2. 합성방법

온도계, 응축기 및 교반기가 연결된 합성 반응 기에 IPDI, PCD 및 NMP에 용해시킨 DMPA와 촉매인 DBTL을 첨가한 후 75 ºC에서 3 hr 동안 반응시켜 NCO terminated prepolymer를 제조하였다. 그 후 사슬연장을 위하여 사슬연장제인 1,4-BD를 첨가하여 같은 온도에서 1 hr 동안 반응시켰다. 또한 중화제인 TEA를 첨가해 50 ºC에서 1 hr 동안 반응시켜 prepolymer 구조 내의 COOH기를 중화시켰다. 중화된 용액에 증류수를 투입하고 1,000 rpm으로 30 min 동안 수분산하여 WPUD를 제조하였다. 제조된 WPUD에 아크릴 단량체인 MMA를 첨가하여 10 min 동안 교반하고 80 ºC로 승온시킨 후 증류수에 용해시킨 개시제인 KPS를 3 hr 동안 서서히 적하시키며 반응시켜 최종의 AUD를 제조하였다. 본 연구에서 제조된 AUD의 화학적 조성을 Table 1로 나타내었으며 AUD의 제조과정을 Fig. 1로 나타내었다. 그 후 AUD와 MWCNT를 Table 2에 나타난 바와 같이 조성 비율에 따라 1 hr 동안 혼합시켜 전도성 코팅용액을 제조하였다. 제조된 전도성 코팅용액에 멜라민 가교제인 Cymel 327을 첨가한 후 polycarbonate (PC) 기재 위에 applicator를 사용하여 바코팅한 후, 120 ºC에서 30 min 동안 열 경화시켜 코팅 도막을 형성하였다.

2-3. 시료 분석

2-3-1. FT-IR

AUD 중의 OH기와 NCO기의 반응 시간 경과에 따른 반응 진행 여부를 분석하기 위하여 FT-IR (Cary 630, Agilent Technologies)을 사용하였다.

2-3-2. 입도

제조된 AUD의 입도를 dynamic light scattering을 이용한 입도분석기 (Nicomp, Model 380, USA)를 사용하여 측정하였다.

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

Sample code	Soft segment	Hard segment				Catalyst	Neutralizer	
	PCD mol	IPDI mol	DMPA mol	1.4-BD mol	MMA mol	DBTL mol	TEA mol	DDI Water g
WPUD					0			
AUD1					0.021			
AUD2	0.03	0.0585	0.019	0.014	0.042	0.000045	0.019	80
AUD3					0.063			
AUD4					0.084			

Table 2. Properties of coating films prepared by blending MWCNT with different types of AUD in Table 1

Sample code	Type of AUD in Table 1	The amount of AUD (g)	The amount of MWCNT(g)	Coating thickness (μm)	Pencil hardness	Adhesion
WC1	WPUD	10	2	10	2B	5B
WC2			4	11	2B	5B
WC3			6	12	2B	5B
WC4			8	13	3B	5B
A1C1	AUD1	10	2	11	HB	5B
A1C2			4	10	B	5B
A1C3			6	11	B	5B
A1C4			8	13	B	5B
A2C1	AUD2	10	2	11	F	5B
A2C2			4	12	F	5B
A2C3			6	11	HB	5B
A2C4			8	10	B	5B
A3C1	AUD3	10	2	12	H	5B
A3C2			4	11	F	5B
A3C3			6	10	F	5B
A3C4			8	11	F	5B
A4C1	AUD4	10	2	13	F	5B
A4C2			4	13	F	5B
A4C3			6	12	HB	5B
A4C4			8	13	HB	5B

2-3-3. 고형물 함유량

AUD 내의 고형물 함유량을 측정하기 위하여 알루미늄 호일 판에 시료 3 g을 투입하여 120 °C의 건조기에서 1 hr 동안 건조시켜 용매를 증발시킴에 의해 고형물 함유량(%)을 측정하였다.

2-3-4. 내마모성

코팅 도막의 내마모도를 측정하기 위해 Taber abraser (QM600T, Qmesys, Korea)를 사용하여 500 g의 하중 하에서 70 rpm의 속도로 100회 마모시킨 후 UV-Visible spectrometer (UV-2450, Shimadzu, Japan)를 사용하여 600 nm의 파장에서 투과율을 측정하여 도막의 투과율 손실 %를 측정하였다.

2-3-5. 내약품성

코팅 도막의 내약품성은 Rubbing tester (SPG, Korea)를 사용하여 1 kg 하중 하에 40 rpm의 조건으로 측정하였다. Rubbing용 지우개는 공업용 고무지우개(Munbangsawoo, Korea)를 사용하였으며, 메탄올과 에탄올을 코팅 도막에 도포한 후 코팅 도막이 벗겨질 때까지의 고무지우개의 왕복횟수를 측정함에 의해 코팅 도막의 내약품성을 측정하였다.

2-3-6. 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.

2-3-7. 접착력

ASTM D 3359 [9]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. 남은 눈 수의 갯수가 100개면 5B, 95개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

2-3-8. 도막 두께

코팅 도막의 두께를 측정하기 위해 게이지 미터(Model-S112, Mitutoyo, Japan)를 사용하여 코팅되기 전의 PC 기재의 두께를 기본으로 하여 경화된 도막의 두께를 측정하였다.

2-3-9. 전기 전도도

PC 기재 위에 코팅된 코팅 도막의 전기 전도도를 측정하기 위해 항온, 항습이 유지된 조건하에 표면저항 측정기(SIMCO, ST-4, Japan)를 사용하여 표면저항을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 화학적 구조분석

Fig. 2는 Fig. 1의 AUD의 합성과정 중 출발물질인 IPDI, PCD 및 DMPA를 혼합하여 폴리우레탄 prepolymer의 합성 시 합성시간 변화에 따라 생성된 prepolymer의 FT-IR spectra 측정 결과이다. Figs. 2(a-c)는 출발물질인 IPDI, PCD, DMPA를 첨가하고 각각 1, 2, 3 hr 경과 후의 spectra 결과로 3,400 cm^{-1} 부근의 -OH stretching peak와 2,260 cm^{-1} 부근의 -NCO peak의 강도가 시간 경과에 따라 약해지는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 반응이 진행됨에 따라 첨가된 IPDI의 NCO기와 PCD의 OH기 사이에 우레탄 결합(-NHCOO-)이 형성되고 있음을 의미한다[10]. 한편 Fig. 2(d)는 사슬연장제인 1,4-BD 첨가 후의 spectra 결과로 1,4-BD가 첨가됨으로서 남아 있는 NCO기가 모두 반응에 참여해 잔여 NCO기가 거의 없음을 알 수 있었다.

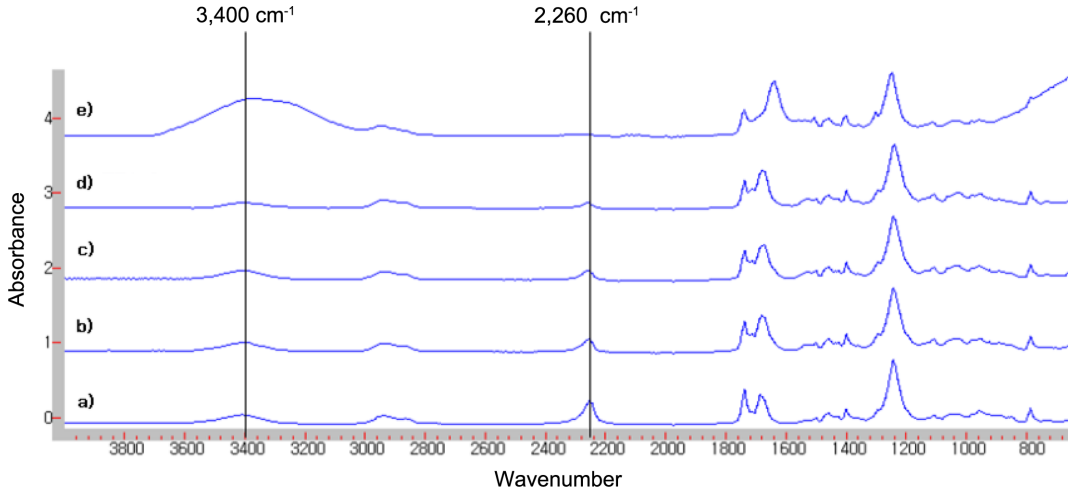

Fig. 2. FT-IR spectra of NCO terminated polyurethanes obtained after reacting with different reaction times. a) 1 hr, b) 2 hr, c) 3 hr, d) waterborne polyurethane dispersion after chain extension.

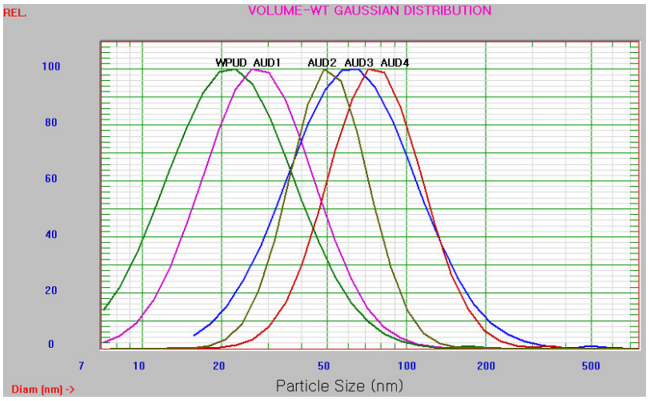

Fig. 3. Particle size distributions of waterborne acrylic polyurethane dispersions prepared with different amounts of MMA in Table 1.

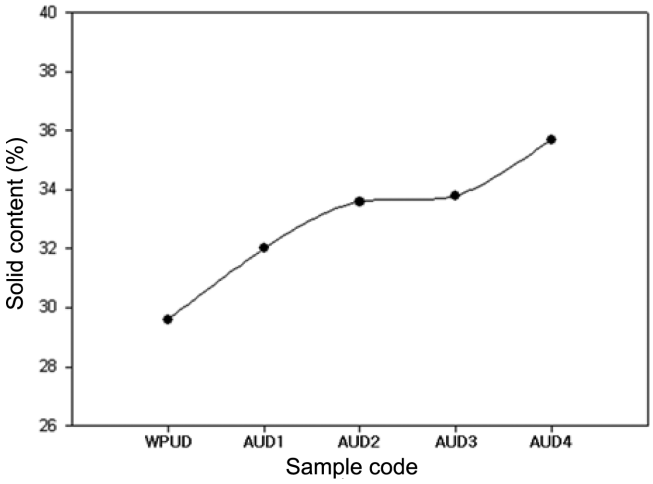

Fig. 4. Solid content of waterborne acrylic polyurethane dispersions prepared with different amounts of MMA.

3-2. 입도분석 및 고형분 함량

Fig. 3은 Table 1에서의 순수한 WPUD와 MMA의 함량을 달리하여 제조된 AUD 용액의 평균입경을 dynamic light scattering을 이용한 입도분석기를 사용하여 측정한 결과이다. Fig. 3에서 알 수 있는 것과 같이 WPUD는 25 nm의 평균입경을 보였으나, MMA가 0.021, 0.042, 0.063, 0.084 mole 첨가된 AUD1, AUD2, AUD3, AUD4 시료는 각각 30, 50, 65, 75 nm의 평균입경을 보여 MMA 첨가량이 증가할수록 평균입경이 증가하는 경향을 보였다. 이는 합성 중에 MMA 함량이 많이 첨가될수록 WPUD와의 공중합이 더 많이 진행되어 입자가 성장하므로 입자의 평균크기가 커진 것으로 판단된다.

Fig. 4는 WPUD와 MMA 함량 변화에 따라 제조된 AUD의 고형분 측정결과로 WPUD의 고형분 함량은 29.6%이나 MMA 함량이 0.021, 0.042, 0.063, 0.084 mole로 증가함에 따라 얻어진 AUD의 고형분 함량은 각각 32.0, 33.6, 33.8, 35.7%로 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 합성 중에 MMA 함량이 많이 첨가될수록 WPUD와의 공중합이 더 많이 진행되는 것을 의미하며, 위의 입도 분석 결과와 잘 일치하고 있다.

3-3. 코팅 도막의 내마모도

Fig. 5는 Table 1의 WPUD, AUD1, AUD2, AUD3, AUD4 시료들로부터 얻어진 코팅 도막의 내마모도를 측정한 결과로서 500 g 중량의 내마모휠로 코팅 도막을 마모시킨 후 마모정도를 UV-Vis spectrometer를 사용해 코팅 도막의 투과율을 측정하여 결정하였다. 코팅 도막의 내마모도는 아래와 같이 투과도 손실 %(Transmittance Loss %)를 정의하여 결정하였으며, 투과도 손실 %가 작을수록 시료의 내마모도가 좋음을 의미한다[11].

Transmittance Loss % = 100(B-A)/B

A = 시료의 내마모도 측정 후의 600 nm 파장에서의 투과율(%)
B = 시료의 내마모도 측정 전의 600 nm 파장에서의 투과율(%)

Fig. 5에 나타난 것과 같이 WPUD인 경우 코팅 도막의 투과율 손실 %가 28% 이었지만 MMA가 첨가된 AUD1, AUD2, AUD3 시료의 경우는 투과율 손실 %가 각각 26, 25, 17%로 수지 중의 MMA 첨가량이 증가할수록 내마모성이 우수해지는 것을 알 수 있었다. 이는

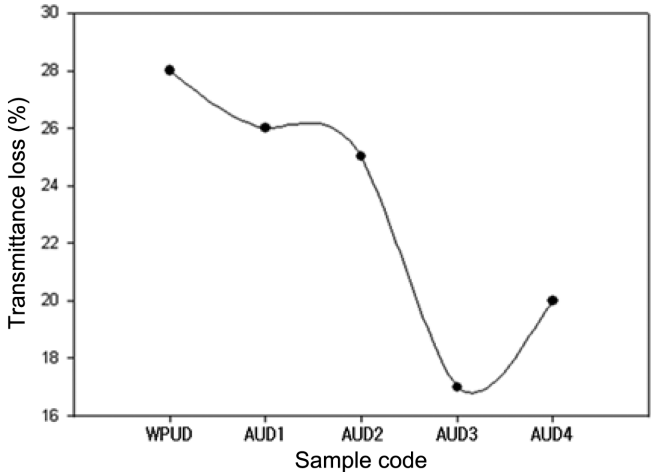

Fig. 5. Transmittance loss% of coating films in Table 1 after Taber abrasion test with a load of 500 g.

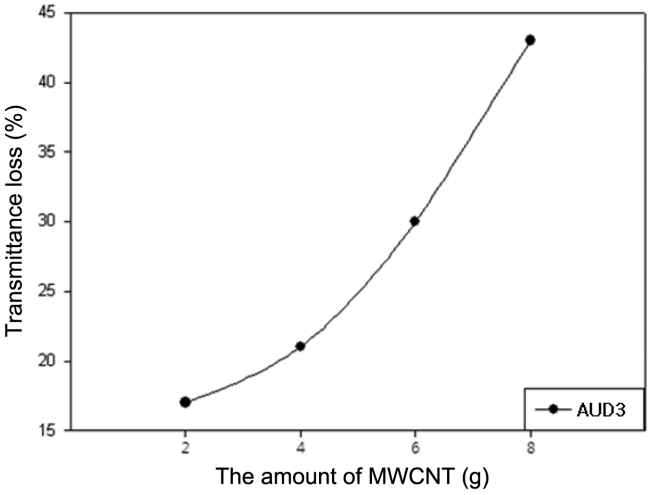

Fig. 6. Transmittance loss% of coating films with different amounts of MWCNT in Table 2 after Taber abrasion test with a load of 500 g.

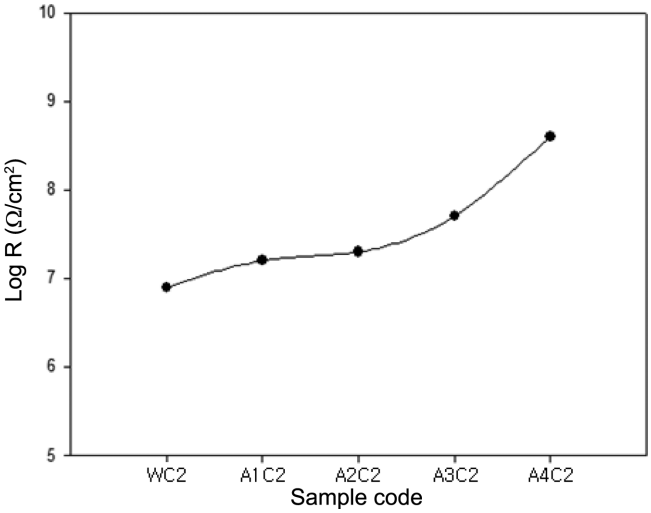

Fig. 7. Surface resistances of coating films prepared with different amounts of MMA in Table 2.

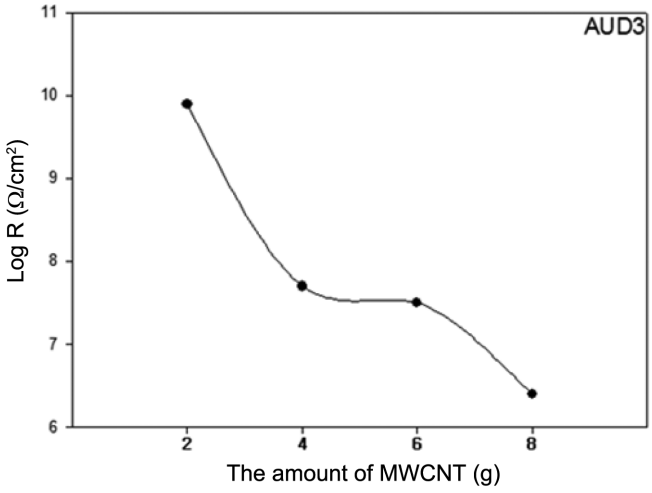

Fig. 8. Surface resistances of coating films prepared with different amounts of MWCNT in Table 2.

첨가된 MMA가 WPUD와 공중합 함에 의해 수지 자체의 화학적 가교밀도를 증가시키기 때문에 코팅 도막의 내구성이 증가하게 된다고 판단된다[10]. 반면 MMA가 0.084 mole 첨가된 AUD4의 경우에는 오히려 투과율 손실 %가 20%로 증가하여 내마모성이 감소되는 현상을 보였는데, 이는 MMA 함량이 과잉으로 첨가된 경우에는 코팅 도막의 내마모성에 오히려 좋지 못한 영향을 미치는 것을 의미한다.

Fig. 6은 Fig. 5에서 내마모성이 가장 우수했던 AUD3 시료에 Table 2에서와 같이 MWCNT 함량을 변화시켜 얻어진 코팅 도막의 내마모도를 측정한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 MWCNT 첨가량이 2, 4, 6, 8 g으로 증가함에 따라 코팅 도막은 각각 17, 21, 30, 43%로 투과율 손실 %가 증가하면서 내마모성이 감소되는 것을 알 수 있었다. 이는 MWCNT 첨가량이 증가할수록 코팅 용액 내의 물의 함유량도 증가하므로 코팅 도막의 내마모성을 감소시킨 것으로 사료된다.

3-4. 코팅 도막의 표면저항

Fig. 7은 Table 2에서 WPUD, AUD1, AUD2, AUD3 및 AUD4 시료 10 g씩에 MWCNT를 각각 4 g씩 첨가하여 제조된 코팅 도막의 표면저항을 측정한 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 WC2 시료의 표면저항 값은 $7.94\times10^6/cm^2$을 보였으나 MMA가 첨가된 시료인 A1C2는 $1.58\times10^7/cm^2$, A2C2는 $1.99\times10^7/cm^2$, A3C2는 $5.01\times10^7/cm^2$, A4C2는 $3.98\times10^8/cm^2$의 표면저항 값을 보였다. 이로부터 MMA가 첨가되지 않은 WPUD에 비하여 MMA의 첨가량이 많아질수록 AUD의 표면저항 값이 증가하는 경향을 보여 전기 전도도가 감소됨을 알 수 있었다.

Fig. 8은 Table 2에서 아크릴 단량체인 MMA의 첨가량이 0.063 mole인 AUD3 시료 10 g에 MWCNT 첨가량을 각각 2~8 g으로 달리하여 제조된 코팅 도막의 표면저항 측정결과이다. MWCNT의 첨가량이 2, 4, 6, 8 g인 경우 코팅 도막의 표면저항은 각각 7.94×10^9, 5.01×10^7, 3.16×10^7, $2.51\times10^6/cm^2$로 MWCNT의 첨가량이 증가할수록 표면저항이 낮아지면서 전기 전도도가 향상됨을 알 수 있었다. 그러나 MWCNT가 8 g 이상으로 과량 첨가될 시에는 코팅 도막 형성 시 코팅 표면이 균일하지 못한 형상을 보였으며, 이는 Hong 등의 결과[2]와 일치하였다.

3-5. 코팅 도막의 연필경도 및 부착력

Table 2는 WPUD, AUD1, AUD2, AUD3 및 AUD4 시료 10 g씩에 MWCNT 첨가량을 2~8 g으로 변화시켜 제조된 코팅 도막의 연필경도, 부착력과 도막 두께를 나타낸 결과이다. 이 표로부터 WPUD로부터 제조된 시료의 연필경도는 2B 또는 3B로 좋지 못했으나 MMA의 첨가량이 증가할수록 연필경도는 증가하여 AUD3로부터 제조된 시료의 경우 H나 F의 우수한 연필경도를 나타내었다. 이는 MMA의 고유 특성에 기인하는 것으로 경질 단량체인 MMA의 첨가량 증가에 의해 코팅 도막의 연필경도가 향상되었다고 판단된다. 그러나 AUD4로부터 제조된 시료와 같이 MMA가 과량 첨가될 경우에는 코팅 도막의 연필경도가 F나 HB로 내마모성 결과와 마찬가지로 아크릴 첨가량 증가에도 불구하고 물성이 오히려 감소하는 경향을 보였다.

한편 AUD 일정 양에 첨가되는 MWCNT 양이 증가됨에 따라 코팅 도막의 연필경도는 감소하는 경향을 보였다. 이는 MWCNT 첨가량이 증가될수록 코팅 용액 내의 물의 함유량도 증가하여 코팅 도막의 연필경도를 감소시킨 것으로 판단된다. 한편 코팅 도막의 부착력은 모두 5B로 우수한 결과를 보였다. 또한 코팅 도막의 두께는 MMA나 MWCNT 첨가량 변화에도 불구하고 10~13 μm로 큰 차이를 보이지 않았다.

3-6. 코팅 도막의 내약품성

Table 3은 Table 2에서 WPUD나 AUD1, AUD2, AUD3, AUD4 시료 10 g씩에 MWCNT 4 g씩을 첨가하여 제조된 코팅 도막의 내약품성을 측정한 결과이다. 코팅 도막의 내약품성은 rubbing tester를 사용하여 극성 용매인 메탄올과 에탄올을 코팅 도막에 도포한 후 코팅 도막이 벗겨질 때까지의 고무 지우개의 왕복 횟수를 측정함에 의해 평가하였다. 아크릴 단량체가 첨가되지 않은 WC2 시료는 메탄올 240회, 에탄올 511회의 내약품성을 나타내었다. 그러나 수지 중의 MMA 첨가량이 증가함에 따라 내약품성이 증가하여 MMA가 0.063 mole 첨가된 A3C2 시료는 메탄올 645회, 에탄올 895회의 우수한 내약품성을 나타내었다. 그러나 MMA가 과량으로 첨가된 A4C2 시료의 내약품성은 메탄올 652회, 에탄올 917회로 MMA의 첨가량 증가에도 불구하고 내약품성이 크게 향상되지 않았다.

Table 4는 Table 2에서 AUD3 시료 10 g에 MWCNT의 첨가량을 2~8 g으로 달리하여 제조된 코팅 도막의 내약품성을 측정한 결과이다. MWCNT가 2 g으로 적게 첨가된 A3C1 시료는 메탄올 645회, 에탄올 895회의 우수한 내약품성을 나타내었다. 그러나 MWCNT의 첨가량이 증가함에 따라 내약품성은 감소하여 MWCNT가 8 g 첨가된 A3C4 시료는 메탄올 396회, 에탄올 433회의 좋지 못한 내약품성을 나타내었다.

Table 3. Chemical resistance of coating films prepared with different amounts of MMA

Sample code	The number of revolution	
	Methanol	Ethanol
WC2	240	511
A1C2	379	623
A2C2	548	771
A3C2	645	895
A4C2	652	917

Table 4. Chemical resistance of coating films prepared with different amounts of MWCNT

Sample code	The number of revolution	
	Methanol	Ethanol
A3C1	645	895
A3C2	573	757
A3C3	422	584
A3C4	396	433

4. 결 론

Polycarbonate diol (PCD), isophorone diisocyanate (IPDI)와 dimethylol propionic acid (DMPA)를 출발물질로 하여 반응시킨 후 물에 분산시켜 수분산 폴리우레탄(WPUD)을 합성하였다. 제조된 WPUD에 아크릴 단량체인 methyl methacrylate (MMA)를 첨가하여 수분산 아크릴 폴리우레탄(AUD)을 제조하였다. 그 후 얻어진 AUD에 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)를 첨가하여 전도성 코팅 용액을 제조하였다. 이 과정에서 코팅 용액의 입도와 코팅 도막의 표면저항, 연필경도, 내마모성 및 내약품성 등의 물성에 대해 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 순수한 WPUD의 평균 입경은 25 nm이었으나 MMA 첨가량이 증가됨에 따라 AUD의 평균 입경이 증가하여 30~75 nm의 크기를 보였다. 또한 WPUD의 고형분은 32%이었으나, MMA 첨가량이 증가함에 따라 AUD의 고형분의 함량은 35.7%까지 증가하였다. 이는 AUD 합성 시 MMA의 첨가량이 증가할수록 WPUD와의 공중합에 의하여 입자가 성장하여 평균 입경과 고형분 함량이 증가된 것으로 판단된다.

(2) 순수한 WPUD의 투과율 손실 %는 28%이었지만 MMA 첨가량이 증가할수록 26, 25, 17%로 내마모성이 향상되는 것을 알 수 있었다. 그러나 MMA가 0.084 mole 이상으로 과량으로 첨가될 시에는 내마모성이 오히려 감소하는 결과를 보였다.

(3) 순수한 WPUD의 연필경도는 2B 또는 3B로 좋지 못했으나 MMA가 첨가된 AUD 시료는 MMA의 첨가량이 증가할수록 연필경도는 증가하여 H 또는 F의 우수한 연필경도를 나타내었다. 그러나 MMA가 0.084 mole 이상으로 과량 첨가된 경우에는 연필경도 역시 내마모성과 마찬가지로 오히려 감소하는 경향을 보였다.

(4) 순수한 WPUD에 비하여 MMA가 첨가된 AUD의 표면저항 값은 MMA 첨가량이 증가할수록 증가하여 코팅 도막의 전기 전도도가 감소되는 것을 알 수 있었다. 그러나 MWCNT의 첨가량이 증가할수록 표면저항은 낮아지면서 전기 전도도가 향상되는 것을 알 수 있었다.

(5) MMA의 첨가량을 달리하여 제조된 AUD에 MWCNT를 첨가하여 얻어진 코팅 도막의 내약품성을 측정한 결과, 아크릴 단량체가 첨가되지 않은 시료는 메탄올 240회, 에탄올 511회의 좋지 못한 내약품성을 나타내었다. 그러나 MMA의 첨가량이 증가됨에 따라 내약품성이 증가하여 MMA가 0.063 mole 첨가된 시료는 메탄올 645회, 에탄올 895회의 우수한 내약품성을 나타내었다. 그러나 MMA가 0.084 mole로 과량으로 첨가된 시료의 내약품성은 메탄올 652회, 에탄올 917회로 MMA의 첨가량 증가에도 불구하고 내약품성이 크게 향상되지 않았다.

참고문헌

1. Seul, S. D., Lim, J. M., Ha, S. H. and Kim, Y. H., "Adhesion Enhancement of Polyurethane Coated Leather and Polyurethane Foam with Plasma Treatment," *Korean J. Chem. Eng.*, **22**(5), 745-749(2005).
2. Hong, M. G., Kim, B. S. and Song, K. C., "Preparation and Properties of Aniline Terminated Waterborne Polyurethane/Multi-walled Carbon Nanotube Composite Coating Solutions," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **50**(3), 403-409(2012).
3. 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 Pentaerythritol Triacrylate on the Properties of Waterborne Polyurethane," *ibid.*, **49**(4), 411-416(2011).
4. Hong, M. G., Kim, B. S., Lee, Y. W. and Song, K. C., "Preparation of Waterborne Polyurethane Coating Solutions with Antistatic Property from Alkali Metal Salts," *ibid.,* **50**(3), 427-434(2012).
5. Yun, S., Im, H. and Kim, J., "Dispersity and Electro-conductivity of PU Grafted MWCNT/PU Composite via Simple Blending Method," *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 500-504(2010).
6. Lee, J. K., Choi, H. O., Kim, E. B., Kim, S. Y. and Ju, C. D., "Surface Resistance and Tensile Strength of Polyester Resin by Anti-static Agents," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **48**(5) 638-642(2010).
7. Han, J. H., "Current Status on Synthesis of Carbon Nanotubes and Their Applications to Conducting Polymer," *Polym. Sci. Technol.*, **16**(2), 162-175(2005).
8. Shin, Y. T., Hong, M. G., Kim, B. S., Lee, W. K., Yoo, B. W., Lee, M. G. and Song, K. C., "Effect of Types of Acrylate Monomers on the Properties of Waterborne Polyurethane Dispersion," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **49**(5), 548-553 (2011).
9. ASTM D 3359, "Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test," ASTM International, 927-929(1997).
10. Kim, B. S., Hong, M. G., Yoo, B. W., Lee, M. G., Lee, W. I. and Song, K. C., "Effect of Types of Acrylate Monomers on the Properties of Waterborne Polyurethane-Acrylic Hybrid Solutions," *Korean Chem. Eng. Res.(HWAHAK KONGHAK)*, **50**(3), 410-416(2012).
11. Hwang, J. H. and Song, K. C., "Preperation of UV-Curable Organic-Inorganic Hybrid Hard Coatings Using Alumina Sols and Acrylate Monomers," *ibid*., **49**(3), 277-284(2011).