



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학박사 학위논문

표면코팅용 수분산 폴리우레탄의 합성과 응용에 대한 연구



2021 년 8 월

부 경 대 학 교 대 학 원

화학융합공학부 고분자공학전공

송 삼 차

공학박사 학위논문

표면코팅용 수분산 폴리우레탄의 합성과 응용에 대한 연구

지도교수 이 원 기

이 논문을 공학박사 학위논문으로 제출함

2021 년 8 월

부 경 대 학 교 대 학 원

화학융합공학부 고분자공학전공

송 삼 차

송삼차의 공학박사 학위논문 인준함

2021 년 8월 27일



위원장 이학박사 진 영 읊 (인)

위 원 공학박사 이 봉 (인)

위 원 공학박사 기 세 영 (인)

위 원 공학박사 박 덕 제 (인)

위 원 공학박사 이 원 기 (인)

목 차

Contents.	i
List of Tables.	v
List of Figures.	vi
List of Schemes.	viii
논문 요약.	ix
Abstract.	x i
I. 서론	1
1. 연구목적 및 배경	2
2. 이론적 배경	5
1) 폴리우레탄	5
2) 수성 폴리우레탄	11
3) UV경화 시스템	25
II. 반응성 실리콘 변성 수분산 폴리우레탄의 합성과 물성 ...	35
1. 서론	36
2. 실험	37
1) 시약 및 기기	37
(1) 시약 및 재료	37
(2) 기기	38
2) 수분산 폴리우레탄의 합성	39
3) 수분산 폴리우레탄의 분석방법	44

(1) 구조분석	44
(2) 접촉각과 표면에너지	44
(3) 점탄성과 인장강도	44
(4) 입자크기 분석과 점도	44
3. 결과 및 고찰	46
1) 구조분석 및 UV경화	46
2) 접촉각과 표면에너지	49
3) 점탄성과 인장강도	51
4) 입자크기와 점도	54
4. 결론	60
Ⅲ. 기능성 이소시아네이트 도입 자외선경화형 수분산 폴리우레탄의 합성과 물성	61
1. 서론	62
2. 실험	64
1) 시약 및 기기	64
(1) 시약 및 재료	64
(2) 기기	65
2) 자외선경화형 수분산 폴리우레탄의 합성	66
3) 자외선경화형 수분산 폴리우레탄의 분석방법	73
(1) 구조분석	73
(2) 입자크기 분석과 점도	73
(3) 부착성	73
(4) 인장강도	73
(5) 점탄성	74
(6) 연필경도	74
3. 결과 및 고찰	75

1) 구조분석 및 UV경화	75
2) 입자크기와 점도	78
3) 부착성과 연필경도	78
4) 인장강도	79
5) 점탄성	79
4. 결론	83

IV. PVC 표면코팅용 수분산 폴리우레탄의 합성과 물성84

1. 서론	85
2. 실험	87
1) 시약 및 기기	87
(1) 시약 및 재료	87
(2) 기기	88
2) 수분산 폴리우레탄의 합성	89
3) 수분산 폴리우레탄의 분석방법	93
(1) 구조분석	93
(2) 입자크기 분석과 점도	93
(3) 접촉각과 표면에너지	93
(4) 점탄성과 인장강도	93
(5) 부착성	96
(6) 첨가제 배합 물성	96
3. 결과 및 고찰	97
1) 구조분석	97
2) 입자크기와 점도	100
3) 접촉각과 표면에너지	102
4) 점탄성과 인장강도	104

5) 부착성	107
6) 첨가제 배합 물성	107
4. 결론	117
V. 결론	118
참고문헌	122



List of Tables

- Table 1.1. Isocyanate reactivity and active hydrogen reactivity
- Table 1.2. Properties of acrylate oligomer types
- Table 1.3. Reactive diluent monomers for UV coatings
- Table 1.4. Initiators for photopolymerization
- Table 2.1. Structures and molecular weights of raw materials
- Table 2.2. Formulations for synthesis of WPUAs
- Table 2.3. Properties of WPUAs
- Table 2.4. Relative viscosity conversion table
- Table 3.1. Structure and molecular weight of raw materials
- Table 3.2. Formulations for synthesis of acryl-terminated waterborne polyurethane (units in moles)
- Table 3.3. Viscosity and color of acryl-terminated waterborne polyurethanes
- Table 3.4. Adhesion and pencil hardness of coating films of acryl-terminated waterborne polyurethane
- Table 4.1. Structure and molecular weight of raw materials
- Table 4.2. Formulations for synthesis of WPUDs
- Table 4.3. Properties of WPUDs
- Table 4.4. Formulations and content of additives
- Table 4.5. Chemical and physical resistance of formulations

List of Figures

- Figure 1.1. Structure of polymer and molecule.
- Figure 1.2. Urethane bond.
- Figure 1.3. Polyurethane formation reaction.
- Figure 1.4. Dimer formation reaction.
- Figure 1.5. Trimer formation reaction.
- Figure 1.6. Distribution and particle size of PUD as a function of DMPA.
- Figure 1.7. Representative ionic compounds that react with isocyanates.
- Figure 1.8. Relative reactivity of urethane raw materials.
- Figure 1.9. Prepolymer mixing process in the manufacture of cationic PUD and anionic PUD.
- Figure 1.10. Ketamine/Ketazine process in PUD manufacturing.
- Figure 1.11. Solution process for DMPA-based PUD manufacturing.
- Figure 1.12. Self condensation melt dispersion process in PUD manufacturing.
- Figure 1.13. Electromagnetic energy system.
- Figure 1.14. Curing of UV-curable coatings.
- Figure 2.1. Laser particle size analyzer (LS 32320).
- Figure 2.2. FT-IR spectra of WPUA10000-RS20.
- Figure 2.3. FT-IR spectra of WPUAs during reaction.
- Figure 2.4. Contact angle and surface energy of WPUA films.
- Figure 2.5. Mechanical properties and tan delta of WPUA films with different RS contents.
- Figure 2.6. Tan delta of WPUA films with different RS contents.
- Figure 2.7. Particle size of (A) WPUAs with different RS contents and (B) WPUAs with different RS molecular weight.
- Figure 2.8. Appearance of WPUAs with different RS contents.
- Figure 3.1. UV curing system.
- Figure 3.2. Apparatus for the synthesis of waterborne polyurethane dispersions.

Figure 3.3. FT-IR spectra of acryl-terminated waterborne polyurethanes during reaction and after its UV curing, WPU-L5-P: (a) 1 hour reaction, (b) 3 hours reaction, (c) WPU, (d) after its UV curing.

Figure 3.4. Particle size distributions of acrylic-terminated waterborne polyurethanes.

Figure 3.5. Mechanical properties of UV-cured WPU films with different isocyanate ratios.

Figure 3.6. Tan delta of UV-cured WPU films with different isocyanate ratios.

Figure 4.1. FT-IR spectra of WPUD-PCDL-RS5 during reaction, (a) 1 hour reaction, (b) 3 hours reaction, (c) end reaction.

Figure 4.2. FT-IR spectra of all WPUDs end reaction.

Figure 4.3. Particle sizes of (A) WPUDs with different polyols and DMBA contents and (B) WPUDs with different RS contents.

Figure 4.4. Contact angle and surface energy of WPUD films.

Figure 4.5. Mechanical properties of all WPUD films.

Figure 4.6. Tan delta of all WPUD films.

Figure 4.7. Light resistance of P8.

Figure 4.8. Abrasion resistance of P8.

Figure 4.9. Non-stickiness of P8.

Figure 4.10. Alcohol resistance of P8.

Figure 4.11. FLEX test of P8.

List of Schemes

Scheme 2.1. Synthetic process of silicone modified UV-curable waterborne polyurethane acrylates.

Scheme 3.1. Synthetic process of waterborne polyurethane acrylate.

Scheme 4.1. Synthetic process of waterborne polyurethane dispersions.



표면코팅용 수분산 폴리우레탄의 합성과 응용에 대한 연구

총 삼 차

부경대학교 대학원 화학융합공학부 고분자공학전공

요 약

현재 사용되고 있는 코팅제의 대부분은 유기용제형이며, 이는 휘발성 유기화합물질 (volatile organic compound, VOCs)에 의한 환경과 건강에 대한 유해성 때문에 많은 규제를 받고 있다. 따라서, 인체와 환경에 무해한 물을 사용한 친환경적인 수지인 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane dispersion, PUDs)의 코팅제에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 먼저, 다양한 분자량을 가진 반응성 실리콘의 혼합비율을 달리하여 수분산 자외선경화형 폴리우레탄 아크릴레이트(UV-curable WPUA)를 합성하고 물성을 조사하였다. UV-curable WPUA의 합성은 FT-IR로 확인하였고, 입자크기, 점착각, 표면에너지, 연신율, 인장강도, 점착력 등의 물성을 평가하였다. 반응성 실리콘의 혼합비율이 증가할수록 경화된 코팅의 표면에너지는 감소하였고 점착각, 이형성은 증가하였다. 따라서, 반응성 실리콘의 혼합비율에 따라 표면물성과 기계적물성의 조절이 가능한 것을 확인하였다.

다음으로 이소시아네이트 및 함량에 대한 영향을 연구하기 위해 isocyanate-functionalized aliphatic acrylic ester (IAAE), polycarbonate polyol, 4,4-methylene dicyclohexyl diisocyanate (H_{12} MDI), dimethylol butanoic acid (DMBA), triethylamine (TEA), 그리고 아크릴레이트 단량체를 사용하여 UV-curable WPUA를 합성하였다. UV-curable WPUA의 물리적 특성을 디이소시아네이트 함량의 함수로서 분석하였다. 반응 여부는 FT-IR로 확인하였고 인장강도, 연필경도, 점착력과 같은 물성을 비교하였다. 결과는 IAAE 함량이 증가함에 따라서 인장강도 및 연필경도는 증가하였고, 연신율은 감소하였다. 최적의 특성은 IAAE 와 H_{12} MDI의 몰비를 조절함으로써 얻어졌다.

세번째 연구에서는 폴리염화비닐 (poly(vinyl chloride), PVC)에 친환경코팅제를 개발하기 위해 폴리올(폴리에스테르 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올), 친수성 화합물(디메틸부탄산, DMBA) 및 반응성 실리콘의 성분 조합으로 다양한 WPUD를 합성하였다. 합성된 WPUD의 구조 및 특성은 FT-IR, 입자크기, 점착각, 표면에너지, 인장강도, 연신율 및 점착강도를

측정하였다. 결과는 폴리카보네이트 폴리올을 함유하는 WPUD가 비교적 높은 인장 강도를 갖는 것을 확인하였다. 또한, DMBA 함량이 증가함에 따라 입자크기는 감소하는 반면 인장강도는 증가하였다. WPUD의 표면에너지 및 접촉각은 소수성 반응성 실리콘의 함량에 의해 크게 영향을 받았다. WPUD의 최적 특성은 이들의 조성, 폴리올, 친수성 화합물 및 반응성 실리콘을 제어함으로써 얻어졌다.



A Study on the Synthesis and Applications of Waterborne Polyurethane
Dispersions for Surface Coating

Sam cha Song

Division of Applied Chemical Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University

Abstract

Since most of the coatings have been prepared by organic solvents, there are many regulations because of the environmental and health hazards caused by volatile organic compounds. As an alternative to organic solvent-based polyurethanes which are broadly used in coatings, waterborne polyurethane dispersions are receiving great attendance due to their harmless to humans and environment.

In the first chapter, water-dispersed UV-curable polyurethane acrylates (PUAs) were synthesized by varying content of reactive silicone which gives surface hydrophobicity. The physical properties of the synthesized PUAs were measured as a function of content of silicone. The molecular structure and physical properties of the synthesized water-dispersed UV-curable PUAs were investigated by FT-IR and contact angle, surface energy, particle size, tensile strength, and elongation. The results showed that as the content of reactive silicone increased, the surface energy of the cured coating decreased due to the hydrophobicity of silicone. The optimum physical properties were obtained by controlling content of reactive silicone.

In the second chapter, waterborne UV-curable PUAs were synthesized with different ratios of 4,4-methylene dicyclohexyl diisocyanate (H_{12} MDI) and isocyanate-functionalized aliphatic acrylic ester (IAAE). Physical properties of the synthesized PUAs were measured as a function of mixing

ratio. Molecular structure and physical properties of the synthesized waterborne UV-curable PUAs were investigated by FT-IR and analyzers on particle size, tensile strength, pencil hardness, and adhesion. The results showed the tensile strength and pencil hardness of the cured coatings increased with IAAE while their elongation decreased. These trends would be due to the high reactivity of IAAE which leads to high curing density. The optimum physical properties were obtained by controlling the mixing ratio.

In the third chapter, to develop eco-friendly coatings on poly(vinyl chloride) (PVC), various WPUDs were synthesized by combination of polyol such as polyester, polycaprolactone, polyether or polycarbonate, hydrophilic compounds (dimethylol butanoic acid, DMBA), and reactive silicone. PVC is widely used in car seat covers because of low price and good heat and fire resistance. The structure and properties of synthesized WPUDs were characterized by FT-IR, particle size, contact angle, surface energy, tensile strength, elongation, and adhesion strength. Also, their particle sizes decreased while tensile strengths increased with increasing DMBA content. Surface energy and contact angle of WPUDs were strongly affected by the content of hydrophobic reactive silicone. The optimum properties of WPUDs were obtained by controlling their compositions, polyol, hydrophilic compound, and reactive silicone.

제 I 장
서 론

Chapter I
Introduction



제 I 장

서 론(Introduction)

1. 연구목적 및 배경

폴리우레탄은 화학적으로 활성 수소(-OH)를 가지고 있는 폴리올(R-OH)과 이소시아네이트기(-NCO)를 가지고 있는 디이소시아네이트 화합물의 부가반응에 의하여 형성된 우레탄결합을 가진 고분자화합물의 총칭이다. 폴리우레탄은 중합에 사용되는 디이소시아네이트 종류 및 다양한 폴리올들, 또한 그들의 배합 조성 및 합성 방법에 따라 다양한 구조 및 특성을 나타내기 때문에 섬유, 폼, 엘라스토타, 코팅, 접착제 및 도료와 같은 다양한 형태로 널리 사용되고 있다[1,2].

최근, 지구온난화 및 탄소배출 규제에 대한 사회적 이슈 때문에 Total volatile organic compound(TVOC)의 저감 및 친환경 수지에 대한 관심이 높아지고 있는 실정이다. 따라서, 수분산 폴리우레탄(Waterborne polyurethane dispersions, PUDs)은 환경친화적인 소재이기 때문에 코팅기술에서 가장 중요한 소재중 하나로 간주되고 있다. 소수성 폴리우레탄을 물에 분산시키기 위해서는 유화제의 도입을 통해 높은 전단응력으로 강제 유화시키거나, 폴리머 자체에 친수성 세그먼트를 도입하는 방법 등 2가지 방법이 채택되고 있었으나, 최근 들어서는 외부유화제를 이용하는 강제 유화는 입자의 안정성 및 이차 오염의 문제가 있어서 거의 사용하지 않고, 대부분은 친수성(이온성 및 비이온성) 그룹을 PU 사슬에 도입하는 방법을 주로 사용한다[3-6].

이러한 친수성 이온기를 도입하여 제조된 PUDs는 주사슬의 화학 구조에 따라 탄성 및 기계적 강도, 내구성 및 내마모성이 우수한 결과를 나타낸다[7,8]. PUDs는 폭넓게 조성을 변화시킴으로서 다양하게 조절이 가능하며 점도특성과 유동특성에 크게 영향을 받지 않으면서 분자량을 변화시킬 수 있는 장점이 있다. 비이온성 PUDs의 경우, 입자안정성은 양호하나 기계적 성질, 필름 형성 및 접착력 등과 같은 특성이 이온성 작용기를 지닌 PUDs보다 좋지 못하므로 이온성 작용기를 지닌 PUDs가

주로 이용되고 있다. 친수성 이온기가 도입된 폴리우레탄은 입자크기가 50~120 nm 이하의 크기로 분산되며 이들 입자는 정전기적 반발력에 의해 안정화된다. 이오노머(Anionic, Cationic, Nonionic)인 자체 유화 PUDs는 독성과 인화성이 없으며, 분자 사슬에 이온기와 극성기를 동시에 가지고 있으므로 수소결합에 의해 다양한 소재와의 표면에 접착력이 우수하고 분자간의 쿨롱인력(Coulomb attraction)과 수소 결합력이 작용하여 우수한 기계적 물성을 나타낸다[9,10]. 수분산 폴리우레탄 도막은 기계적 성질은 우수하지만, 결정성을 일으키는 섬유상구조와 우레탄결합의 친수성에 기인하여 내수성이 나쁜 단점이 있다. 이러한 내수성의 단점을 보완하고, 내스크레치성, 내마모성, 내알칼성 등의 화학적 특성을 개선하기 위해서 사슬연장제에 의한 주사슬의 변화, raw material, 다양한 폴리올 도입, 아지리딘, 옥사졸린, 카보디이미드, 블록이소시아네이트 등과 같은 여러 종류의 가교제 도입 등, 다양한 방법들이 있지만, 현재 사용되고 있는 대부분의 방법들은 가교제의 도입 또는 아크릴수지의 도입 등과 같은 측쇄사슬의 도입이다. 가교에 의한 도막 성능 개선은 일반적인 방법이다. 또 다른 방법은 중합성 2중결합 도입에 의한 자외선경화형 수분산 우레탄아크릴레이트수지(UV-curable WPUA)이다. 이 수지는 프리폴리머말단의 이소시아네이트기에 불포화 2중결합을 가지고 있는 반응성 단량체(하이드록시 에틸 아크릴레이트, 하이드록시 에틸 메타크릴레이트, 하이드록시 브틸 아크릴레이트, 하이드록시 프로필 메타크릴레이트 등)을 부가해서 얻은 폴리우레탄 프리폴리머를 물에 강제 분산시켜서 얻어진다. 현재 대부분의 수지 및 코팅제들은 유기용제 타입의 코팅제이며, 이는 VOCs의 배출에 의한 지구 환경과 건강에 대한 유해성으로 인해서 화평법 등과 같은 많은 법적인 규제를 받고 있다. 따라서, 인체와 환경에 무해한 물을 사용한 친환경적인 수지인 PUDs의 합성 및 다양한 플라스틱 및 필름에 대한 표면코팅 적합성 및 응용에 대한 많은 연구들이 행해지고 있다.

본 연구의 목적은 다양한 분자량을 가진 반응성 실리콘 및 그 반응성 실리콘의 혼합비율에 따른 물성을 조사하기 위해 UV-curable WPUA를 합성하였다. 합성된 UV-curable WPUA의 물리적 특성을 조성의

함수로서 분석하였다. 합성된 UV-curable WPUA의 구조는 FT-IR로 확인하였고, 입자크기, 접촉각, 표면에너지, 연신율, 인장강도, 접착력 등의 물성을 평가하였다

두번째 연구에서는, 이소시아네이트의 종류 및 함량에 의한 물성을 조사하기 위해서, new-isocyanate, polycarbonate polyol, 4,4-methylene dicyclohexyl diisocyanate(H_{12} MDI), dimethylol butanoic acid(DMBA), triethylamine(TEA), 그리고 아크릴레이트 단량체를 사용하여 UV-curable WPUA를 합성하였다. 합성된 UV-curable WPUA의 물리적 특성을 이소시아네이트 함량의 함수로서 측정하였다. 합성된 수분산 자외선경화형 폴리우레탄 아크릴레이트의 분자구조 및 물성을 FT-IR, 입자크기 분석 및 인장강도, 연필경도 및 접착력을 측정하였다.

3번째 연구에서는 자동차 시트 원단에 주로 사용되고 있는 폴리염화비닐(PVC)에 적용 가능한 친환경 표면 코팅제를 개발하기 위해 폴리올(폴리에스테르 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올 등), 친수성 화합물 (디메틸 부탄산, DMBA) 및 반응성 실리콘을 조합하여 다양한 WPUDs를 합성하였다. 합성된 WPUDs의 구조 및 성분은 FT-IR, 입자크기, 접촉각, 표면에너지, 인장강도, 연신율 및 접착강도를 측정하였다.

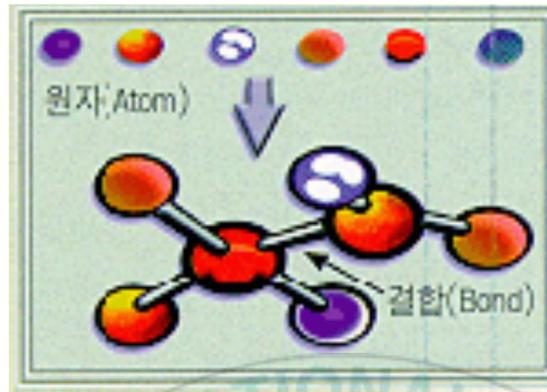
2. 이론적 배경

1) 폴리우레탄

모든 화학약품의 기본적인 골격은 원자(Atom)로 구성되어 있는데, 2개 이상의 원자로 결합된 물질을 분자라고 부르고 있다. 모든 화학약품은 분자단위로 형성되어 있다. 예로써 물은 한개의 산소원자와 두개의 수소원자가 결합되어 한개의 분자를 만든다. 분자를 구성하고 있는 각각의 원자들 사이에는 서로 잡아당기는 전기적인 힘이 있는데 이를 결합력(Bond strength)이라고 한다. 원자들 사이에 2쌍의 전자를 공유하고 있는 분자 결합을 이중결합(Double bond)이라고 부르며, 이중결합으로 결합된 분자에 열과 압력을 가하면 결합이 끊어지면서 다른 분자와 새로운 결합을 시킬 수 있게 된다. 새로운 결합을 활성화시키기 위해 촉진제로써 촉매를 사용할 수 있다. 이러한 원리를 이용하여 단량체(Monomer)인 물질을 복잡한 구조를 갖는 고분자(High molecule 혹은 Polymer)물질로 전환시킬 수 있다. 단량체를 사용하여 고분자화시키는 반응을 중합 반응이라고 하며, 단일 단량체로만 만들어진 고분자를 Homopolymer라 부른다. Figure 1.1에 분자와 고분자의 구조를 나타내었다.

우레탄의 최초 개발은 1849년 독일의 Wurtz와 Hoffman이 이소시아네이트와 하이드록실화합물의 반응을 발표하면서부터 알려지게 되었지만, 1937년에 이르러서 Otto Bayer 등에 의해 상업적으로 적용하면서 폴리우레탄 연구가 본격화되었다. 초창기 폴리우레탄 제조에는 폴리에스테르 폴리올이 주로 사용되었다[11]. 우레탄결합(Urethane Bond)은 활성수산기(-OH)를 갖고 있는 알콜과 이소시아네이트기(-N=C=O)가 부가중합반응(Addition polymerization reaction)에 의해 반응열을 발생시키면서 형성된다(Figure 1.2). 2개이상의 이소시아네이트기(NCO group)를 갖고 있는 이소시아네이트류와 2개이상의 수산기(-OH)를 갖는 알코올류를 다관능기(Polyfunctional)라고 하며, 관능기가 적정조건하에서 고온의 열을 발산시키면서, $[-NHCOO-]_n$ 의 구조를 가진 화학물질을 생성시키는데 이것을 우레탄결합이라고 하며, 통상 한 사슬에 1,000 이상의

우레탄결합을 가진 것을 폴리우레탄(Polyurethane)이라고 한다(Figure 1.3).



Molecule



Figure 1.1. Structure of polymer and molecule.

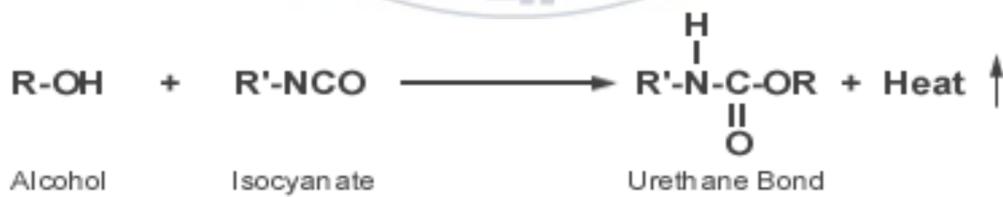


Figure 1.2. Urethane bond.

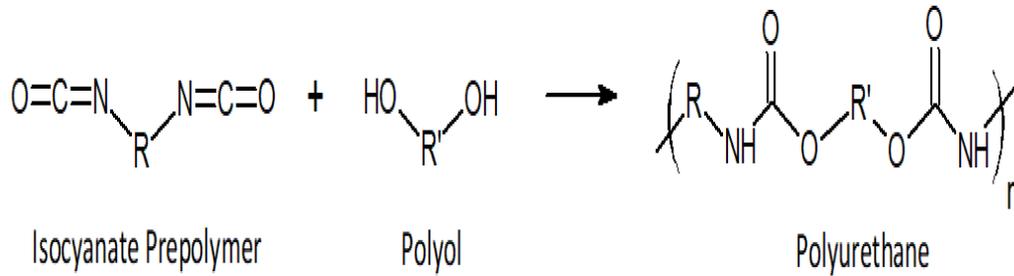


Figure 1.3. Polyurethane formation reaction.

이소시아네이트들은 강염기성촉매하에서 반응을 진행하여 dimer라는 유레티온과 trimer라는 이소시아누레이트가 만들어진다. Dimer는 방향족 이소시아네이트(Aromatic isocyanate)에서 생성되며, 예로 monomeric MDI인 4, 4' -디페닐메탄다이소시아네이트(4,4'-diphenylmethane diisocyanate)는 상온에서 방치해두면, 천천히 dimer화되어 고온에서도 불용성인 고분자 물질이 형성된다(Figure 1.4). 이소시아누레이트는 지방족 및 방향족 이소시아네이트를 가열반응함으로써 생성되며, 염기성촉매에 의해 가속화된다. 이 반응은 경질폼에서의 난연성을 증가시킬 목적으로 주로 응용되고 있다(Figure 1.5).

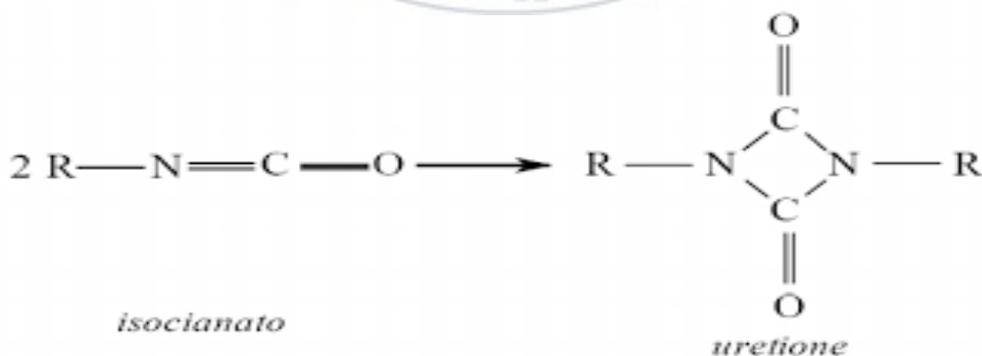


Figure 1.4. Dimer formation reaction.

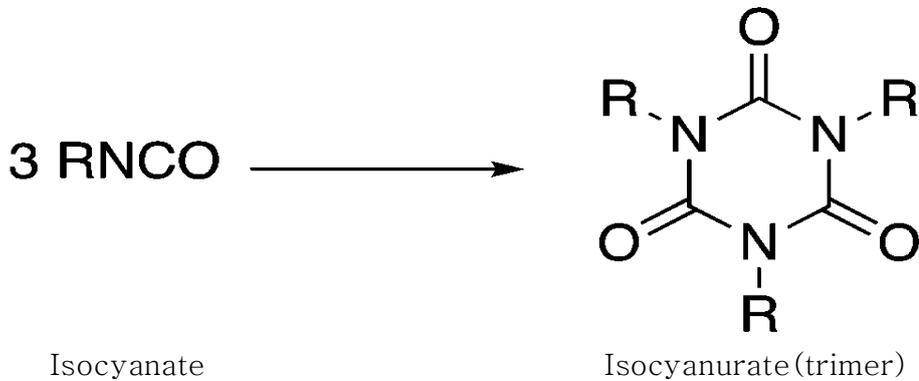


Figure 1.5. Trimer formation reaction.

폴리올과 폴리이소시아네이트의 선택에 의해 다양한 물성을 나타낼 수 있으며, 60년대이후의 많은 개발로 인해 오늘날 폼(Foam), 탄성체(Elastomer), 코팅 등의 다양한 용도로 사용되고 있다. 특히 코팅 분야에 있어서는 넓은 범위의 동적특성과 우수한 내마모성, toughness, 저온 유연성, 내약품성 및 내부식성이 탁월하기 때문에 자동차보수 및 상도코팅용, 표면보호코팅 및 코일코팅과 같은 일반 공업용, 비행기 및 기차와 같은 운송수단, 플라스틱, 목재, 실란트 및 실러와 같은 점-접착제 등 여러가지 소재와 다양한 산업용도로 이용되고 있다[12-21]. 폴리우레탄의 다재다능한 물성은 폴리올을 제조하는데 사용되고 있는 다양한 화학물질에 기인하는데 전통적인 폴리우레탄은 디이소시아네이트와 2가 또는 그 이상의 하이드록실 관능기를 가지는 올리고머, 알코올 및 폴리올의 반응에 의해 제조된다. 그러므로 폴리우레탄들은 지방족 또는 방향족 이소시아네이트와 아크릴계 폴리올, 폴리에스테르계 폴리올, 폴리에테르계 폴리올, 폴리카프로락톤계 폴리올 및 폴리카보네이트계 폴리올을 포함하고 있는 출발물질과의 반응으로부터 설계된다. 일반적으로 폴리에테르계 폴리올은 저온유연성과 저점도, 내약품성, 내가수분해성을 제공해주지만 공업용의 경우, 사용 가능한 단량체가 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드, 브틸렌옥사이드, 테트라하이드로퓨란 등으로 제한되어

있는 것이 단점이라 할 수 있다. 반면에 에스테르 결합을 포함하고 있는 폴리에스테르 폴리올은 부착성과 내마모성을 향상시켜준다. 공업용 폴리에스테르계 폴리올은 유기산과 알코올의 중축합반응에 의해 제조되는데 폴리에테르계 폴리올보다 훨씬 많은 단량체의 조합에 의해 제조할 수 있기 때문에 폴리우레탄 코팅에 있어서 그 선택의 폭이 매우 넓다[22]. 공업용 폴리에스테르계 폴리올의 다른 한 종류는 카프로락톤 단량체 등의 개환부가중합에 의해서 제조되는 폴리카프로락톤 폴리올로서, 주로 ϵ -카프로락톤의 개환중합에 의해 합성된 폴리카프로락톤이 대표적이다. 폴리카프로락톤 폴리올을 사용한 폴리우레탄은 중축합계 폴리에스테르 폴리올을 사용한 폴리우레탄보다 내열성, 내수성, 저온 특성이 우수하다. 폴리카보네이트 폴리올은 양말단에 OH기를 갖고 주사슬에 카보네이트결합을 갖고 있는 것으로, 이것으로 만들어진 폴리우레탄은 내수성, 내열성, 내후성이 우수하기 때문에 엘라스토머, 합성피혁, 도료, 코팅제 등에 많이 사용되고 있다. 그러나, 고가이기 때문에 소비량이 많은 편은 아니며 분자량은 500~2000 정도의 제품이 시판되고 있다. 폴리우레탄 코팅에 사용되는 폴리에스테르계 폴리올의 하이드록실그룹의 함량은 일반적으로 2~10% 정도이며 분자 설계시 사용할 수 있는 주요한 변수이며 이는 폴리우레탄 코팅에 있어서 최종 물성에 영향을 미치며, OH와 COOH의 몰비에 의해 폴리올의 분자량을 결정하고, 분자량이 3500이하에서는 OH:COOH = 1.07~2.00: 1.00 정도이고, 분자량이 증가할수록 비율이 1:1에 가깝게 접근한다[23-25].

폴리우레탄은 경화 방식에 따라 1액형 또는 2액형으로 나눌 수가 있다. 1액형 폴리우레탄 코팅의 경우에 있어서는 대기중의 수분과의 반응에 의해서도 경화가 가능하도록 설계된 것으로 폴리에스테르계 폴리올과 아크릴계 폴리올 등을 이용하여 고성능 코팅에 폭넓게 사용되고 있으며, 적당한 경화조건하에서도 매우 Tough한 폴리우레탄 필름을 만들 수 있다. 특히 폴리에스테르계 폴리올은 그들의 우수한 내용제성, 내염수성, 금속과의 뛰어난 부착성 및 우수한 외관을 가진 하이솔리드코팅을 만들 수 있다[26,27]. 코팅용 폴리에스테르계 폴리올들은 방향족과 지방족계의 2가염기산과 알코올의 조성으로 제조할 수 있는데 기본적으로 흔히

사용하는 것으로는 이소프탈산(대표적인 방향족)과 아디픽산 (대표적인 지방족)이다[28]. 방향족계 2가염기산은 유리전이온도(Tg), 경도, 내약품성을 증가하기 위해 사용되는데 방향족계산의 방향족 고리가 UV를 빠르게 흡수하기 때문에 광산화 안정성에 있어서 매우 제한적이다[29]. 그러므로 외장재처럼 내후성이 중요한 폴리우레탄 코팅제에 있어서는 지방족계산을 주로 사용한다. 폴리우레탄은 폴리올과 이소시아네이트(MDI, TDI)가 반응하여 생성되고, 폴리우레탄폼은 경질폼(Rigid foam), 연질폼(Flexible foam), 반경질폼(Semi rigid foam), 몰드폼(Molded foam)등의 형태로 나뉘지며, 폼형태이외에도 CASE(Coatings, Adhesives, Sealants, Elastomers) 형태로도 응용되고 있다. 폴리우레탄 시장은 대부분 건설 및 건축분야에서 실란트 형태의 단열재와 바닥재로써 수요가 증가하고 있다. 한편, 개발도상국에서 자동차, 신발, 전기 및 전자제품과 같은 최종 용도 산업에서 큰 성장세를 보이고 있다. 특히, 신발시장이 빠르게 확대됨에 따라 폴리우레탄의 수요도 급증할 것으로 전망되나, 제조업계는 폴리우레탄 생산에 필요한 원재료 비용증가 등과 같은 문제에 직면할 것으로 예상된다. 제품유형 측면에서 폴리우레탄 시장은 연질폼, 경질폼, 코팅, 접착제 및 실란트, 엘라스토머 등으로 세분화할 수 있다. 한편, 이 시장을 선도하는 기업으로는 DOW Chemical Company, Bayer AG, BASF SE, Sekisui Chemical Co. Ltd., Nitto Denko Corporation, Compagnie De Saint-Gobain SA, Huntsman Corporation, Wanhua, Chemical Group Co., Ltd.: Yantai Wanhua Polyurethanes Co., Ltd.), Trelleborg AB, Tosoh Coporation(Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.) Chemtura Corporation 등이 있다.

2) 수성 폴리우레탄

수성 폴리우레탄이란 수용성(water soluble) 또는 수분산성(water dispersed) 폴리우레탄을 총칭하는 말이다. 폴리에틸렌글리콜(PEG)과 같이 수용성인 폴리올류를 제외하고는 대부분의 폴리우레탄제조에 사용되는 원료들이 소수성을 갖기 때문에 우레탄중합체는 열역학적으로 물과 혼화성이 낮으며, 중합체의 분자량이 증가할수록 혼화성은 더욱 나빠지는 경향을 나타낸다. 이와 더불어 주원료의 하나인 디이소시아네이트 화합물은 물과 쉽게 반응하는 성질 때문에 수성 폴리우레탄을 제조할 때에는 유성 우레탄제조와 다른 제조기술을 필요로 한다. 이러한 열역학적 특성과 반응성은 폴리우레탄 수성화 공정기술에서 기본적으로 고려하여야 할 인자들이다[30-37]. 물을 매질 또는 매체(matrix)로 하는 계에 우레탄중합체의 분산 및 용해를 유도하기 위해서는 두 계 사이의 열역학적 계면에너지차를 보상하여 안정한 분산액을 형성할 수 있는 유화제를 도입하여야 한다. 유화제를 도입하여 안정된 우레탄 수분산을 제조하는 방법은 유화기능의 부여 방법에 따라 외부유화제법과 내부유화제법의 2가지로 구별할 수 있다. 외부유화제법은 한 분자구조 내에 친수성기와 소수성기를 갖는 제3의 물질인 계면활성제 또는 유화제를 물리적으로 혼합하여 폴리우레탄 입자가 물 매체 내에서 안정한 분산상태를 유지하도록 하는 기술이다. 우레탄 수분산계에 도입된 저분자량의 외부유화제는 도막 형성과정에서 제거되지 않으므로 최종 우레탄 도막의 물성에 부정적인 영향을 미치는 단점이 있다. 이에 대하여 내부유화제법은 우레탄중합체 사슬에 화학적 결합으로 적정량의 친수성기를 도입하여 폴리우레탄 사슬 자체가 유화안정성을 갖도록 하는 기술이다. 친수성기가 결합된 우레탄중합체는 외부유화제의 첨가없이 중합체의 자기분산성에 의하여 수분산을 이루기 때문에 품질의 균일성과 저장안정성면에서 외부유화제법의 단점을 개선할 수 있는 수성화 기술이라 할 수 있다. 내부유화제로 도입되는 친수성 작용기는 비이온성과 이온성으로 구분된다. 친수성 작용기의 친수성 및 고분자 사슬 내의 농도는 분산 입자의 크기에 관여하고, 친수성이 증가함에 따라 분산 입자의 크기는 점차 감소하고 점도는 증가하게 되는데, Figure 1.6은

일반적인 PUD의 입도분포특성을 나타내었다. 친수기인 DMPA의 함량이 많을수록 PUD의 수평균 입자크기가 작고 입도 분포도가 좁은 것을 볼 수 있다. 입자크기와 분포도는 광택 및 여러가지 외부 영향에 대한 내저항성과 같은 최종 필름의 주요 물성에 관여한다[36]. 비이온성 작용기로는 폴리에틸렌 옥사이드 사슬을 들 수 있다. 폴리에틸렌 옥사이드의 적절한 분자량은 600~1500이며, 분산 과정은 40 ℃이하에서 실시하는 것이 중요하다. 폴리에틸렌 옥사이드의 친수성이 온도 증가에 따라 소멸되고 이로 인하여 유화 능력이 떨어지고 분산 안정화 효과도 떨어지기 때문이다. 비이온성 PUD는 입체장애 효과에 의한 분산 안정화효과가 우수하다. 비이온성 PUD는 동결, pH 변화 및 전해질의 첨가에 안정하나 가열에 의하여 응집될 수 있다.

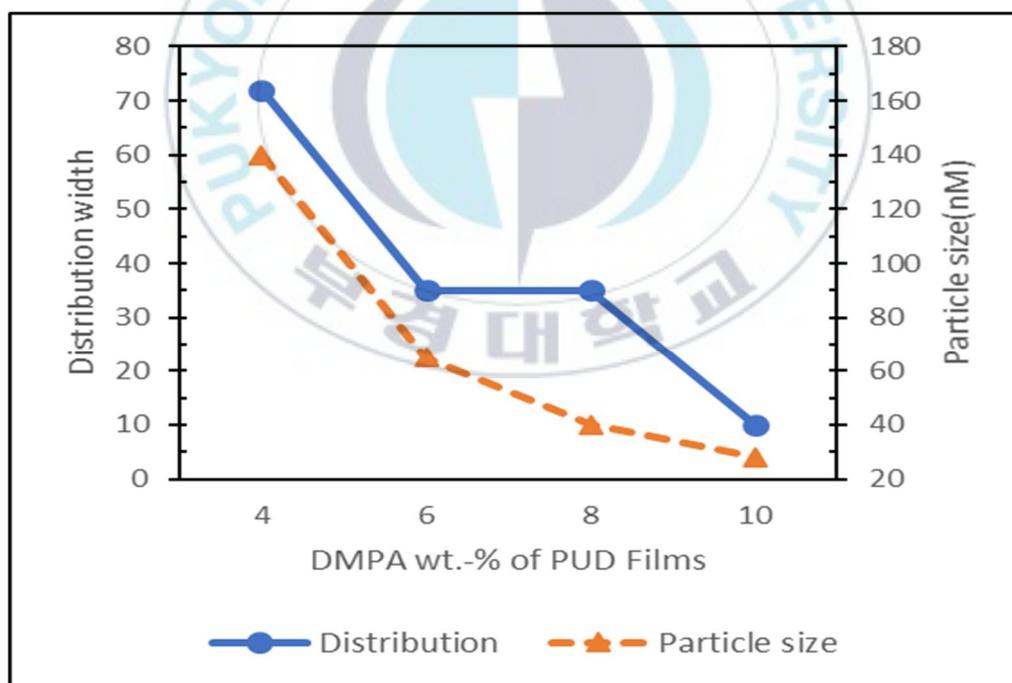
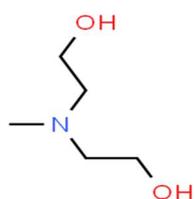


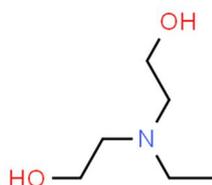
Figure 1.6. Distribution width and particle size of PUD as a function of DMPA.

이온성 작용기는 양이온성과 음이온성으로 구분된다. Figure 1.7에 대표적인 이온성기를 포함하는 우레탄 원료화합물을 나타내었다. 양이온성 작용기에는 약염기형인 아민 또는 강염기형인 3차 및 4차암모늄 화합물이 있다. 음이온성 작용기로는 카르복실레이트와 같은 약산형 및 술포네이트와 같은 강산형으로 도입된다. 이온성기를 포함하는 폴리우레탄 이온머 분산은 기계적 화학적 안정성이 우수하며, 우수한 필름형성 및 부착특성을 갖는다. PUD는 조성 및 물성을 매우 다양한 범위로 조절할 수 있다. 또한 점도특성 및 유동특성에 크게 영향을 미치지 않으면서 분자량을 넓은 범위로 변화시킬 수 있는 장점이 있다. 이온성 PUD는 비이온성 PUD에 비하여 전해질의 첨가 및 pH변화에 불안정하며 동결되거나 높은 전단응력에 노출되었을 경우, 분산안정성을 쉽게 잃어버린다. 이온성 PUD에서는 하전된 입자의 정전기적 반발력에 의해 그리고 비이온성 PUD는 엔트로피 반발에 의해 분산입자가 안정화된다. 같은 분자구조내에 이온성과 비이온성을 함께 사용하면 보다 적은 이온농도에서 입자가 안정화되며 이온성, 비이온성의 장점들을 시너지적으로 결합할 수 있다[38,39]. 폴리우레탄의 주원료인 이소시아네이트의 물과의 반응성 및 낮은 혼화특성은 물 매체에서 고분자량의 폴리우레탄 제조에 많은 문제점을 발생시키므로 고분자량 수성 폴리우레탄의 제조공정은 공통적으로 첫 단계에서 디올류 및 폴리올류를 디이소시아네이트와 반응시켜 폴리우레탄을 합성하고, 다음단계에서 물에 분산시키는 과정으로 이루어진다[30-35].

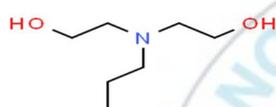
(A) Amine type



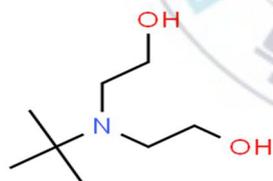
N-Methyldiethanolamine



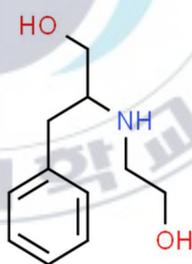
N-Ethyldiethanolamine



N-Propyldiethanolamine



N-t-Butyldiethanolamine



N-Benzoyldiethanolamine

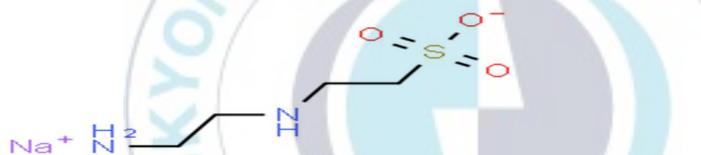
(B) Carboxylate type



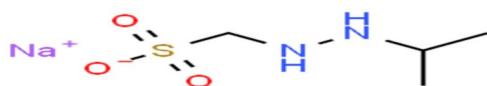
2,2-dimethylolpropionic acid

2,2-Dimethylolbutanoic Acid

(C) Sulfonate type



Sodium 2-[(2-aminoethyl)amino] ethanesulfonate



Sodium (2-isopropylhydrazino) methanesulfonate

Figure 1.7. Representative ionic compounds that react with isocyanates.

Figure 1.8은 우레탄원료의 상대적 반응속도를 나타내었으며, Table 1.1에 대표적 우레탄원료의 반응속도상수를 나타내었다. Figure 1.8과 Table 1.1에서 볼 수 있는 바와 같이 방향족 이소시아네이트의 반응성은 지방족 이소시아네이트보다 매우 크므로 수성우레탄에 적용이 매우 제한된다. 사슬연장제는 물보다 이소시아네이트와의 반응성이 큰 일차아민작용기 화합물인 아민류 또는 하이드라진이 주로 사용된다.

수분산을 하기 위해서는 폴리우레탄 프리폴리머의 점도가 낮아야 한다. 저점도의 고분자는 크게 세가지 방법으로 얻을 수 있다. 첫번째 방법은 우레탄 프리폴리머의 분자량을 낮게 유지하고 수분산단계에서 사슬 연장을 통하여 필요한 고분자량을 얻는 공정이다. 이 공정에는 프리 폴리머 혼합공정 (prepolymer mixing process) (Figure 1.9)과 케타민/케타진 공정 (ketamine/ketazine process) (Figure 1.10)이 있다. 수분산단계의 프리폴리머는 대부분 이소시아네이트말단으로 되어 있다. 수분산단계에서 물과의 반응성을 고려하여 이소시아네이트와 사슬연장제를 선택하여야 한다.

프리폴리머 혼합공정은 저분자량의 NCO-Prepolymer를 무용매 또는 점도 조절을 위한 최소량의 용매에서 제조한 후 물에 분산시킨다. 이 과정에서 물보다 이소시아네이트기와 반응성이 높은 일차 디아민 또는 히드라진으로 사슬 연장시킴으로써 고분자량의 수분산 폴리우레탄을 제조하는 공정으로 PUD제조의 가장 일반적인 방법이다. 이 공정으로 제조된 PUD는 특히 내용매성이 우수하다. 이 제조공정은 저점도 NCO-Prepolymer에 제한되는 공정으로 프리폴리머의 점도 조절을 위하여 친수성 공용매를 소량 첨가하여 제조하기도 한다. N-메틸 피롤리돈(NMP)가 주로 사용되었으나, 최근에는 환경적인 측면에서 거의 사용되지 않고, 저비점 MEK를 공용매로 사용한 후 용액공정과 같이 감압증류하여 용매를 제거하는 공정이 이용된다.



Table 1.1. Isocyanate reactivity and active hydrogen reactivity

Isocyanate Reactivity						
Isocyanate	TDI	MDI	HDI	H ₁₂ MDI	IPDI	
Rate constant						
k ₁	400	320	1	0.57	0.62	
k ₂	33	110	0.5	0.40	0.23	
Active Hydrogen (Phenyl Isocyanate in toluene at 99% Stoichiometry)						
H Donor	Aromatic amine	Primary OH	Secondary OH	Water	Urea	Carboxylic acid
Rate constant						
25°C	10-20	2-4	1	0.4		
80°C		30	15	6	2	2

두번째 방법으로는 우레탄 고분자를 용매에 녹여 저점도상에서 물에 분산시킨 후 용매를 제거하는 용액공정(solution process)(Figure 1.11)이 있다. 이 공정은 유기용매 하에서 고분자량의 폴리우레탄 이오노머를 용액 중합 후 물을 첨가하여 혼합하고, 최종단계에서 유기용매를 증류법으로 제거하는 과정을 통하여 폴리우레탄 용액 또는 수분산 폴리우레탄을 얻는 공정이다. 용액중합공정에 이용되는 유기용매는 물과 혼화 특성이 우수한 용매가 사용되며, 제조공정상 쉽게 제거가 되어야 되고, 폴리우레탄과 상용성도 고려되어야 한다. 아세톤이 주로 이용되기 때문에 아세톤 공정이라고도 말한다. 이 공정의 장점은 용액중합공정에서와 같이 화학구조와 입자크기의 변화를 넓은 범위에서 조절할 수 있다는 것과, 분산 특성이 우수하며, 재현성이 높다.

세번째로는 가열하여 점도를 낮춘 폴리우레탄을 수분산하는 용융-분산 공정(melt-dispersion process)(Figure 1.12)이 있다. 이 공정은 이소시아네이트 말단의 폴리우레탄 프리폴리머를 우레아와 130 °C 이상에서 반응시켜 뷰렛 말단의 친수성 폴리우레탄 프리폴리머를 제조하고 분산시의 점도를 최소화하기 위하여 약 100 °C 부근에서 물을 분산시킨다. 이 공정은 조절이 쉽고 간단하다. 또는 용매를 필요로 하지 않으며, 이소시아네이트기를 포함하는 화합물이 물과 접촉하는 과정도 필요로 하지 않는다.

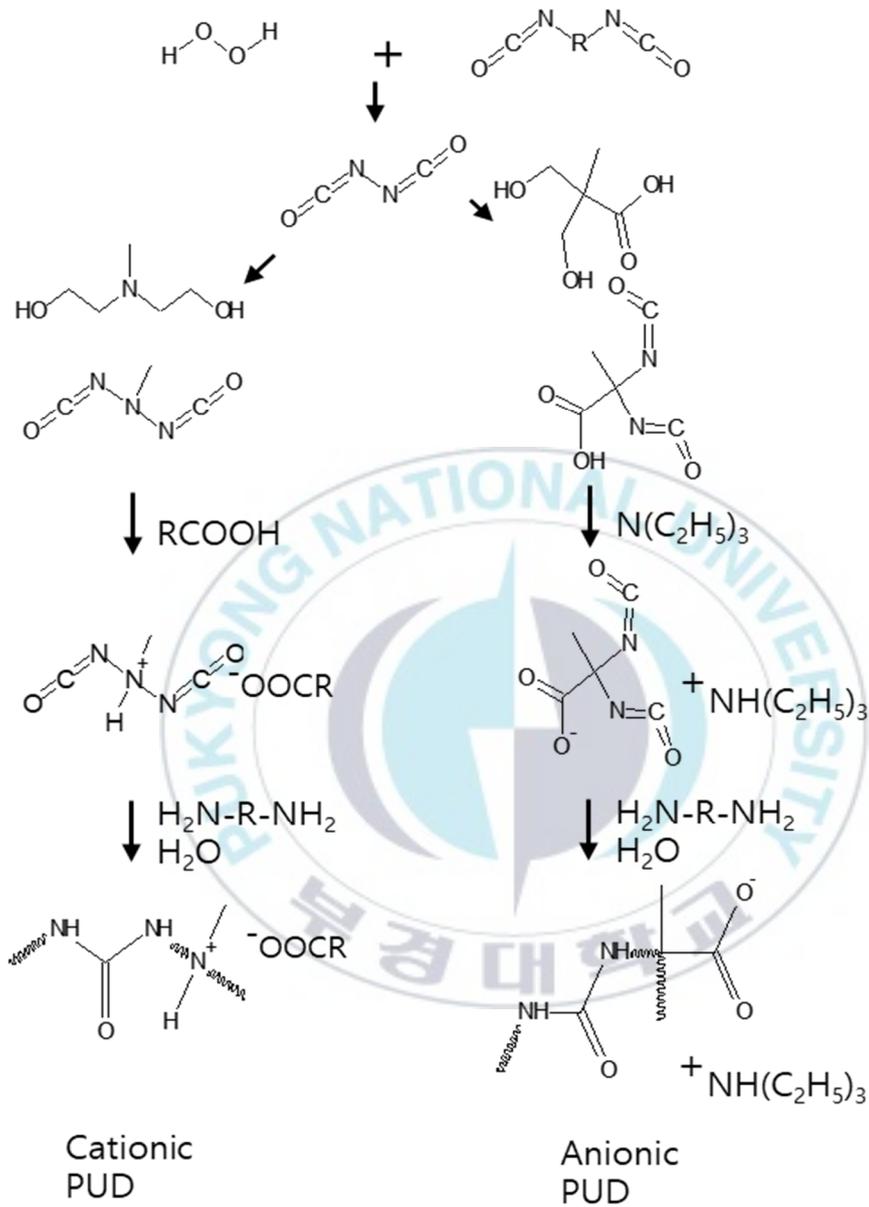
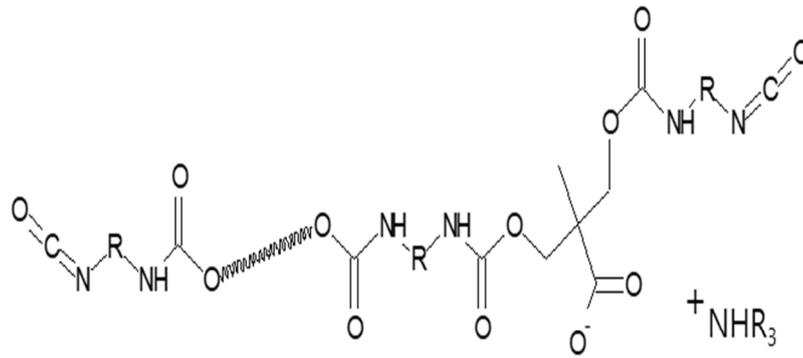


Figure 1.9. Prepolymer mixing process in the manufacture of cationic PUD and anionic PUD.



Hydrophilic Isocyanate-Terminated Prepolymer

+

Ketimine/ketazine

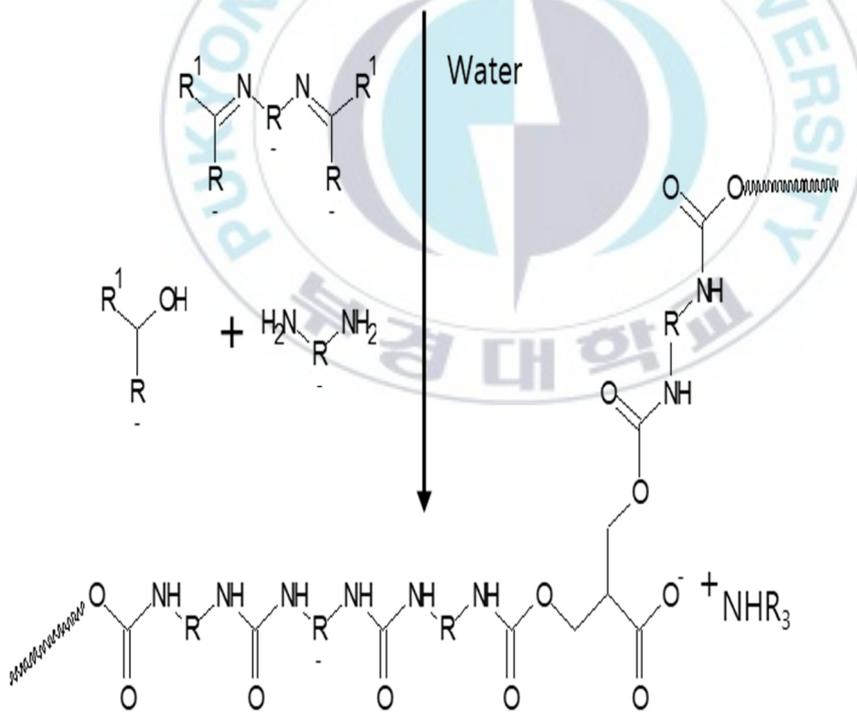


Figure 1.10. Ketamine/ketazine process in PUD manufacture.

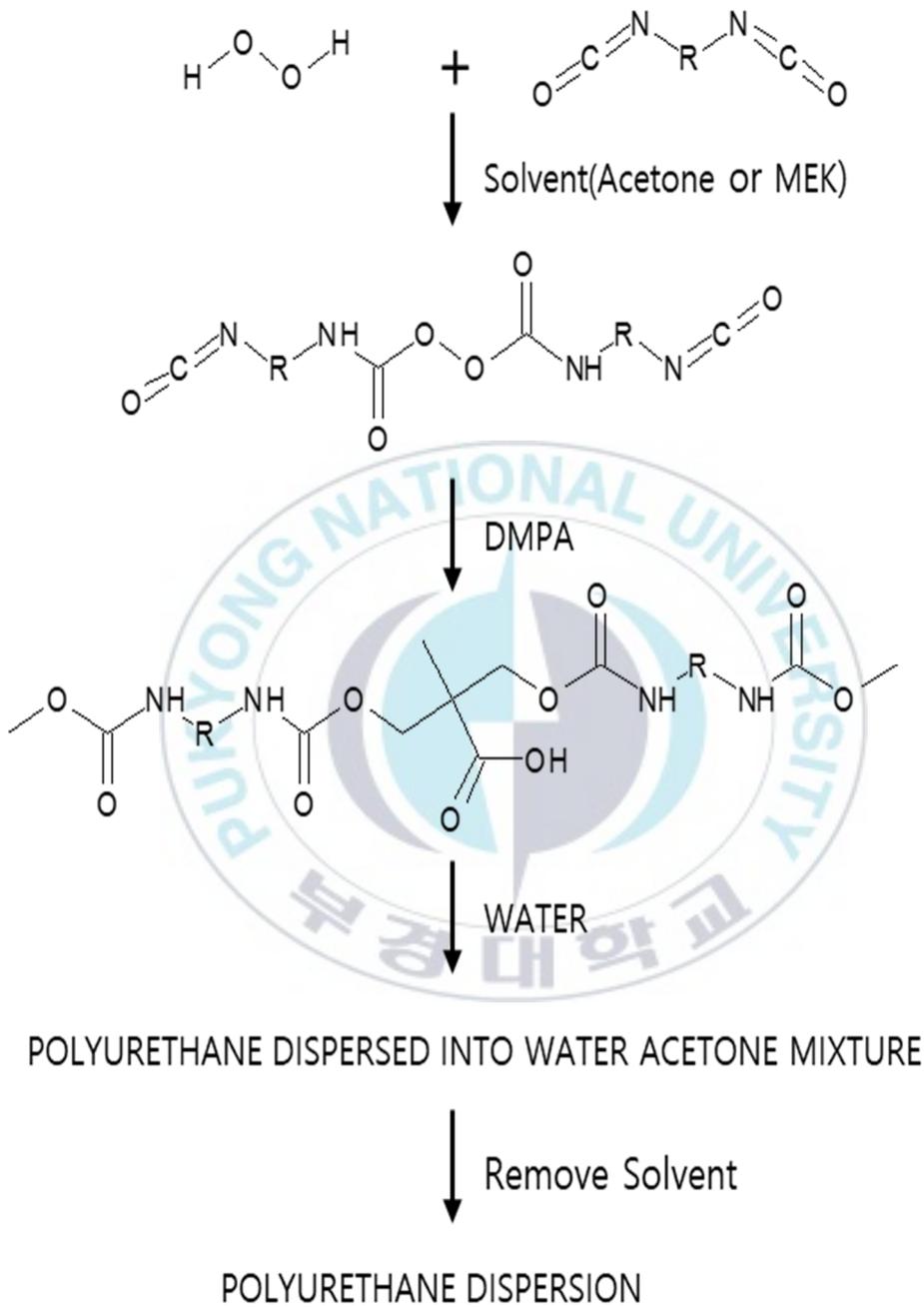


Figure 1.11. Solution process for DMPA-based PUD manufacturing.

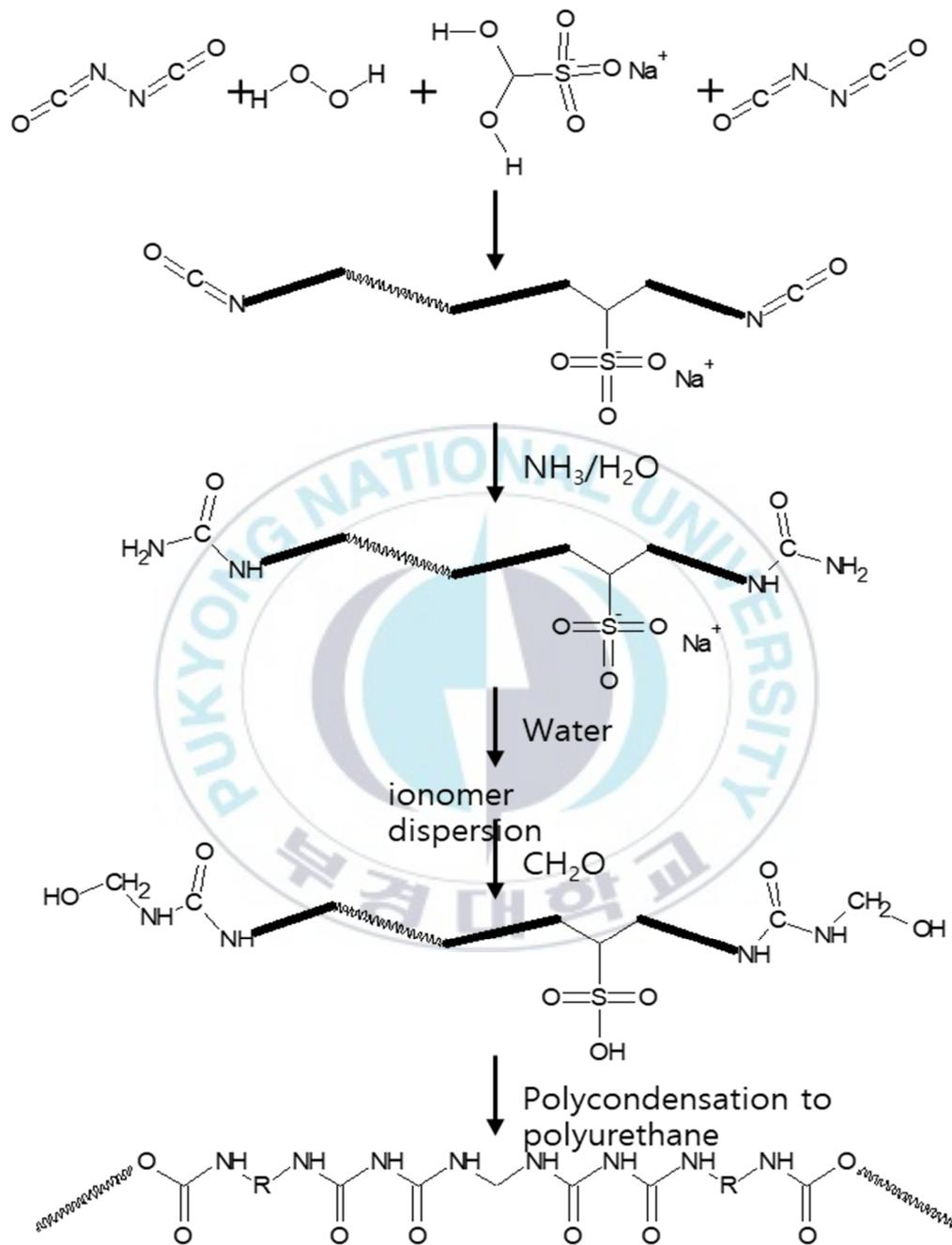


Figure 1.12. Self condensation melt dispersion process in PUD manufacture.

3) UV경화 시스템

한편, UV경화에 대한 이론적인 측면은 1960년대에 이미 거론되었지만 실제 상업적인 응용은 불포화 폴리에스테르수지를 사용하면서 시작되었다. UV경화란 자외선램프로부터 나오는 자외선의 강한 에너지가 광개시체에 화학반응을 개시하는 에너지를 줌으로써 자외선 경화시스템의 주성분이 되기 전 상태인 단량체나 주성분이 되기 전 상태인 중간체 올리고머를 순간적으로 중합체로 만드는 것을 의미한다. Figure 1.13에 전자기 에너지 시스템을 나타내었다. UV경화기술로 개발된 제품은 표면경도, 표면광택, 전기절연성 등에서 기존의 열건조 제품에 비해 우수한 특성을 가진다는 것이 소비자, 제품개발 엔지니어, 경영자들에게 인식되면서 UV경화는 인쇄 및 코팅이 필요한 여러가지 제품생산에 UV경화방법이 도입되고 있다. 또한, UV경화형 코팅기술은 경화속도가 빠르기 때문에 에너지절감 및 비용생산성 증가 및 용제를 사용하지 않는 무용제형이기 때문에 친환경적인 장점으로 인해서 최근 전자기기 및 IT 제품, 점·접착제, 프린팅 잉크 등 다양한 분야로 넓혀지고 있는 추세이다[40-45]. UV경화기술로 생산되는 제품의 수요는 날로 증가하여 세계적으로 매년 12%~20% 정도씩 늘어가고 있다.

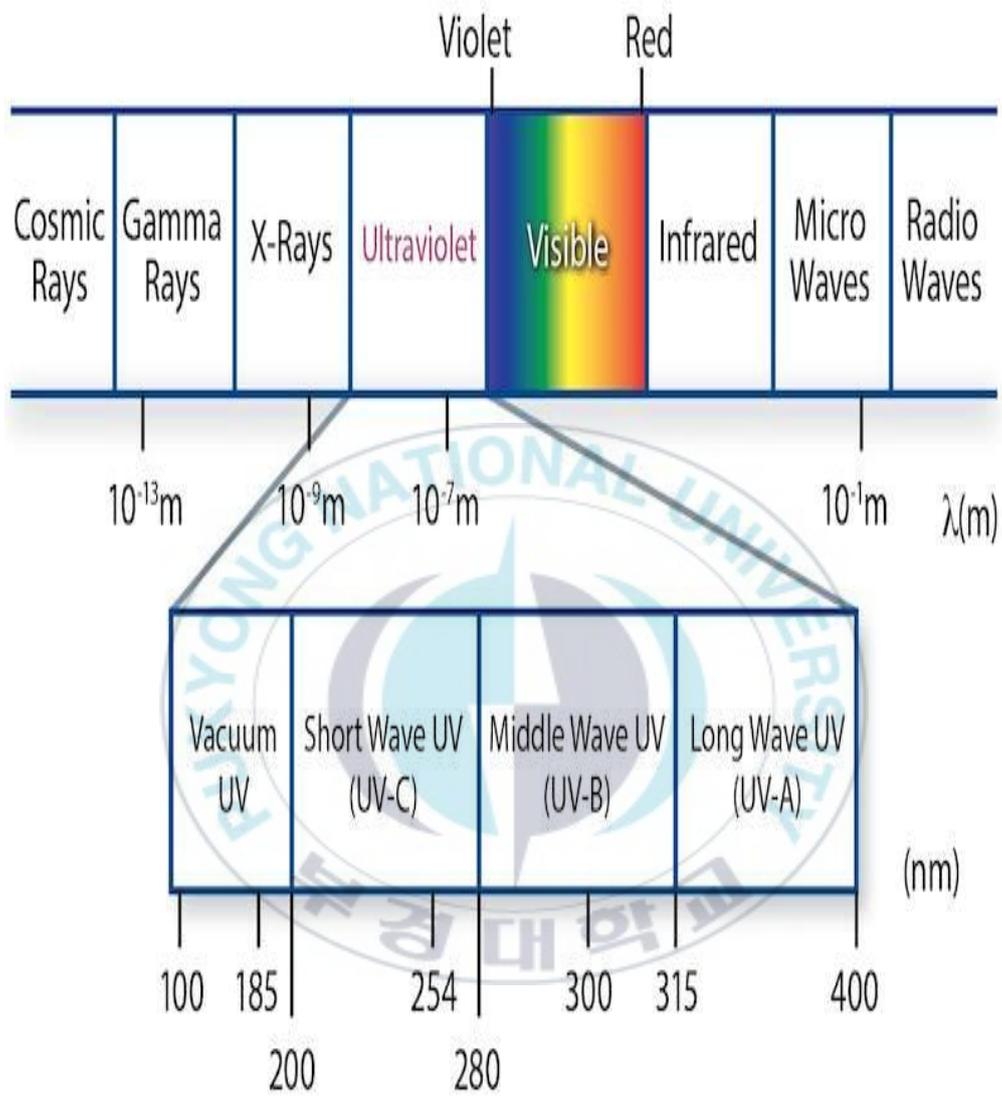


Figure 1.13. Electromagnetic energy system.

UV경화 시스템의 구성요소는 올리고머, 모너머, 광중합개시제 및 기타 첨가제로 구성되며, 첫번째로 중합성 2중결합을 갖는 올리고머는 일반적으로 에폭시, 우레탄, 폴리에스테르계의 올리고머가 많이 사용되고 있다. 에폭시계 올리고머는 에폭시수지와 아크릴산과의 반응물인데, 아크릴기와 동시에 수산기를 갖고 있다. 이 수산기의 효과에 의해 중합 속도가 빨라지며, 경화성이 좋아지지만, 수산기의 수소결합 효과에 의해 점도변화가 크다. 경화물성은 내열성, 내식성, 내약품성은 향상되지만 도막이 부스러지기 쉽기 때문에 가공성이 좋지 않다. 우레탄계 올리고머는 수산기함유 알키드나 수산기함유 폴리에스테르, 수산기함유 아크릴산 에스테르를 TDI나 HMDI와 같은 이소시아네이트로 반응시킨 수지인데, 폴리올성분의 분자골격 및 이소시아네이트의 종류에 따라서 경화도막의 경도, 가공성이 양호한 반면 분자량에 비해 고점도이며 온도에 의한 점도변화가 크다. 폴리에스테르 올리고머는 말단 수산기 폴리에스테르에 아크릴산을 반응시킨 수지이며, 사용된 폴리에스테르에 의해 수지의 성능이 달라지며 일반적으로 저점도의 올리고머로 경화할 때 산소의 경화 장애를 받기 쉽고 경화성이 에폭시나 우레탄계에 비하여 나쁘다. Table 1.2는 대표적인 아크릴레이트 올리고머 타입의 특성을 나타내었다.

Table 1.2. Properties of acrylate oligomer types

Oligomer	Urethane acrylate	Epoxy acrylate	Polyester acrylate	Acrylated acrylic
Dilution with monomer	Easy	Easy	Easy	Easy
Viscosity	High	High	Variable	High
Viscosity reduction	Fair	Good	Good	Fair
Cure rate	Variable	Fast	Variable	Slow
Relative cost	High	Low	Low	High
Tensile strength	Variable	High	Moderate	Low
Flexibility	Good	Poor	Variable	Good
Hardness	Variable	High	Moderate	Low
Chemical resistance	Good	Excellent	Good	Good

두번째로는 올리고머 단독으로는 점도가 너무 높기 때문에 반응성 희석제로 도입되는 모너머는 작업점도를 조절함과 동시에 반응성 희석제 자체도 반응에 참여하여 도막의 일부를 구성함으로써 UV시스템에서 모든 성분이 반응에 참여하게 된다.

Table 1.3은 반응성 희석제로 사용되는 단관능, 2관능, 다관능 모너머들의 화학식 및 특성을 나타내었다.

Table 1.3. Reactive diluent monomers for UV coatings

Type	Monomer	–	Structure
Mono	2-Ethyl Hexyl Acetate	EHA	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$
	2-Hydroxy Ethyl Acrylate	HEA	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{OH}$
	2-Hydroxy Propyl Acrylate	HPA	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$
	2-Hydroxy EthylAcryloyl Phospate	PA-1	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CH}_2\text{OPO}(\text{OH})_2$
	1,3-Butandiol Diacrylate	BGDA	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{CHOC}(\text{CH}_3)\text{OCH}=\text{CH}_2$
Di	1,4-Butandiol Diacrylate	BUDA	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_4\text{OCOCH}=\text{CH}_2$
	1,6-Hexandiol Diacrylate	HDDA	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_6\text{OCOCH}=\text{CH}_2$
	Diethylene Glycol Diacrylate	DEGDA	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$
	Neopentyl Glycol Diacrylate	NPGDA	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$
	Poly Ethylene 400	PEG400	$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9$

	Diacrylate	DA	$\text{COCH}=\text{CH}_2$
	Hydroxy Piperidinoic Acid Ester Neopentyl Glycol Diacrylate	HPNDA	$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2\text{OCO}-\text{C}(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2$
	Thrmethylol Propane Triacrylate	TMPTA	$\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$
Multi	Pentaerithritol Triacrylate	PETA	$\text{HOCH}_2-\text{C}(\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2)_2-\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$
	Dipentaerithritol Hexa Acrylate	DPHA	$[(\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2)_3\text{CCH}_2]_2\text{O}$

세번째로는 광중합개시제로서 자외선을 흡수하여 중합을 개시시키는 성분으로 Table 1.4와 같이 여러 종류의 광개시제가 시판되고 있다.

Table 1.4. Initiators for photopolymerization

Type	Chemical name	Phase	Solubility	Absorption Wavelength (nm)
Acetophenone	Diethoxy Acetophenone	Liquid	Excellent	240~350
	1-Phenyl-2-hydroxy-2-methyl-propan-1-one	Liquid	Excellent	200~300
Benzoin Ester	iso-Butyl-benzoin-ester	Liquid	Excellent	240~260
Benzil Ketone	iso-Propyl-benzoin-ester	Solid	Good	240~271
	2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone	Solid	Good	250~350
Ketone	Hydroxy-cyclohexyl-phenyl	Solid	Good	240~390
	Benzophenone	Solid	Good	240~350
	2-Chloro-thioxanthone	Solid	Fail	200~400

UV경화기술을 이용한 수용성 코팅기술은 대기오염을 줄이는 동시에 작업장에서의 화재위험성을 줄이고, 작업자의 건강과 안전을 향상시킬 수 있기 때문에 산업분야에서 주목을 받고 있다[46]. 특히 UV경화 시스템에서 희석제로 물을 사용할 수 있는 것은 악취와 독성으로부터 환경적인 개선, 점도 조절과 경화된 필름의 성질에 있어서 반응성 유기희석제의 영향으로부터 자유롭고, 세척이 쉽다는 장점을 가지게 된다. 비이온 및 이온기가 주사슬에 도입된 우레탄 아크릴레이트를 다단계로 합성하고 말단에 이중결합을 지닌 물질을 도입함으로써 UV경화가 가능한 수분산성 및 수용성 코팅물질을 제조할 수 있다[47]. Figure 1.14는 수성 UV경화형의 제조, 코팅 및 경화 과정을 나타내었다. 수성 폴리우레탄은 예비중합체의 분자량이 크므로 텍(Tack)이 없다. 또한 연질 세그먼트의 유연성으로 사슬의 꼬임이 많아 높은 신율을 나타내지만 가교밀도가 낮아 내마모성, 내스크래치성 등의 표면물성이 보완되는 경우가 많다. 또한, NCO 말단간의 사슬 연장반응이 수분산상태에서 일어나므로 반응이 정량적이지 못하여 물성의 경시변화가 일어날 수 있다. 한편, 100% UV경화는 가교밀도가 높아 고경도, 고내마모성, 고광택 등의 특징이 있지만, 예비중합체의 분자량이 작아 UV가교 전에 텍이 심하여 플로어링(flooring)이나 롤작업이 곤란하다. 수성 폴리우레탄의 UV경화는 이들 두 기술의 장점을 시너지적으로 결합한 기술로서 향후 적용범위가 확대될 것으로 기대된다[48,49].

PUD는 유성PU를 대체할 만한 기술적인 성장에 의하여 표면코팅 산업에서 가장 빠르게 성장하고 있는 분야중의 하나이다. 휘발성 유기화합물과 유해공기오염물질의 발생이 거의 없기 때문에 다양한 산업 및 응용분야에서 PUD가 적용되고 있다. PUD는 가죽, 직물, 플라스틱, 종이 및 세라믹과 같이 유연하고 단단한 소재에 자연건조 또는 소부건조를 통해 적용될 수 있으며, 친환경에 높은 중요성을 나타내는 잉크, 신발용접착제, 피혁 등의 분야에서 주로 사용되고 있다. PUD접착제의 경우, 내열성, 고속건조, 내구성, 접착강도 및 분무성능이 우수한 장점이 있으며, 가죽 코팅을 위한 PUD의 경우, 광택 제어가 쉽고, 유연한 특성을 가지고 있어 부드러운 재료를 코팅하기에 매우 유리하다. PUD는

상대적으로 높은 가격을 가지고 있어 주로 PUD와 상용성이 좋은 아크릴 에멀전과 혼합하여 사용된다. PUD의 적용분야는 섬유마감, 천연가죽마감, 합성가죽이 대표적이며, 접착제, 페인트, 코팅 및 자동차 산업에도 적용되고 있다. 또한 PUD는 계기판, 인테리어 도어패널엔진, 대시보드, 시트, 미러 및 스티어링 휠, 기어박스, 기어변속레버등 자동차 내장재의 접착제로도 사용되고 있다.



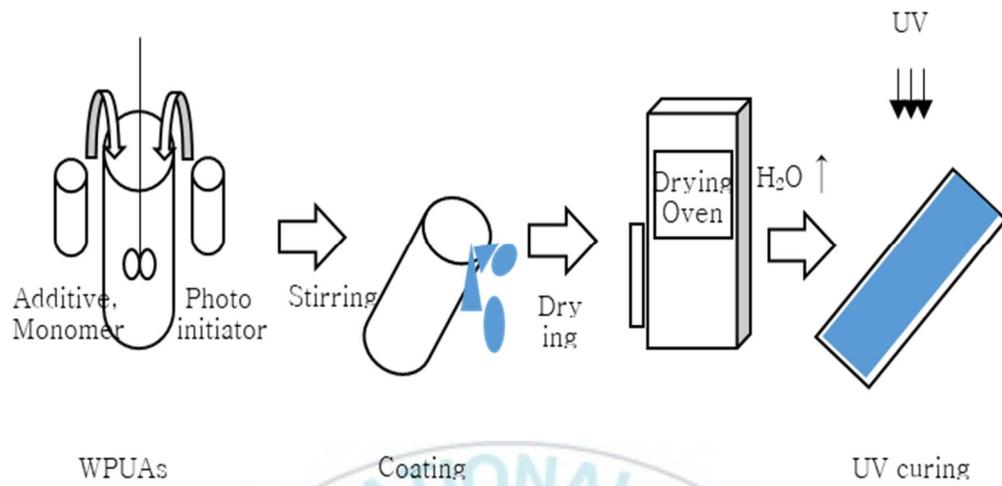
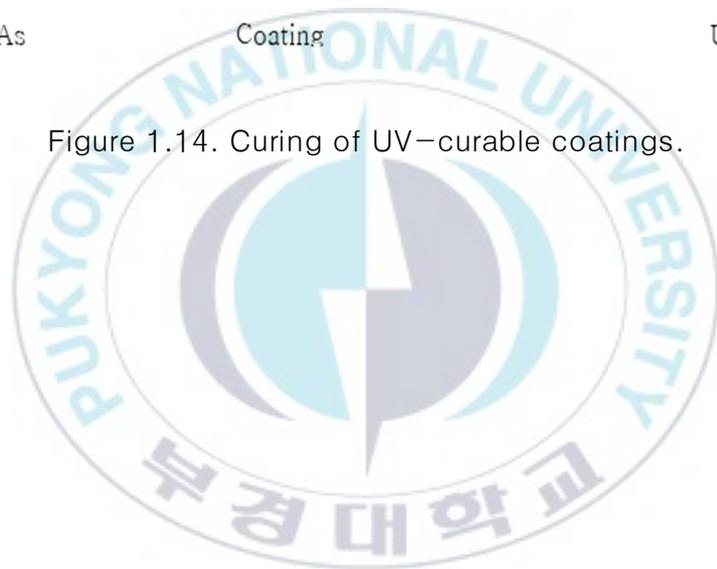


Figure 1.14. Curing of UV-curable coatings.



제 II 장

반응성 실리콘 변성 수분산 폴리우레탄의 합성과 물성

Chapter II

Synthesis and Properties of Waterborne
Polyurethane Acrylates using Reactive Silicone



제 II 장

반응성 실리콘 변성 수분산 폴리우레탄의 합성과 물성

1. 서론

폴리우레탄은 중합에 사용되는 디이소시아네이트 및 폴리올의 종류와 합성 방법에 따라 다양한 구조 및 특성을 나타내기 때문에 코팅, 접착제 및 도료와 같은 다양한 형태로 널리 사용된다[50-52]. 수계 폴리우레탄(PUDs)은 환경문제를 극복할 수 있는 코팅기술로 가장 중요한 소재중 하나로 간주된다[53,54]. 소수성 폴리우레탄을 물에 분산시키기 위해서는 친수성(이온성 및 비이온성)그룹을 PU 사슬에 도입하여 주로 사용한다[55-58]. 이러한 친수성 이온기를 도입하여 제조된 PUD는 주사슬의 화학구조에 따라 탄성 및 기계적 강도, 내구성 및 내마모성의 개선이 가능하다[59,60]. 그러나, 친수성의 이온성그룹은 내수성 및 내알코올성과 같은 화학적 특성이 좋지 않다[61]. 이를 개선하기 위해 상대적으로 저비용이고 내약품성, 내수성 및 광택성이 우수한 아크릴레이트 단량체를 PUD에 도입하는 연구가 많이 수행되고 있다[62,63]. 본 연구에서, 반응성 실리콘의 분자량 및 함량을 조절하여 UV-curable 수성 폴리우레탄 아크릴레이트를 합성하였다. 합성된 폴리우레탄 아크릴레이트의 물리적 성질은 반응성 실리콘 함량의 함수로서 분석하였다. 합성된 UV-curable 수성 폴리우레탄 아크릴레이트(WPUA)의 분자구조 및 물성을 FT-IR, 접촉각, 표면에너지, 인장강도, 연신율 및 입자크기 분석으로 조사하였다. 결과는 반응성 실리콘의 분자량 및 함량이 증가함에 따라 실리콘의 강한 소수성으로 인해 경화된 코팅의 접촉각은 증가하고, 표면에너지가 감소한다는 것을 나타내었다. 최적의 물리적 성질은 반응성 실리콘의 함량을 조절함으로써 얻어졌다.

2. 실험

1) 시약 및 기기

(1) 시약 및 재료

본 연구에서 사용한 polyol은 polycarbonate diol(PCDL-5651, Mw: 1000, Asahi Kasei, Japan)을 사용하였으며, 반응성 실리콘은 (FM-DA26, Mw: 10000, Chisso corporation, Japan)을 사용하였으며, 아크릴레이트 단량체는 2-Hydroxyethyl acrylate(2-HEA, Mw: 116, Nippon Shokubai, Japan)를 사용하였다. 이소시아네이트는 4,4-methylene dicyclohexyl diisocyanate (H_{12} MDI, Covestro, Germany)을 사용하였으며, 친수성 이온기를 도입하기 위하여 dimethylolpropionic acid(DMPA, GEO, North America)을 사용하였다. 중화제로는 triethylamine(TEA)을 사용하였고, 촉매로는 Dibutyltin dirauylrate(DBTDL)을 사용하였다. Polycarbonate diol(PCDL-5651, Mw: 1000, Asahi Kasei, Japan)은 100 °C에서 12시간 동안 수분을 제거한 후 사용하였다. 2-Hydroxyethyl acrylate (2-HEA, Nippon shokubai, Japan)는 전처리 없이 그대로 사용하였으며, 중합금지제는 para-methoxyphenol(PMP, Aldrich)을 전처리 없이 사용하였다. 코팅액 제조시 도입되는 광개시제는 Acetophenone 계열인 Hydroxy dimethyl acetophenone(Micure HP-8)을 미원 스페셜리티로부터 제공받아 정제 없이 사용하였다.

(2) 기기

① FT-IR: Frontier (Perkin Elmer)

KRS-5에 시료를 도포하여 용제 증발시킨 후 분석.

② Viscometer: Gardener Bubble Viscometer.

점도관에 시료를 채운 후 상대 비교 점도 측정.

③ 접촉각 측정기: Phoenix-MT(T) (SEO)

시편 위에 용제 1방울을 떨어뜨린 후 용제 방울과 시편과의 각을 측정함.

④ Tensile strength tester: DST(Daesung Tester) VFD-M, 조건:

온도 $25 \pm 1^\circ\text{C}$, 상대 습도 $50 \pm 2\%$ 조건하에서 평균속도 5 mm/min.

⑤ DMA: DMA 8000(Perkin Elmer)

Material pocket에 필름 시편을 가로x세로 3x0.5 cm 잘라 넣어 줌. 온도: $-50 \sim 70^\circ\text{C}$ 의 범위에서 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 승온 하면서 측정

⑥ Laser particle size analyzer:

LS 13320(Beckman coulter).

⑦ UV Curing system: JKP-0502-CCN,

Seimyung Vactron.

2) 수분산 폴리우레탄의 합성

Table 2.1은 사용된 원료 물질들의 화학 구조식이며, Table 2.2는 합성에 적용된 원료 물질 배합 조성비를 나타낸 것이고, Figure 2.1은 수분산 폴리우레탄 수지를 합성 후 입자분포 및 입자크기를 측정하는 입자분석 장비(Laser particle size analyzer, LS 13320)이다. Scheme 2.1에 수분산 자외선경화형 polyurethane acrylate의 합성 과정을 나타내었다. 4구 플라스크에 교반기, 온도계, 냉각기, 질소 주입기를 연결하고 Polyol, Reactive silicone, DMPA, 이소시아네이트를 반응 물비로 투입한 후 80 °C로 승온하여 1차 반응을 진행하였다. 촉매인 dibutyltin dilaurylate을 50 ppm 투입하였는데, 이때 발열반응이 수반되므로 온도 조절에 주의가 요구된다. FT-IR 측정을 통해 NCO 특정 피크의 투과율이 이론값(3시간 반응)에 도달되면 1차반응을 종료하였다. 반응기의 온도를 60 °C로 내린 후 중합금지제인 PMP을 100 ppm을 투입하고, 10분간 교반 후에 아크릴레이트 단량체인 2-HEA를 투입하고 2차 반응을 진행하였다. 이후 반응열에 의한 열중합이 일어나지 않도록 온도를 유지하면서 우레탄 반응을 진행시켰다. 반응종말점은 FT-IR 측정을 통해 NCO 피크가 완전히 사라지는 것을 확인 후 반응을 종료하고, 온도를 55 °C로 낮추고, 중화제인 TEA를 투입하여 30분동안 DMPA의 COOH그룹을 중화시켰다. 이후 온도를 40 °C이하로 낮추고 초순수(Deionized Water)를 서서히 투입하면서 고속 수분산공정을 진행하여, 고형분이 30%인 수분산 자외선경화형 polyurethane acrylate(UV-curable WPUA)를 합성하였다. 합성된 UV-curable WPUA에 광개시제인 Micure HP-8을 4 phr 혼합하여 코팅액을 제조하였다. 유리판을 기재로 사용하였으며, applicator를 사용하여 100 μ m의 두께로 코팅 후 건조기에서 100 °C에서 30분동안 건조한 후, 컨베이어 벨트형 자외선 경화장치(JKP-0502-CCN, Seimyung Vactron)를 이용하여, 2 m의 벨트를 10 m/min의 속도로 통과시키면서 경화시켰다. 경화시 사용된 램프는 고온중압수은램프로서, 광량은 400 mJ/cm^2 , 세기는 200 mw/cm^2 이고, 주요 파장 영역은 280~360 nm에서 경화시켰다.

Table 2.1. Structures and molecular weights of raw materials

Raw material	Structure	Molecular weight
4,4 -Diisocyanato dicyclohexylmethane (H ₁₂ MDI)		262.35
Hydroxy ethyl acrylate (2-HEA)		116.2
Polycarbonate diol (PCDL)		1000
Reactive silicone diol (Bi-terminated 2RS)		1000
Hydroxy dimethyl acetophenone (HP-8)		164.2
Reactive silicone diol (Mono-terminated RS)		1000 5000 10000
Dimethylolpropionic acid (DMPA)		134.13



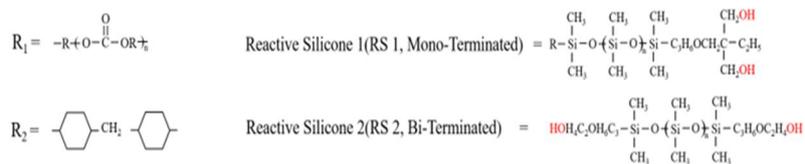
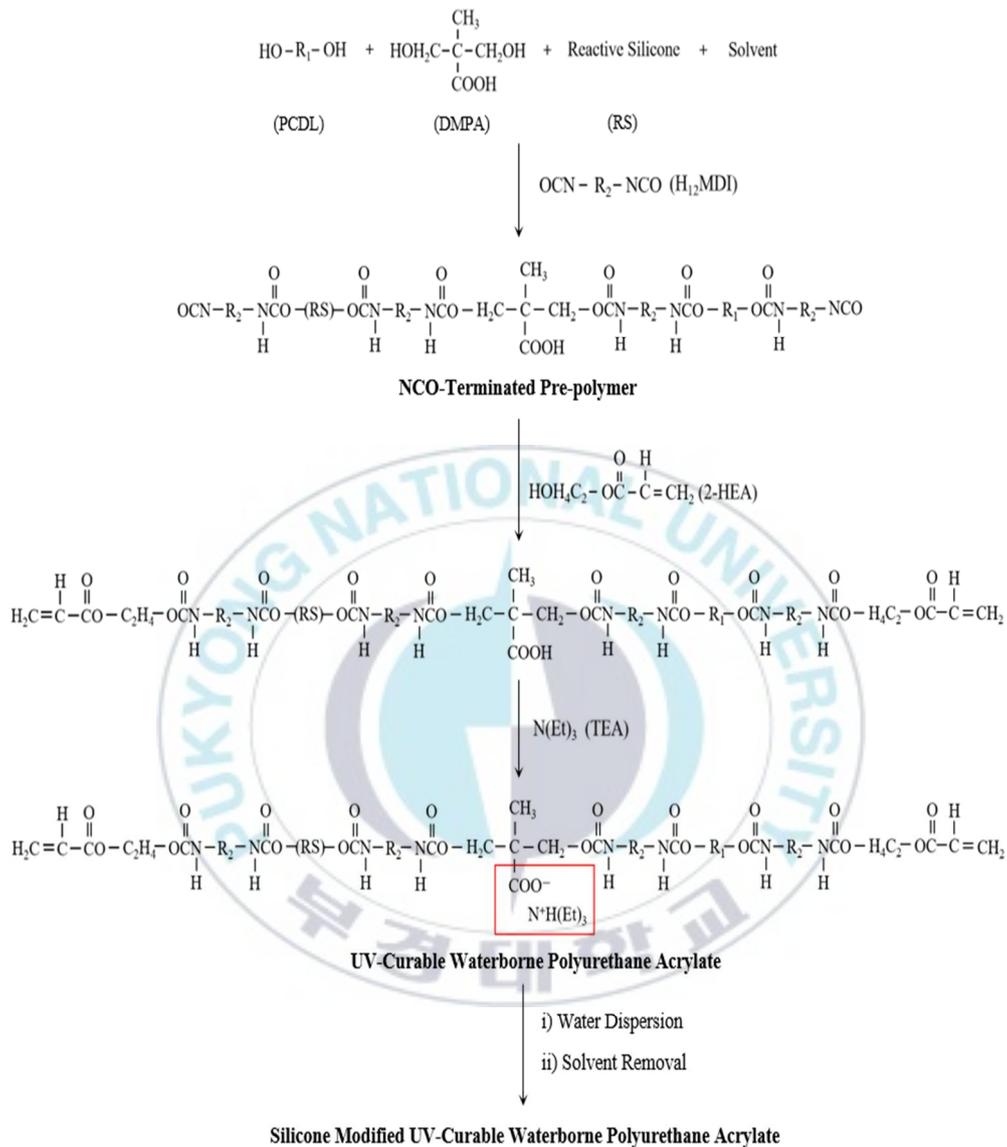
Figure 2.1. Laser particle size analyzer(LS 13320).

Table 2.2. Formulations for synthesis of WPUAs

Sample code	Composition of prepolymer (Molar ratio)						DI (wt%)
	H ₁₂ MDI	PCDL	Reactive silicone	DMPA	2-HEA	TEA	
WPUA-RS0	1.000	0.510	–	0.319	0.342	0.319	70
WPUA10000-RS5 ^a	1.000	0.491	0.004	0.328	0.354	0.328	70
WPUA10000-RS10	1.000	0.470	0.009	0.339	0.364	0.339	70
WPUA10000-RS20	1.000	0.423	0.019	0.363	0.390	0.363	70
WPUA5000-RS20	1.000	0.413	0.038	0.357	0.384	0.357	70
WPUA1000-RS20	1.000	0.339	0.171	0.319	0.342	0.319	70
WPUA1000-2RS20 ^b	1.000	0.339	0.171	0.319	0.342	0.319	70

^a x and y in WPUAx-RSy indicate RS' s molecular weight and wt%, respectively.

^b 2RS is bi-terminated one.



Scheme 2.1. Synthetic process of silicone modified UV-curable waterborne polyurethane acrylates.

3) 수분산 폴리우레탄의 분석방법

(1) 구조분석

FT-IR(Frontier, Perkin Elmer)을 이용하여 Table 2.2에 나타낸 조성으로 합성된 NCO terminated prepolymer 및 아크릴레이트 단량체로 capping된 수분산 UV-curable의 PUA의 관능기 구조분석을 하였으며, 경화된 도막의 관능기구조도 분석하였다. 구조분석을 통해 prepolymer내의 미반응 NCO기의 반응진행여부를 확인하였다.

(2) 접촉각과 표면에너지

접촉각 측정기(Contact angle & surface tension analyzer, Phoenix-MT, SEO)을 사용하여 상온에서 증류수를 5ul 형성 후 Head down 하여 필름에 dropping 방법(drop 후 5초)으로 필름의 물에 대한 접촉각 및 표면에너지를 측정하였다.

(3) 점탄성과 인장강도

DMA(dynamic mechanical analysis, DMA8000)를 사용하여 경화도막의 점탄성적인 특성을 측정하였다. 시편의 크기는 길이 30 mm, 너비 5 mm, 두께 0.2 mm로 제작하였으며, tensile mode로 frequency는 1 Hz, strain 0.15%로 고정하고, $-50\sim 70$ °C의 온도 범위에서 3 °C/min로 승온하면서 측정하였다.

경화도막의 인장강도 측정은 universal tensile strength tester(VFD-M, DST)을 사용하여 경화도막의 인장거동을 평가하였다. 시편의 크기는 길이 50 mm, 너비 5 mm, 두께 0.2 mm로 제작하였으며, 온도 25 ± 1 °C, 상대습도 $50\pm 2\%$ 조건하에서 평균속도 5 mm/min로 인장시키면서 인장강도 및 연신율을 비교 평가하였다.

(4) 입자크기 분석과 점도

반응성 실리콘의 함량별 WPUAs의 입자크기를 입도 분석기(Laser particle size analyzer, LS13320, Ensol instruments))를 사용하여 측정하였다.

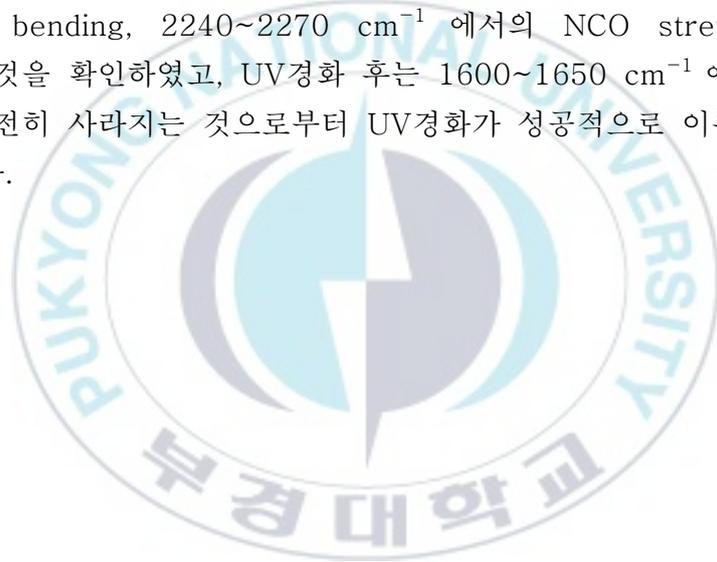
점도는 각각의 WPUDs를 점도 측정기(Gardener Bubble Viscometer, BYK Gardener)를 이용하여 표준 온도(25℃)에서 측정하였다.



3. 결과 및 고찰

1) 구조분석 및 UV경화

수분산 UV-curable의 PUA의 우레탄결합의 생성 및 합성여부를 확인하기 위하여 WPUA10000-RS20의 FT-IR 스펙트럼을 Figure 2.2에 나타내었다. Figure 2.2 (a)는 반응 1시간 후, (b)는 반응 3시간 후, (c)는 반응종료 후, (d)는 UV경화후의 스펙트럼을 나타낸 것이다. Figure 2.3은 반응성 실리콘 몰비에 따른 WPUAs의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 반응이 진행됨에 따라서 $3340\sim3400\text{ cm}^{-1}$ 에서의 NH bending 과 $1720\sim1770\text{ cm}^{-1}$ 에서의 C=O, $1000\sim1050\text{ cm}^{-1}$ 에서의 Si-O-Si bending, $2240\sim2270\text{ cm}^{-1}$ 에서의 NCO stretch 피크가 감소하는 것을 확인하였고, UV경화 후는 $1600\sim1650\text{ cm}^{-1}$ 에서의 C=C 피크가 완전히 사라지는 것으로부터 UV경화가 성공적으로 이루어진 것을 확인하였다.



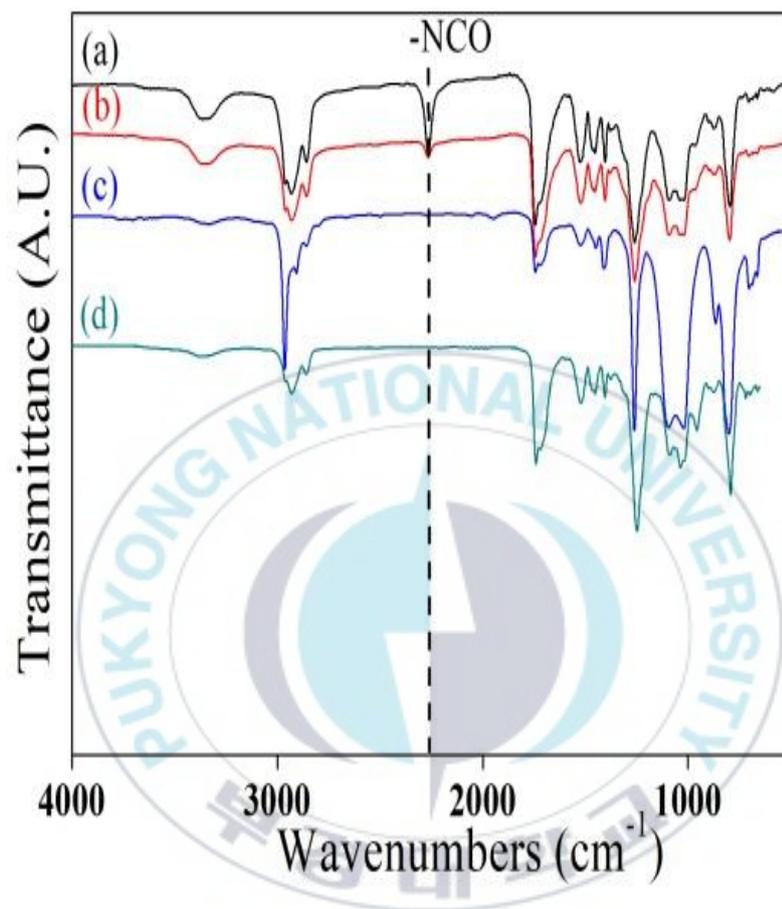


Figure 2.2. FT-IR spectra of WPUA10000-RS20 during reaction and after curing: (a) 1 hour reaction, (b) 3 hours reaction, (c) end reaction, (d) after UV curing.

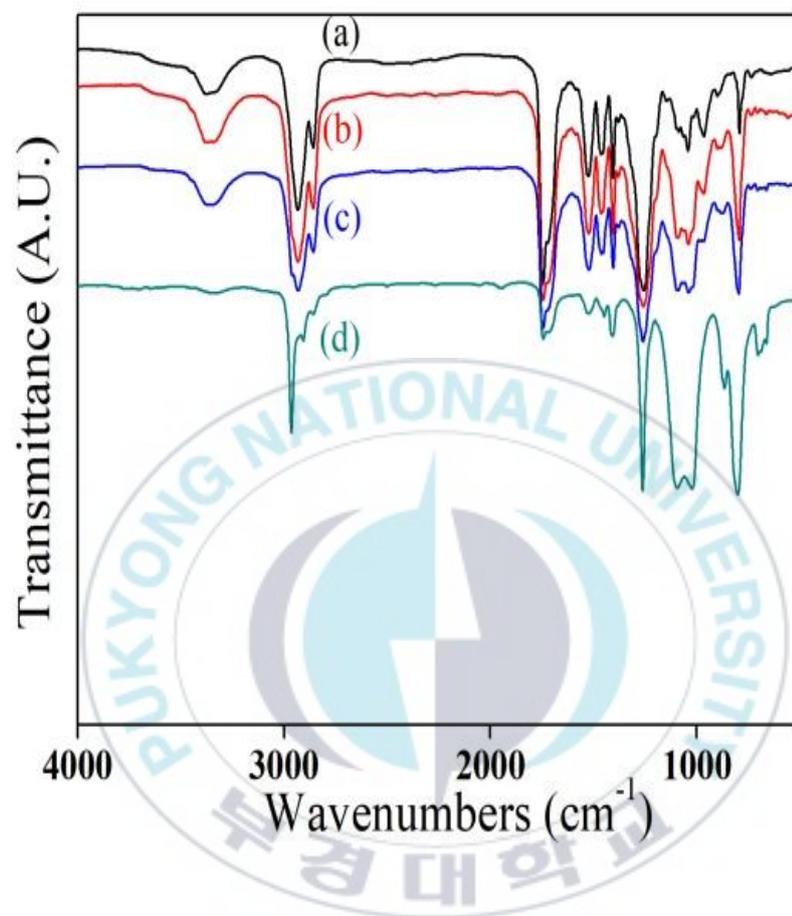
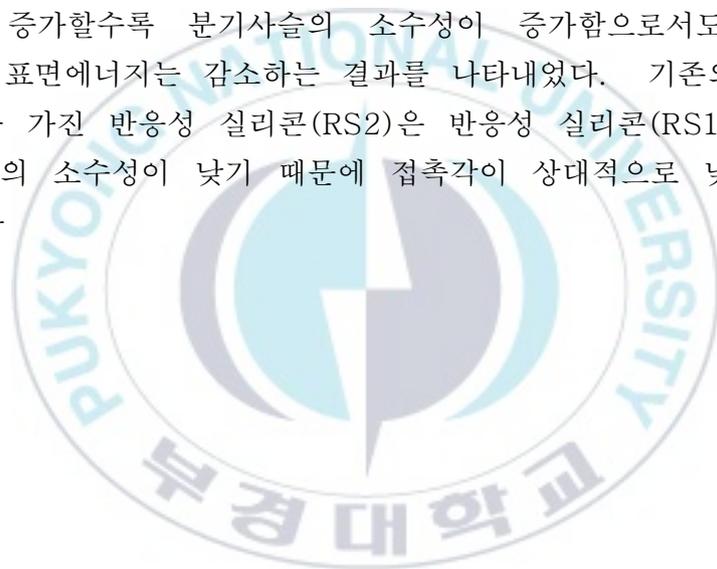


Figure 2.3. FT-IR spectra of WPUAs with different contents of RS during reaction: (a) WPUA-RS0, (b) WPUA10000-RS5, (c) WPUA10000-RS10, (d) WPUA10000-RS20.

2) 접촉각과 표면에너지

접촉각 측정은 증류수를 필름에 dropping 후 시간이 지남에 따라 필름 내부로 증류수가 흡수되면서 접촉각이 점차 감소한다. 따라서 각 샘플들의 표면의 접촉각을 비교하기 위해서는 증류수를 dropping 후 일정한 시간(5초)이 경과한 후의 접촉각을 비교하여야 한다.

Figure 2.4는 반응성 실리콘의 함량별 WPUAs 필름의 표면에 증류수를 떨어뜨리고 5초가 경과한 후의 접촉각 사진을 나타낸 결과이다. 먼저, 반응성 실리콘(RS1)의 함량이 증가할수록 접촉각이 증가(표면에너지는 감소)하고 있어서 소수성이 커짐을 알 수 있다. 반응성 실리콘(RS1)의 분자량이 증가할수록 분기사슬의 소수성이 증가함으로써 접촉각이 증가하고, 표면에너지는 감소하는 결과를 나타내었다. 기존의 일반적인 화학구조를 가진 반응성 실리콘(RS2)은 반응성 실리콘(RS1)에 비해서 분기 사슬의 소수성이 낮기 때문에 접촉각이 상대적으로 낮은 결과를 나타내었다



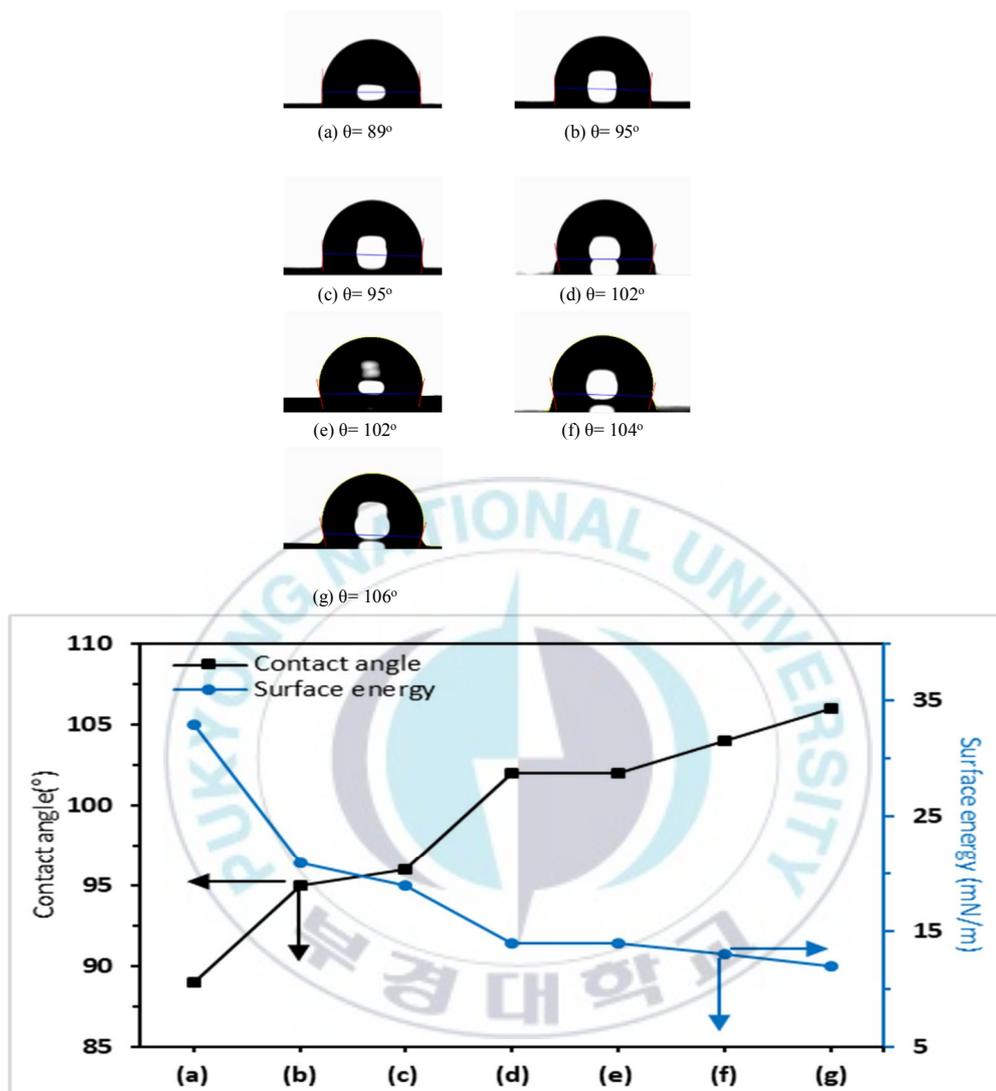


Figure 2.4. Contact angle images (top) and surface energies (bottom) of WPUA films: (a) WPUA-RS0, (b) WPUA1000-2RS20, (c) WPUA1000-RS20, (d) WPUA5000-RS20, (e) WPUA10000-RS5, (f) WPUA10000-RS10, (g) WPUA10000-RS20.

3) 점탄성과 인장강도

Figure 2.5는 반응성 실리콘의 함량이 경화도막의 기계적 물성에 미치는 영향을 나타낸 것이다. Figure 2.5에서 볼 수 있듯이 반응성 실리콘의 함량 및 분자량이 증가함에 따라서 경화도가 증가하여 인장강도는 증가하고 연신율은 감소하는 결과를 나타내었다.

Figure 2.6은 반응성 실리콘의 함량에 따른 점탄성 거동을 나타낸 것이다. Figure 2.6에서 볼 수 있듯이 반응성 실리콘의 함량이 증가함에 따라서 피크가 고온부분으로, 오른쪽으로 이동하고 있어 Tg가 점차 높아졌으며, $\tan \delta$ 값도 점차 작아져 탄성 모듈러스에 비해 점성 모듈러스 값이 작아졌음을 알 수 있다.



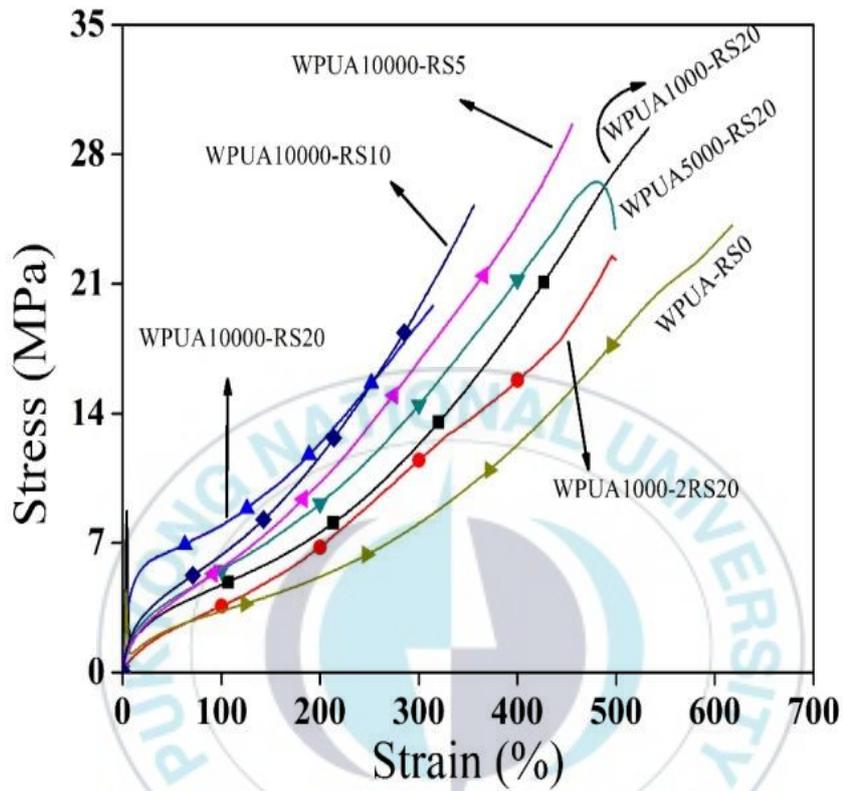


Figure 2.5. Mechanical properties of WPUA films with different RS contents.

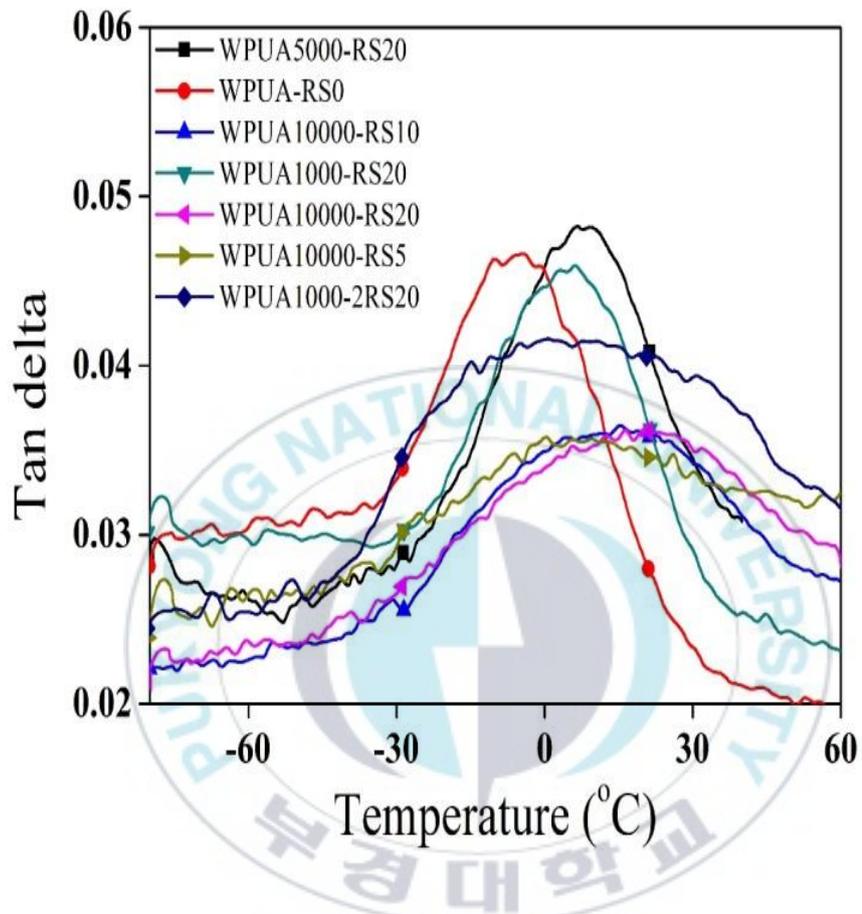


Figure 2.6. Tan delta of WPUA films with different RS contents.

4) 입자크기와 점도

Figure 2.7은 반응성 실리콘의 함량별 WPUAs용액의 입자크기를 나타낸 결과이다. 반응성 실리콘이 도입되지 않은 WPUA-RS0의 입자크기는 60 nm로, 합성한 WPUAs중에서 가장 적었고, 반응성 실리콘(RS1)의 함량이 증가할수록, 동일화학구조에서 분자량이 커질수록 입자크기가 증가하였다. 이는 반응성 실리콘의 소수성이 매우 크기 때문에 반응성 실리콘(RS1)의 함량이 증가할수록 계면에서 물과 접하는 친수성 면적을 최소화하려는 경향으로 입자크기가 커지는 것으로 여겨진다. 기존의 일반적인 화학구조를 가진 반응성 실리콘(RS2)이 도입된 WPUA1000-2RS20은 64 nm의 평균입경을 나타내었다.

반응성 실리콘이 도입되지 않은 WPUA-RS0의 Gardner 점도는 B-C로 가장 높았고, 제조된 반응성 실리콘(RS1)의 함량이 증가할수록, 동일 화학구조에서 분자량이 커질수록 점도는 유사하거나 조금 낮은 경향을 나타내었다. Table 2.3에 제조된 WPUAs의 기본 물성(점도, pH, Appearance)값을 나타내었고, Figure 2.8은 제조된 WPUAs의 대표적인 4타입 용액 상태의 사진이다. 반응성 실리콘(RS1)의 함량이 증가할수록, 동일 화학구조에서 분자량이 커질수록, 평균 입자크기가 증가하므로 용액의 탁도가 증가하여 투명성(투과도)이 떨어진다고 여겨진다. Table 2.4는 일정조건하에서 다양한 방법으로 측정되고 있는 점도(Brookfield 점도, Gardner 점도, Fordcup 점도 등)의 변환표로서, 직접 측정하지 않고 비교 대상이 되는 점도의 대략적인 상대 점도를 확인할 수 있다.

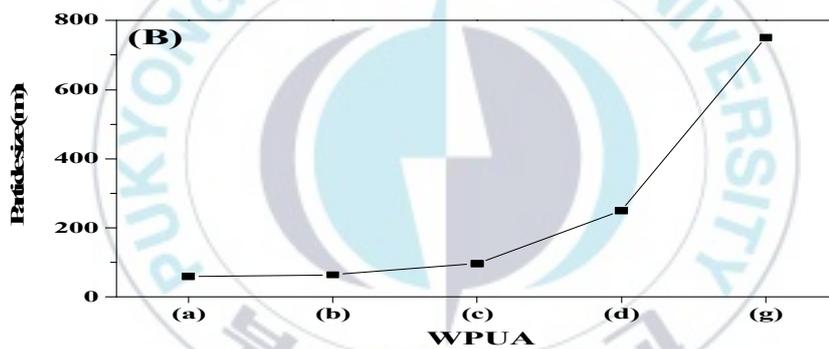
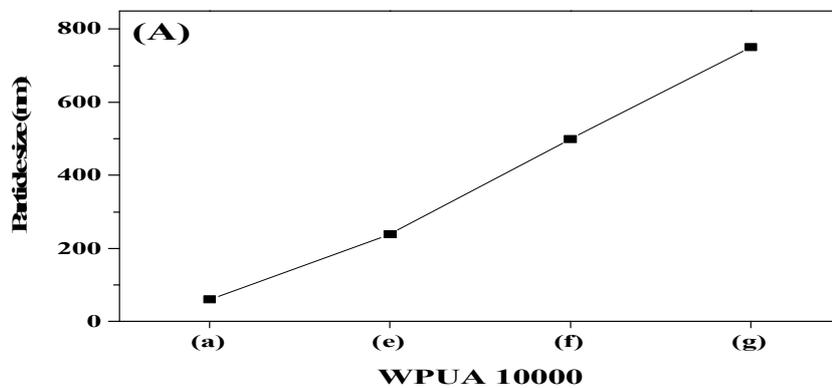


Figure 2.7. Particle size of (A) WPUAs with different RS contents and (B) WPUAs with different RS: (a) WPUA–RS0, (b) WPUA1000–2RS20, (c) WPUA1000–RS20, (d) WPUA5000–RS20, (e) WPUA10000–RS5, (f) WPUA10000–RS10, (g) WPUA10000–RS20.

Table 2.3. Properties of WPUAs

	Gardener viscosity	Appearance	PH	Solid content(wt%)
WPUA-RS0	B-C	Translucent- Transparency	8.0	30.2
WPUA10000 -RS5 ^a	A	Opaque	7.8	30.3
WPUA10000 -RS10	A1	Opaque- Cloudy	7.6	30.2
WPUA10000 -RS20	A1	Opaque- Cloudy	7.7	30.1
WPUA5000- RS20	A1	Opaque- Cloudy	7.7	30.1
WPUA1000- RS20	A	Translucent	7.8	30.3
WPUA1000- 2RS20 ^b	A-B	Translucent	7.9	30.5

^a x and y in WPUAx-RSy indicate RS' s molecular weight and wt%, respectively.

^b 2RS is bi-terminated one.



Figure 2.8. Appearance of WPUAs with different RS contents.

Table 2.4. Relative viscosity conversion table
 (For Newtonian Fluids, @ 25°C, D=1)

Gardener Holdt	Poises	Ford Cup #4	Krebs Stormer
A- 5	0.01		
A- 4	0.10		
A- 3	0.15		
A- 2	0.22	13.6	
A- 1	0.32	15.3	
A	0.50	19.0	
B	0.65	22.0	
C	0.85	27.0	
D	1.00	30.0	
E	1.25	36.0	
F	1.40	40.0	
G	1.65	46.0	
H	2.00	50.0	52
I	2.25	55.0	54
J	2.50	68.0	56
K	2.75	74.0	59
L	3.00	81.0	61
M	3.20	86.0	62
N	3.40	91.0	63
O	3.70	99.0	64
P	4.00	107.0	65
Q	4.35	116.0	66
R	4.70	125.0	67
S	5.00	133.0	68
T	5.50	146.0	69
U	6.30	167.0	71
V	8.85	199.0	78
W	10.70	270.0	85

X	12.90	95
Y	17.60	100
Z	22.70	105
Z-1	27.00	114
Z-2	36.20	129
Z-3	46.30	136
Z-4	63.40	
Z-5	98.50	
Z-6	148.00	

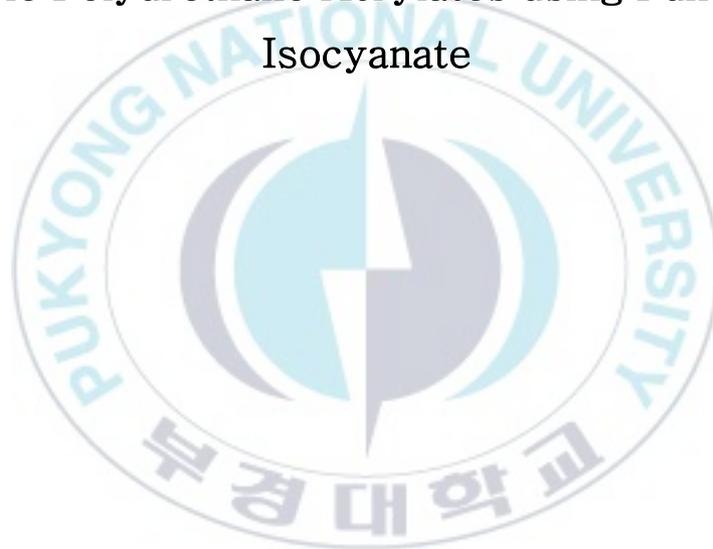


4. 결론

H₁₂MDI, polycarbonate diol, 반응성 실리콘, dimethylol propionic acid 원료를 이용하여 NCO terminated prepolymer를 합성한 후 잔여 NCO기를 아크릴 단량체인 2-hydroxy ethyl acrylate로 capping 시킨 다음 triethylamine으로 중화 후 수분산시켜서, UV-curable WPUA를 합성하였다. RS 몰비에 따른 접촉각, 표면에너지, 인장강도 및 입자크기 등 코팅도막의 물성을 분석, 측정하고 다음과 같은 결과를 얻었다. 반응성 실리콘 변성 UV-curable WPUA가 성공적으로 합성된 것을 확인하였다. 반응성 실리콘(RS1)의 함량 또는 분자량이 증가할수록 분기 사슬의 소수성이 높기 때문에 접촉각은 증가하고, 표면에너지가 감소하는 결과를 확인하였다. 기존의 일반적인 화학구조를 가진 반응성 실리콘(RS2)은 반응성 실리콘(RS1)에 비해서 분기 사슬의 소수성이 비교적 낮기 때문에 접촉각이 상대적으로 낮은 결과를 나타내었다. 반응성 실리콘의 함량 및 분자량이 증가함에 따라서 인장강도가 증가하고 연신율은 감소하는 결과를 보였다. 반응성 실리콘의 함량이 증가함에 따라서 동역학적 물성인 $\tan \delta$ 값도 점차 작아져 탄성 모듈러스에 비해 점성 모듈러스 값이 작아졌음을 확인할 수 있었으며, Tg는 증가하였다. 반응성 실리콘이 도입되지 않은 WPUA-RS0의 입자크기는 60 nm로, 본 연구에서 합성한 WPUAs 중에서 가장 적었고, 반응성 실리콘(RS1)의 함량이 증가할수록, 동일 화학구조에서 분자량이 커질수록 계면에서 물과 접하는 면적을 최소화하려는 경향 때문에 입자크기가 증가한 것으로 여겨진다. 이상의 결과에서 알 수 있듯이 Reactive silicone의 함량을 조절(WPUA10000-RS20) 함으로서 최적의 특성을 나타내는 것을 확인하였다.

제Ⅲ장
기능성 이소시아네이트 도입 자외선경화형 수분산
폴리우레탄의 합성과 물성

Chapter III
Synthesis and Properties of Waterborne UV-
curable Polyurethane Acrylates using Functional
Isocyanate



제Ⅲ장

기능성 이소시아네이트 도입 자외선경화형 수분산 폴리우레탄의 합성과 물성

1. 서론

현재 사용되고 있는 코팅제의 대부분은 유기용제형이며, 이는 휘발성 유기물질(volatile organic compound, VOCs)에 의한 환경과 건강에 대한 유해성 때문에 많은 규제를 받고 있다. 유기용제를 사용한 폴리우레탄이 점차 제한을 받자 인체와 환경에 무해한 물을 사용한 친환경적인 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane dispersion, PUDs)의 연구와 응용에 대한 관심이 증대되고 있다[64,65]. 소수성인 폴리우레탄을 수분산시키기 위해서는 유화제를 통해 높은 전단력으로 강제 유화시키거나, polymer 자체에 친수성 segment를 도입하는 방법이 있다. 그러나, 최근 외부유화제를 이용한 강제 유화방법은 입자의 안정성 및 2차 오염의 문제가 있어 거의 사용하지 않고, 폴리우레탄 분자 사슬 내에 친수성(비이온성 및 이온성) segment를 도입하는 방법이 주로 이용되고 있다. 수분산 폴리우레탄의 물성은 사용하는 이소시아네이트와 폴리올의 종류에 따라 다양한 범위로 조절할 수 있다[66-72].

친수성 segment 도입 방법 중에서 비이온성 PUDs의 경우 입자 안정성은 좋지만, 기계적 강도, 탄성력, 접착력 등과 같은 물성이 이온성 작용 PUDs에 비해 좋지 못하므로 이온성 PUDs가 최근에 주로 이용되고 있다[73,74]. 친수성 이온기가 도입된 폴리우레탄은 물속에서 100 nm 이하의 입자 size로 분산되고, 정전기적 반발력에 의해 안정화된다[75,76]. 그러나 이와 같은 친수성 이온기를 도입하여 제조한 PUDs는 기계적인 강도나 탄성력은 우수하지만 이온기들이 친수성적인 성격을 띠게 되어 물이나 알코올과 같은 용매에 대한 저항성 및 연필경도, 인장강도 등이 떨어지는 문제점이 있다. 이런 문제를 해결하기 위하여 비교적 가격이 저렴하며, 내약품성, 내수성, 내화학성, 광택 등이 우수한 아크릴레이트 단량체를 PUDs에 도입하는 연구가 활발히 진행되고

있다[77,78].

본 연구에서는 isocyanate-functionalized aliphatic acrylic ester, polycarbonate polyol, 4,4-methylene dicyclohexyl diisocyanate, dimethylol butanoic acid, triethylamine, 그리고 아크릴레이트단량체를 사용하여 수분산 자외선경화형 polyurethane acrylate(PUA)를 합성하였다. 합성된 수분산 자외선경화형 PUA의 물리적 특성을 이소시아네이트 함량의 함수로서 측정하였다. 합성된 수분산 자외선경화형 PUA의 분자구조 및 물성을 FT-IR, 입자크기 분석 및 인장강도, 연필경도 및 접착력을 조사하였다



2. 실험

1) 시약 및 기기

(1) 시약 및 재료

본 연구에서 사용한 polyol은 polycarbonate diol(PCDL-5651, Mw: 1000, Asahi Kasei, Japan)을 사용하였으며, 아크릴레이트 단량체는 2-hydroxyethyl acrylate(2-HEA, Mw: 116, Nippon Shokubai, Japan), pentaeritritol triacrylate(PETA, Miwon chemical, Korea)를 사용하였다. 이소시아네이트는 H₁₂MDI (Covestro, Germany)을 사용하였으며, 신규 이소시아네이트는 isocyanate-functionalized aliphatic acrylic ester (IAAE, BASF, Germany)을 사용하였다. 친수성 이온기를 도입하기 위하여 dimethylolbutanoic acid (DMBA, Jiangxi Nancheng Hongdu, China)을 사용하였다. 중화제로는 triethylamine (TEA)을 사용하였고, 촉매로는 Dibutyltin dirauylrate (DBTDL)을 사용하였다. polycarbonate diol은 100 °C에서 12시간 동안 수분을 제거한 후 사용하였다. pentaeritritol triacrylate 및 2-hydroxyethyl acrylate는 전처리 없이 그대로 사용하였으며, 중합금지제는 para-methoxyphenol(PMP, Aldrich)을 전처리 없이 사용하였다. 코팅액제조시 도입되는 광개시제는 Acetophenone 계열인 Hydroxy dimethyl acetophenone(Micure HP-8)을 미원 스페셜리티로부터 제공받아 정제없이 사용하였다.

(2) 기기

- ① FT-IR: Frontier (Perkin Elmer).
- ② Viscometer: Gardener Bubble Viscometer.
- ③ Tensile strength tester: VFD-M.
- ④ DMA: DMA 8000.
- ⑤ Laser particle size analyzer.
- ⑥ UV 조사기: JKP-0502-CCN.



2) 자외선경화형 수분산 폴리우레탄의 합성

Table 3.1은 사용된 원료물질들의 화학구조식이며, Table 3.2는 합성을 위한 원료물질 조성비를 나타낸 것이고, Figure 3.1은 광경화에 사용된 UV 조사기(JKP-0502-CCN, Seimyung Vactron, Korea)이며, Figure 3.2는 교반기, 온도계, 냉각기가 부착된 반응기를 나타내었고, Scheme 3.1에 수분산 자외선경화형 polyurethane acrylate의 합성 과정을 나타내었다. 4구 플라스크에 교반기, 온도계, 냉각기, 질소주입기를 연결한 합성장치에 polyol, DMBA, 이소시아네이트를 반응 몰비(Table 3.2)로 투입한 후 80 °C로 승온하여 1차반응을 진행하였다. 촉매인 DBTDL을 50 ppm 투입한 후 발열 반응이 수반되므로 온도조절에 주의가 요구된다. FT-IR 측정을 통해 이소시아네이트 특정 피크의 투과율이 이론값(3 시간 반응)에 도달되면 1차반응을 종료하였다. 반응기의 온도를 60 °C로 내린 후 중합금지제인 PMP를 100 ppm을 투입하고, 10분교반후에 아크릴레이트 단량체인 PETA, 2-HEA를 투입하고 2차반응을 진행하였다. 이후 반응열에 의한 열중합이 일어나지 않도록 온도를 유지하면서 우레탄반응을 진행시켰다. 반응종말점은 FT-IR 측정을 통해 이소시아네이트 피크가 완전히 사라지는 것을 확인후 반응을 종료하고, 그후 온도를 55 °C로 낮추고, 중화제인 TEA를 투입한 후 30분 동안 DMBA의 COOH 그룹을 중화시켰다. 이후 온도를 40 °C 이하로 낮추고 초 순수(Deionized Water)를 서서히 투입하면서 고속 수분산공정을 진행하여, 고형분이 35%인 수분산 자외선경화형 PUA를 합성하였다. 합성된 수분산 자외선경화형 PUA에 광개시제인 Micure HP-8을 4 phr 혼합하여 코팅액을 제조하였다. 유리판을 기재로 사용하였으며, applicator를 사용하여 100 μm 의 두께로 코팅한 후 건조기에서 100 °C에서 30분 동안 건조한 후, 컨베이어벨트형 자외선 경화장치를 이용하여 경화시켰다. 경화시 사용된 램프는 고온 중압 수은램프로써, 벨트의 길이는 2 m, 광량은 400 mJ/cm^2 , 세기는 200 mw/cm^2 이고, 파장 영역은 280~360 nm에서 경화시켰다.

Table 3.1. Structures and molecular weights of raw materials

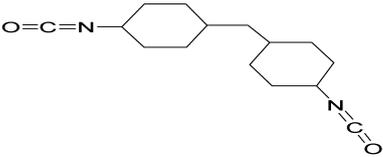
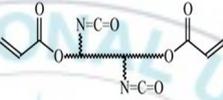
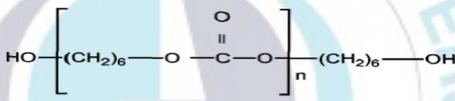
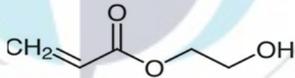
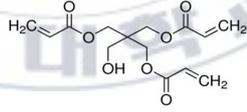
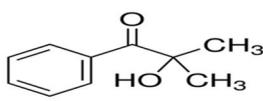
Raw material	Structure	Molecular weight
4,4 –diisocyanato dicyclohexylmethane (H ₁₂ MDI)		262.35
Isocyanate–functionalized aliphatic acrylic ester (IAAE)		560
Polycarbonate diol (PCDL)		1000
Hydroxy ethyl acrylate (2-HEA)		116.2
Pentaeritritol triacrylate (PETA)		298
Hydroxy dimethyl acetophenone (HP-8)		164.2
Dimethylolbutanoic acid (DMBA)		148.16

Table 3.2. Formulations for synthesis of acryl-terminated waterborne polyurethanes

Sample designation	Composition of prepolymer (molar ratio)							DI (wt%)
	H ₁₂ MDI	IAAE	PCDL	DMBA	PETA	2-HEA	TEA	
WPU-H-P	1.0	–	0.453	0.405	0.284	–	0.405	65
WPU-H-H	1.0	–	0.453	0.405	–	0.284	0.405	65
WPU-L1-P	0.9	0.1	0.453	0.405	0.284	–	0.405	65
WPU-L2-P	0.8	0.2	0.453	0.405	0.284	–	0.405	65
WPU-L3-P	0.7	0.3	0.453	0.405	0.284	–	0.405	65
WPU-L4-P	0.6	0.4	0.453	0.405	0.284	–	0.405	65
WPU-L5-P	0.5	0.5	0.453	0.405	0.284	–	0.405	65
WPU-L6-P	0.4	0.6	0.453	0.405	0.284	–	0.405	65
WPU-L7-P	0.3	0.7	0.453	0.405	0.284	–	0.405	65



Figure 3.1. UV Curing system.

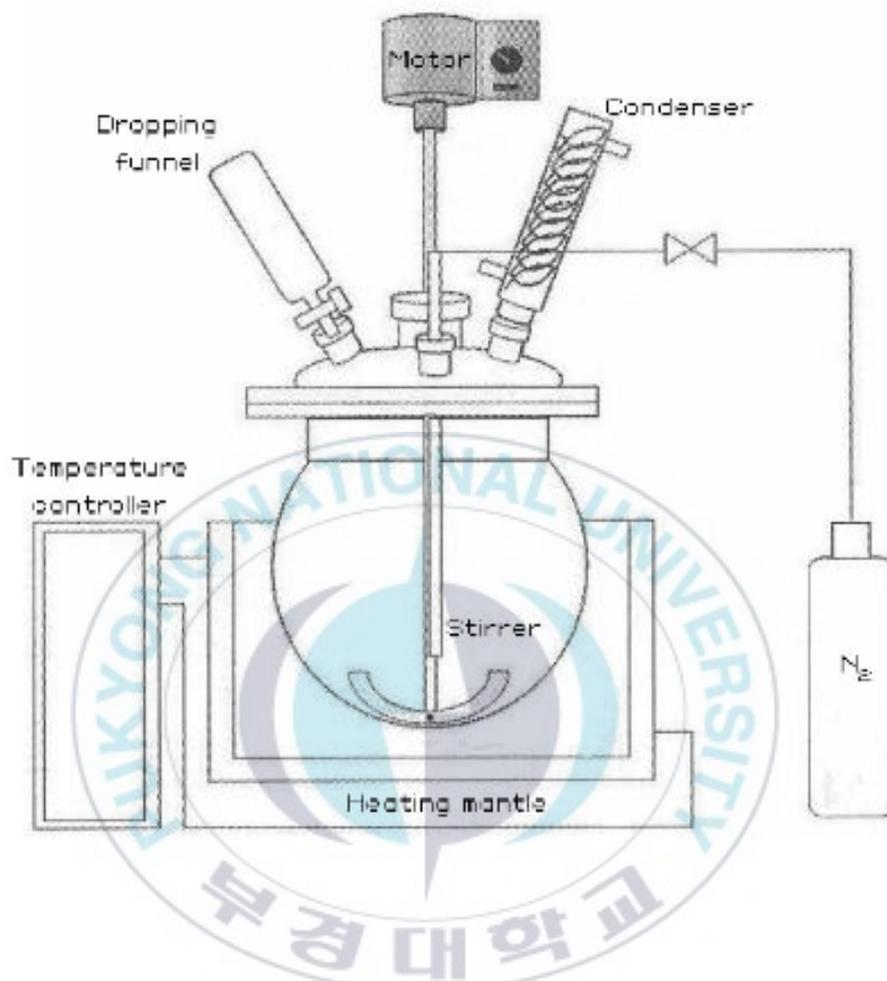
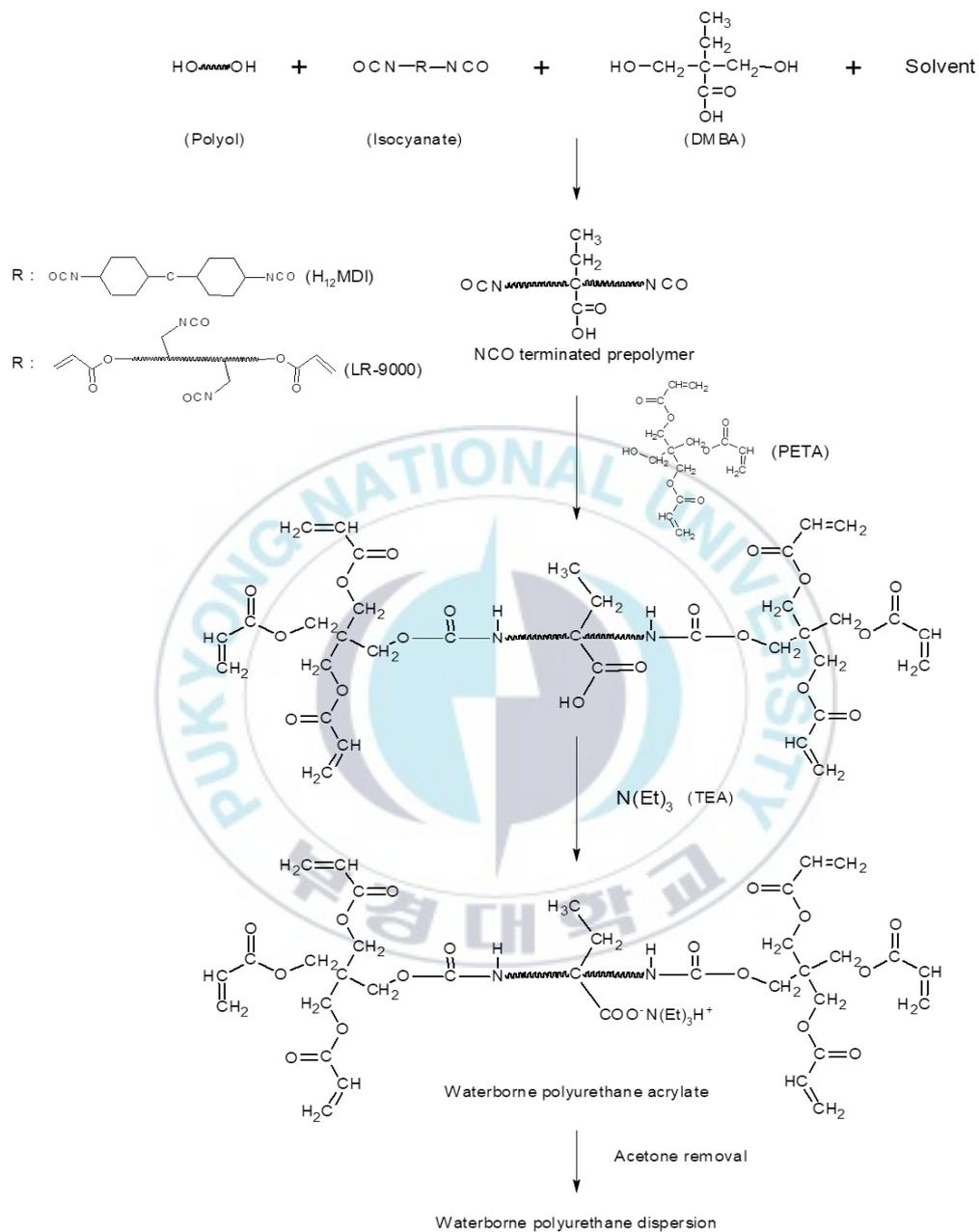


Figure 3.2. Apparatus for the synthesis of waterborne polyurethane dispersions.



Scheme 3.1. Synthetic process of waterborne polyurethane acrylate.

Table 3.3. Viscosities and appearances of acryl-terminated waterborne polyurethanes

Sample designation	Gardener viscosity	Appearance	PH	Solid content(wt%)
WPU-H-P	E	Translucent	7.8	35.2
WPU-H-H	E	Translucent	7.8	35.2
WPU-LI-P	G	Translucent	7.7	35.2
WPU-L2-P	H	Translucent	7.8	35.1
WPU-L3-P	K	Translucent	7.9	35.1
WPU-L4-P	M	Translucent	7.8	34
WPU-L5-P	O	Translucent	7.7	33.5
WPU-L6-P	R	Translucent	7.8	33
WPU-L7-P	T	Translucent	7.7	33

3) 자외선경화형 수분산 폴리우레탄의 분석방법

(1) 구조분석

FT-IR(Frontier, Perkin Elmer)을 이용하여 Table 3.2에 나타낸 배합 조성비로 합성된 이소시아네이트 프리폴리머 및 아크릴레이트 단량체로 capping된 수분산 자외선경화형 PUA의 관능기구조분석을 하였으며, 경화된 도막의 관능기구조도 분석을 진행하였다. 구조분석을 통해 prepolymer내의 미반응 이소시아네이트기의 반응 진행여부를 조사하고 평가하였다.

(2) 입자크기 분석과 점도

이소시아네이트 몰비로 합성된 수분산 자외선경화형 polyurethane acrylate의 입도를 light scattering을 이용한 입도 분석기(Laser particle size analyzer, LS 13320, Ensol instruments))를 사용하여 측정하였다.

점도는 각각의 이소시아네이트 몰비로 합성된 수분산 자외선경화형 PUA를 점도 측정기(Gardener Bubble Viscometer, BYK Gardener)를 이용하여 표준온도(25℃)에서 측정하였다.

(3) 부착성

ASTM D 3359[79]에 근거하여 경화된 코팅층에 cutter로 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 3M 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 수회 떼어내어 코팅층과 기재와의 부착성을 평가하였다. 코팅된 기재 표면에 1 mm 간격으로 11×11로 십자형으로 칼집을 내어 100개의 정방향을 만들고, 그 위에 테이프를 부착한 후 평가하였다. 이 때 남은 눈수의 개수가 100개면 5B, 95 개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

(4) 인장강도

경화 도막의 인장강도 측정은 universal tensile strength tester(VFD-M, DST)을 사용하여 경화도막의 인장거동을 평가하였다. 시편의 크기는 길이 50 mm, 너비 5 mm, 두께 0.2mm로 제작하였으며, 온도 25±1 ℃,

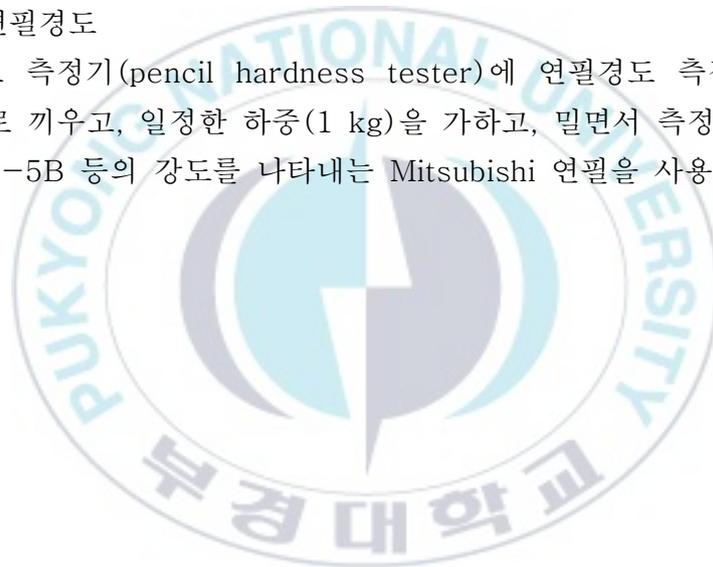
습도 $50 \pm 2\%$ R.H.조건하에서 평균속도 5 mm/min로 인장시키면서 인장강도 및 연신율을 평가하였다.

(5) 점탄성

Dynamic mechanical analysis를 사용하여 경화 도막의 점탄성적인 특성을 측정하였다. 시편의 크기는 길이 30 mm, 너비 5 mm, 두께 0.2 mm로 제작하였으며, tensile mode로 frequency는 1 Hz, strain 0.15%로 고정하고, $-50 \sim 70$ °C의 온도범위에서 3 °C/min로 승온하면서 측정하였다.

(6) 연필경도

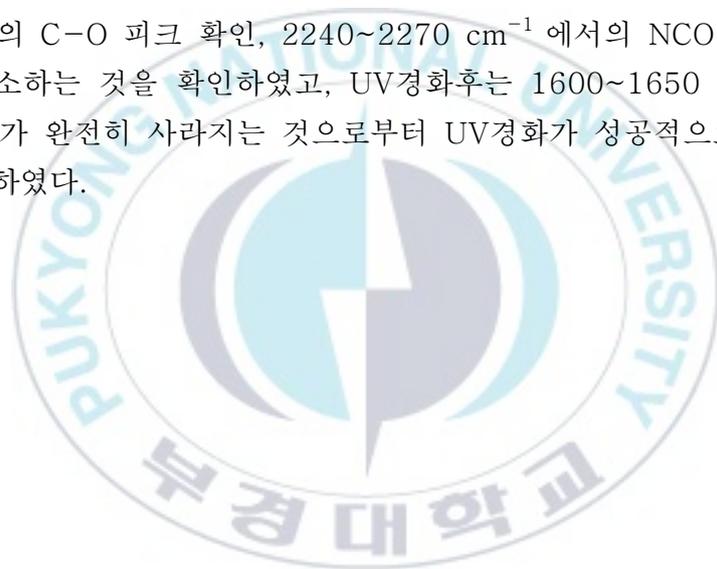
연필경도 측정기(pencil hardness tester)에 연필경도 측정용 연필을 45° 각도로 끼우고, 일정한 하중(1 kg)을 가하고, 밀면서 측정하였다. H-9H, HB, B-5B 등의 강도를 나타내는 Mitsubishi 연필을 사용하였다.



3. 결과 및 고찰

1) 구조분석 및 UV경화

수분산 자외선경화형 PUA의 우레탄결합의 생성 및 합성여부를 확인하기 위하여 WPU-L5-P의 FT-IR 스펙트럼을 Figure 3.3에 나타내었다. Figure 3.3. (a)는 UV경화 후, (b)는 반응종료 후, (c)는 반응 3시간 후, (d)는 반응 1시간 후의 스펙트럼을 나타낸 것으로, 반응이 진행됨에 따라서 $3340\sim3400\text{ cm}^{-1}$ 에서의 NH bending과 $1720\sim1770\text{ cm}^{-1}$ 에서의 C=O를 나타냄으로서 폴리우레탄이 형성되었음을 알 수 있었고, 반응종료후에 $1600\sim1650\text{ cm}^{-1}$ 에서의 C=C 피크, $1200\sim1250\text{ cm}^{-1}$ 에서의 C-O 피크 확인, $2240\sim2270\text{ cm}^{-1}$ 에서의 NCO stretching 피크가 감소하는 것을 확인하였고, UV경화후는 $1600\sim1650\text{ cm}^{-1}$ 에서의 C=C 피크가 완전히 사라지는 것으로부터 UV경화가 성공적으로 이루어진 것을 확인하였다.



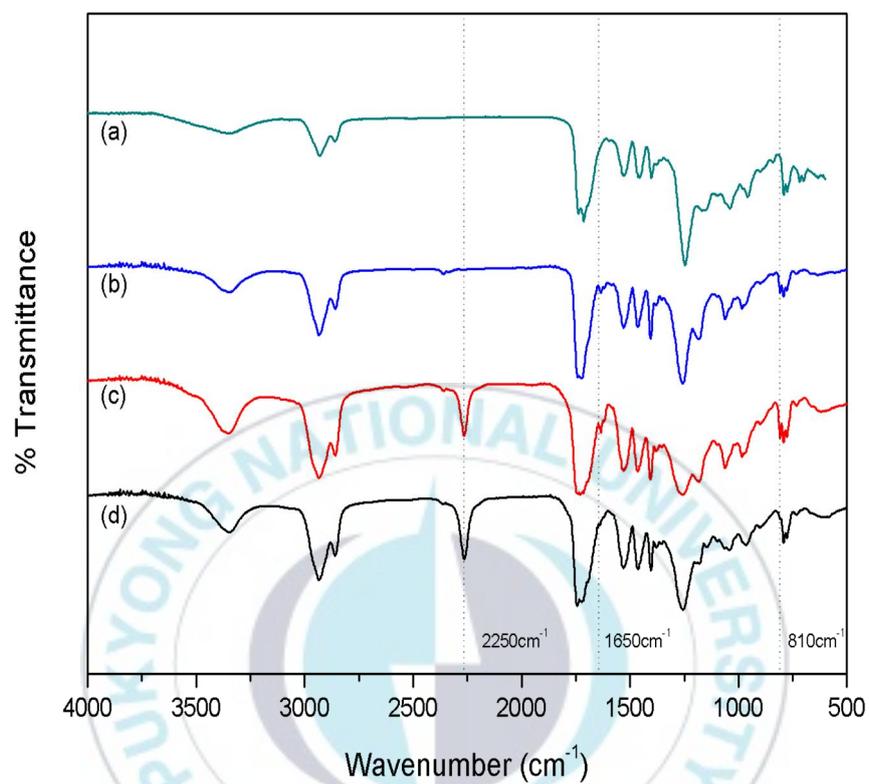


Figure 3.3. FT-IR spectra of acryl-terminated waterborne polyurethanes during reaction and after UV curing, WPU-L5-P: (a) 1 hour reaction, (b) 3 hours reaction, (c) WPU, (d) after UV curing.

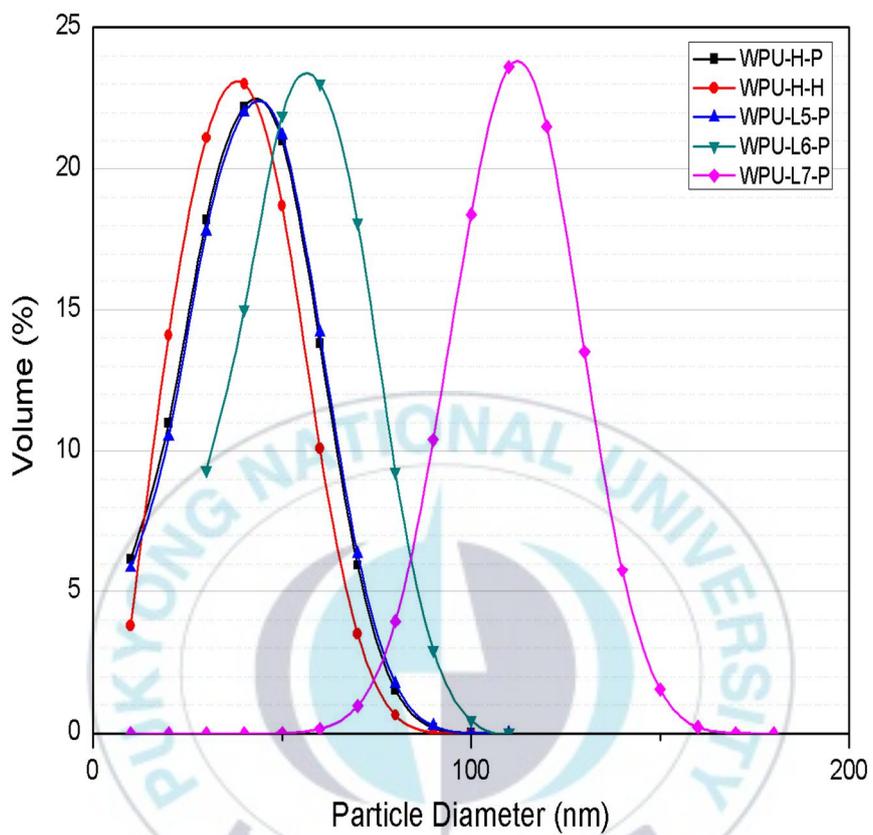


Figure 3.4. Particle size distributions of acryl-terminated waterborne polyurethanes.

2) 입자크기와 점도

Figure 3.4는 기존(H_{12} MDI)과 IAAE의 함량(90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70)을 변화시켜가면서 얻어진 수분산 자외선경화형 PUA용액의 입자분석을 나타낸 결과이다. 기존(H_{12} MDI)은 54~55 nm의 평균입자크기를 보였으며, IAAE의 몰비(50/50)까지는 기존과 유사한 54~55 nm의 평균입자크기를 나타내었다. 그러나, IAAE의 함량이 50% 이상인 몰비 (40/60, 30/70)에서는 각각 60 nm와 120 nm으로 평균입자크기가 증가하였다. 그 이유는 IAAE의 부분가교구조에 기인한다고 판단된다. 비교용으로 기존(H_{12} MDI)타입에 PETA대신에 2-HEA를 Capping시킨 타입(WPU-H-H)도 기존과 유사한 54~55 nm의 평균입자크기를 나타내었다.

IAAE가 도입되지 않은 WPU-H-P 및 WPU-H-H의 Gardner 점도는 E로 가장 낮았고, IAAE의 함량이 증가할수록, 점도가 조금씩 증가하는 경향을 보였다. Table 3.3에 제조된 WPUAs의 기본 물성(점도, PH, Appearance)값을 나타내었다.

3) 부착성과 연필경도

Table 3.4는 IAAE 몰비 증가에 따라서 다르게 합성된 수분산 자외선경화형 폴리우레탄 아크릴레이트를 기재인 유리기판위에 도포하여 도막을 형성한 후, 코팅도막의 부착성 및 연필경도를 측정된 결과이다. 코팅도막의 연필경도는 IAAE 몰비가 증가함에 따라서 H에서 3H까지 증가하였다. 이는 IAAE의 화학구조상 C=C 불포화 2중결합을 다수 함유하고 있기 때문에 가교도가 증가함으로서 연필경도가 올라갔다고 판단된다. 또한 코팅도막의 부착성은 IAAE 몰비가 50/50(mol%)까지는 5B로 우수한 결과를 보였으나, 그 이상의 몰비(40/60, 30/70)에서는 4B로 부착성이 조금 떨어지는 결과를 보였다. 이는 IAAE의 몰비가 50 mol% 이상 도입한 경우에는 가교 밀도가 과도하게 증가함으로서 부착성이 떨어진다고 판단된다.

4) 인장강도

Figure 3.5는 IAAE의 함량이 경화도막의 인장강도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. Figure 3.5에서 볼 수 있듯이 IAAE의 함량이 증가함에 따라서 인장강도가 증가하고 연신율은 감소하는 결과를 보였다. 그러나, 2-HEA로 capping 된 WPU-H-H는 관능기가 작기 때문에 가교밀도형성이 적어서 연질도막을 형성함으로써, 인장강도는 감소하고 연신율은 증가하는 결과를 보였다

5) 점탄성

Figure 3.6은 IAAE의 함량별 점탄성에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 점탄성적 성질은 인장 또는 전단 등의 외력을 가했을 때 대응하여 발생하는 물질의 변형을 온도에 따라 측정하는 것으로 동적 저장탄성률(storage modulus, E' 또는 G'), 손실탄성률(loss modulus, E'' 또는 G'')과 mechanical damping ($\tan \delta = E''/E'$ 또는 G''/G') 등을 구할 수 있고, T_g 를 확인할 수 있다.

Figure 3.6는 $\tan \delta$ 값을 나타낸 것으로, T_g 는 IAAE의 함량이 증가하면서 0 °C 에서 22 °C까지 증가하는데 이는 가교밀도의 증가와 관련된다고 판단된다.

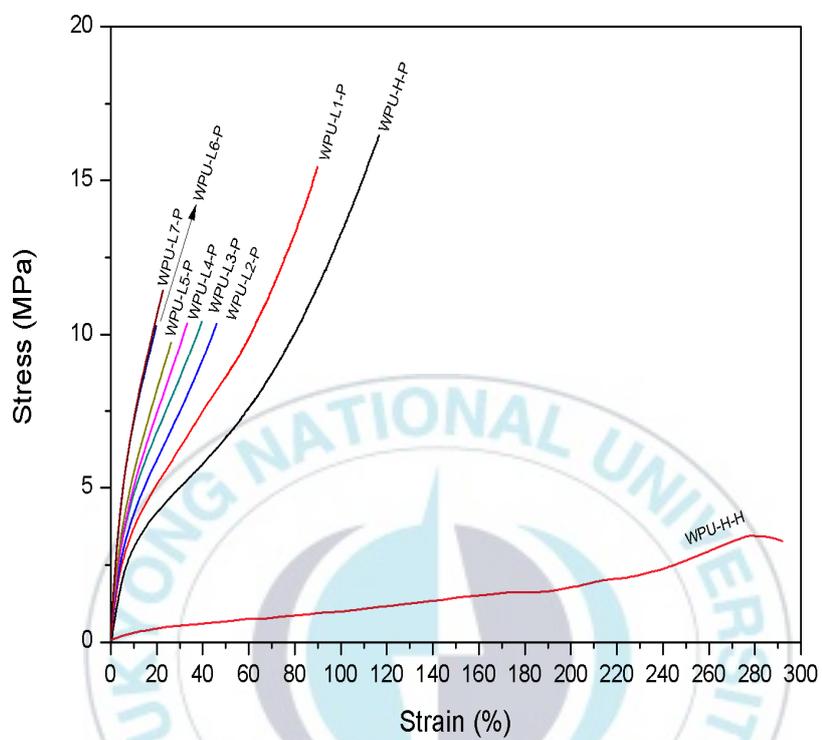


Figure 3.5. Mechanical properties of UV-cured WPU films with different isocyanate ratios.

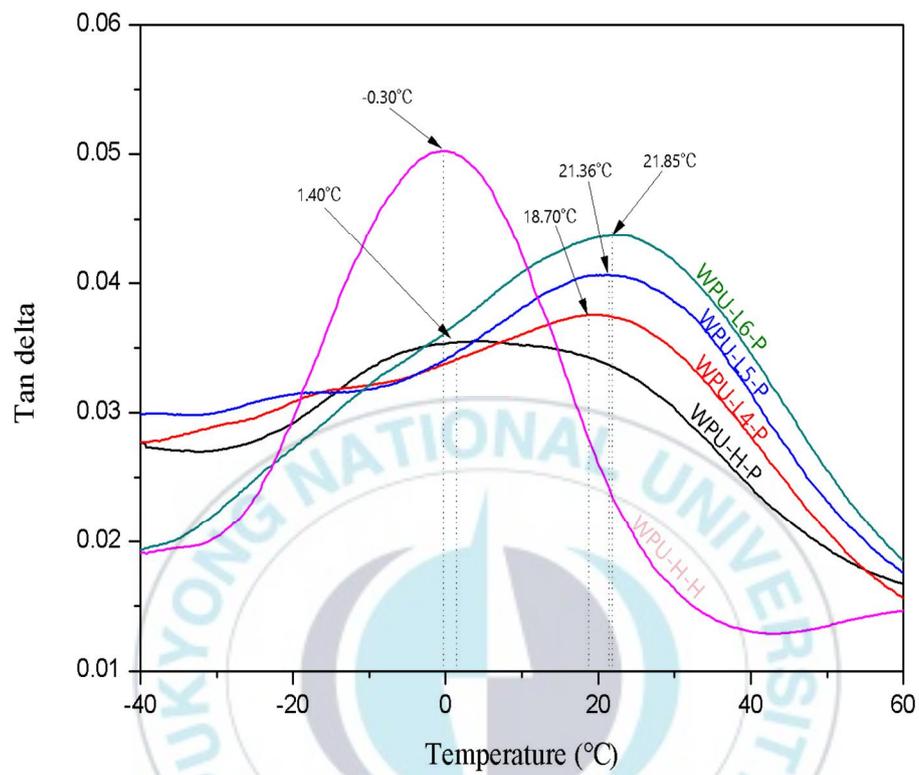


Figure 3.6. Tan delta of UV-cured WPU films with different isocyanate ratios.

Table 3.4. Adhesion and pencil hardness of acryl-terminated waterborne polyurethane films

Sample designation	H ₁₂ MDI/IAAE	Capping monomer	Pencil hardness	Adhesion*	Particle size (nm)
WPU-H-P	100/0	PETA	H	≥95	55
WPU-H-H	100/0	2-HEA	HB	≥95	55
WPU-L1-P	90/10	PETA	H	≥95	54
WPU-L2-P	80/20	PETA	H	≥95	55
WPU-L3-P	70/30	PETA	2H	≥95	54
WPU-L4-P	60/40	PETA	2H	≥95	54
WPU-L5-P	50/50	PETA	3H	≥95	54
WPU-L6-P	40/60	PETA	3H	≥85	60
WPU-L7-P	30/70	PETA	3H	≥65	120

* Indicating the number of remaining eyes after detachment of tape from coatings.

4. 결론

H₁₂MDI, IAAE, polycarbonate diol, dimethylol butanoic acid 원료를 이용하여 이소시아네이트 프리폴리머를 합성한 후 잔여 이소시아네이트기를 아크릴 단량체인 pentaerythritol triacrylate, 2-hydroxy acrylate로 capping시킨 다음 triethylamine으로 중화후 수분산시켜 수분산 자외선경화형 PUA를 합성하였다. IAAE 몰비에 따른 평균 입자분석 및 부착성, 연필경도 등의 코팅도막의 물성을 분석, 측정하고 다음과 같은 결과를 얻었다. H₁₂MDI와 IAAE 몰비에 따른 수분산 자외선경화형 PUA가 성공적으로 합성되었다. IAAE의 몰비가 증가함에 따라서 수분산 자외선경화형 PUA의 평균입자크기는 54 nm에서 120 nm로 증가하였으며, IAAE의 몰비가 50/50(mol%)까지는 54-55 nm로 기존과 동일하였으나, IAAE의 함량이 30/70에서 최대값인 120 nm를 나타내었다. 코팅액을 광개시제인 HP-8을 도입하여 유리기판 위에 코팅하여 얻어진 도막들의 연필경도는 IAAE의 몰비가 증가함에 따라서 H에서 3H로 증가하는 경향을 보였다. IAAE의 몰비가 증가함에 따라서 인장강도가 증가하고 연신율은 감소하는 결과를 보였다. 그러나, 2-HEA 로 capping된 WPU-H-H는 가교밀도가 너무 낮아서 상대적으로 인장강도는 감소하고, 연신율은 증가하는 결과를 나타내었다. 점탄성적 특성은 IAAE의 함량이 증가함에 따라서 storage modulus 값이 증가하였고, T_g가 0 °C에서 22 °C까지 증가하는 것을 확인하였다. 이상의 결과에서 알 수 있듯이 IAAE와 H₁₂MDI의 몰%는 50/50에서 최적의 특성을 나타내는 것을 확인하였다.

제IV장

PVC 표면코팅용 수분산 폴리우레탄의 합성과 물성

Chapter IV

Synthesis and Properties of Waterborne
Polyurethane Dispersion for Surface Coatings on
Poly (vinyl chloride)



제IV장

PVC 표면코팅용 수분산 폴리우레탄의 합성과 물성

1. 서론

폴리우레탄은 화학적으로 활성수소(-OH)를 가지고 있는 폴리올과 이소시아네이트기(-NCO)를 가지고 있는 다이이소시아네이트의 부가반응에 의하여 형성된 우레탄결합을 가진 고분자화합물이다[80,81]. 폴리우레탄은 중합시 사용되는 다이이소시아네이트 및 폴리올의 종류와 합성 방법에 따라 다양한 구조 및 특성을 나타내기 때문에 섬유, 폼, 엘라스토머, 코팅, 접착제 및 도료와 같은 다양한 형태로 널리 사용되고 있다[82-84]. 수계 폴리우레탄(PUDs)은 환경문제로 인해 코팅기술에서 가장 중요한 소재중 하나로 간주된다[85,86]. 소수성 폴리우레탄을 물에 분산시키기 위해서는 유화제를 통해 높은 전단력으로 강제 유화시키거나, 폴리머 자체에 친수성 세그먼트를 도입하는 방법이 도입되고 있으며 최근에는 외부유화제를 이용하는 강제 유화는 입자의 안정성 및 이차 오염의 문제가 있어 거의 사용하지 않고, 고분자 사슬 내에 친수성(이온성 및 비이온성) 그룹을 PU 사슬에 도입하여 주로 사용한다[87-92]. 이러한 친수성 이온기를 도입하여 제조된 PUDs는 주사슬의 화학 구조에 따라 탄성 및 기계적강도, 내구성 및 내마모성이 우수하다[93, 94]. 수분산 폴리우레탄의 물성은 도입되는 이소시아네이트 및 폴리올의 종류에 의해 다양하게 범위를 조절할 수 있으며 점도특성과 유동특성에 크게 영향을 받지 않으면서 분자량을 넓은 범위로 변화시킬 수 있는 장점이 있다. 비이온성 수분산 폴리우레탄의 경우 입자 안정성은 좋으나 기계적 성질, 필름형성능력 및 접착성 등과 같은 특성이 이온성작용기를 지닌 수분산 폴리우레탄 보다 좋지 못하므로 이온성작용기를 지닌 수분산 폴리우레탄이 주로 이용되고 있다. 친수성이온기가 도입된 폴리우레탄은 입자크기가 100 nm 이하의 크기로 분산되며 이들 입자는 정전기적 반발력에 의해 안정화된다[95,96]. 이온성 수분산 폴리우레탄은 독성과 인화성이 없으며, 분자 사슬에 이온기와 극성기를 동시에 가지고 있으므로 수소결합에 의해 다양한 소재의 표면에 접착력이 우수하고 분자간의 쿨롱

인력과 수소결합력이 작용하므로 우수한 기계적 물성을 나타낸다. 폴리염화비닐(PVC)은 기계적 물성, 우수한 성형 가공성, 저렴한 가격과 내열성 및 내화성의 장점으로 인해 자동차 내장재 소재로 널리 사용되고 있다. 모든 소재는 미관과 보호의 목적으로 코팅 처리하는데 PVC, PU계 소재를 자동차 내장재에 사용하기 위해서도 표면 코팅처리가 필요하다. 본 연구에서는 PVC의 친환경 표면코팅제를 개발하기 위해 폴리올(폴리에스테르 폴리올, 폴리카프로락톤 폴리올, 폴리에테르 폴리올, 폴리카보네이트 폴리올), 친수성 화합물(디메틸 부탄산, DMBA) 및 반응성 실리콘을 조합하여 다양한 WPUDs를 합성했다. 합성된 WPUDs는 FT-IR, 입자크기, 접촉각, 표면에너지, 인장강도, 연신율을 측정하여 분석하였다. 결과는 폴리올중에서 폴리카보네이트 폴리올을 함유한 WPUD가 비교적 높은 인장강도를 갖는다는 것을 확인하였다. 또한 DMBA 함량이 증가함에 따라 입자크기가 감소하는 반면 인장강도는 증가하는 것을 확인하였다. WPUDs의 표면에너지와 접촉각은 소수성 반응성 실리콘의 함량에 크게 영향을 받았다. WPUDs의 PVC에 대한 최적 특성은 그들의 조성인 폴리올, 친수성 화합물 및 반응성 실리콘 및 함량을 제어함으로써 얻어졌다.

2. 실험

1) 시약 및 기기

(1) 시약 및 재료

본 연구에서 사용한 polyol은 polycarbonate diol(PCDL-6002, Mw: 2000 Asahi Kasei, Japan)을 사용하였으며, polyester polyol(SS-206, Mw: 2000, Songwon Industrial, Korea)을 사용하였으며, caprolactone polyol(Capa-2200, Mw: 2000, Perstop), polyether polyol(Poly THF 2000 S, BASF)을 사용하였으며, 반응성 실리콘은 (FM-DA11, Mw: 1000, Chisso corporation, Japan)을 사용하였으며, 사슬연장제는 bis-(p-amino cyclohexyl)methane(PACM, Evonic)을 사용하였다. 이소시아네이트는 isophorone diisocyanate (IPDI, Vencorex)을 사용하였으며, 친수성 이온기를 도입하기 위하여 dimethylolbutanoic acid (DMBA, Sigma aldrich)을 사용하였다. 중화제로는 triethylamine (TEA)을 사용하였고, 소포제로는 Tego Foamex 825(Evonic)을 사용하였으며, 촉매로는 DBTDL을 사용하였다. polyol은 100 °C에서 12시간 동안 전처리하여 사용하였다. bis-(p-amino cyclohexyl)methane(PACM, Evonic)는 전처리 없이 그대로 사용하였다.

(2) 기기

- ① FT-IR: Frontier (Perkin Elmer).
- ② Viscometer: Gardener Bubble Viscometer.
- ③ Tensile strength tester: VFD-M.
- ④ DMA: DMA 8000.
- ⑤ Laser particle size analyzer.



2) 수분산 폴리우레탄의 합성

Table 4.1은 사용된 원료물질들의 화학구조식이며, Table 4.2는 합성에 적용된 원료물질 배합비를 나타낸 것이고, Scheme 4.1은 waterborne polyurethane dispersion(WPUDs)의 합성 과정을 도식화한 것이다. 4구 플라스크에 교반기, 콘덴서, 냉각기, 온도계 센서, 질소 주입기를 연결하여 Polyol, Reactive silicone, DMBA, IPDI를 반응 몰비로 투입한 후 80 °C로 승온하여 1차반응을 진행하였다. 촉매인 DBTDL을 50 ppm 투입하면 발열반응이 수반되므로 온도 조절에 주의가 요구된다. FT-IR 측정을 통해 이소시아네이트 특정 피크의 투과율이 이론값(3시간 반응)에 도달되면 반응을 종료하고 이소시아네이트 프리폴리머를 제조하였다. 프리폴리머를 중화시키기 위해서 온도를 50 °C로 낮추고, 중화제인 TEA를 투입 30분 동안 DMBA의 COOH 그룹을 중화시켰다. 이 후 온도를 40 °C 이하로 낮추고 초순수를 서서히 투입하면서 고속 수분산공정을 진행하고 분산이 완료되면 사슬연장제인 bis-(p-amino cyclohexyl)methane (PACM, Evonic)/물 혼합액을 투입한 후 1시간 동안 유지 반응후, 고형분 30%인 WPUDs를 제조하였다. 부직포가 접착된 PVC시트에 적용할 코팅제를 제조하기 위해서는 실리콘 및 비실리콘계 첨가제를 도입함으로써, 코팅제의 안정성 및 표면특성, 작업성과 같은 물성을 제어한다. 특히 광택은 PVC필름 고유의 특성상 광택이 높게 나타나기 때문에 수지단독으로는 조절하기가 어렵고, 소광제를 사용하든지, 아니면 matt PUD를 사용해서 광택을 조정한다. 또한 용매로 초순수를 사용하기 때문에 수지의 제조안정성 및 보관시 거품 발생의 문제점이 발생할 수 있다. 따라서, 합성된 각각의 WPUDs의 기본 물성평가(구조분석, 입자크기, 인장 강도 등.)하였으며, 추가로 각각의 WPUDs에 수지 고유의 물성에 영향을 미치지 않는 범위내에서 소량의 첨가제(분산제, 레벨링제, 소포제, 표면슬립제 등)를 혼합하여 코팅액을 제조하였다. WPUDs(30 wt%), matt PUD(30 wt%), 초순수(30~40 wt%), 분산제(BYK 190, 0.1~1.0 wt%), 레벨링제(TEGO 482, 0.2~2.0 wt%), 소포제(TEGO F-825, 0.2~1.5 wt%), Silicone agent(TEGO G-410, 0.2~2.0 wt%)등의 최적의 첨가제 함량을 결정하여 코팅액을 제조하였다. 부직포(fabric layer)가 접착된

PVC 시트를 기재로 사용하였으며, barcotor를 사용하여 50 μm 의 두께로 코팅 후 건조기에서 100 $^{\circ}\text{C}$, 1분 동안 열 건조한 후, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 숙성후 물성 평가하였다.



Table 4.1. Structure and molecular weight of raw materials

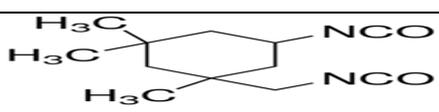
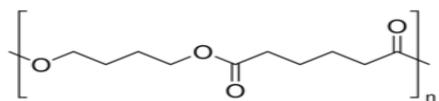
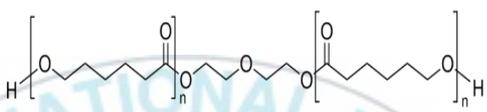
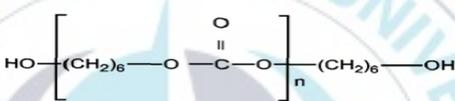
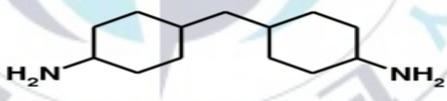
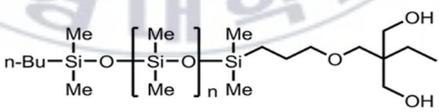
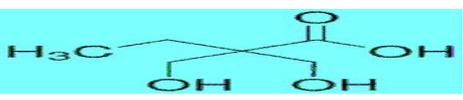
Raw material	Structure	Molecular weight
Isophorone diisocyanate (IPDI)		222.28
Polyester diol (SS-206)		2000
Caprolactone diol (Capa-2200)		2000
Polycarbonate diol (PCDL-6002)		2000
Polyether diol (THF 2000 S)		2000
Bis-(p-amino cyclohexyl)methane (PACM)		210.36
Reactive silicone diol (FM DA 11)		1000
Dimethylolbutanoic acid (DMBA)		148.16

Table 4.2. Formulations for synthesis of WPUDs

Sample code	Composition of prepolymer (molar ratio)						DI (wt%)
	IPDI	Polyol	Reactive Silicone	DMBA	PACM	TEA	
WPUD-PCDL-D6*	1.0000	0.3825	–	0.4419	0.1756	0.4419	70
WPUD-CAPA-D6	1.0000	0.3825	–	0.4419	0.1756	0.4419	70
WPUD-PTHF-D6	1.0000	0.3825	–	0.4419	0.1756	0.4419	70
WPUD-PES-D6	1.0000	0.3825	–	0.4419	0.1756	0.4419	70
WPUD-PCDL-D9	1.0000	0.2919	–	0.5598	0.1483	0.5598	70
WPUD-PCDL-D12	1.0000	0.2255	–	0.6461	0.1284	0.6461	70
WPUD-PCDL-RS1*	1.0000	0.3747	0.0109	0.4397	0.1747	0.4397	70
WPUD-PCDL-RS5	1.0000	0.3440	0.0533	0.4313	0.1714	0.4313	70
WPUD-PCDL-RS10	1.0000	0.3074	0.1040	0.4212	0.1674	0.4212	70

* x and y in WPUD-PCDL-Dx and RSy indicate DMBA' s wt% and RS' s wt%, respectively.

3) 수분산 폴리우레탄의 분석방법

(1) 구조분석

FT-IR(Frontier, Perkin Elmer)을 이용하여 Table 4.2에 나타낸 조성으로 합성된 고휘분 30%의 WPUDs의 관능기 구조분석을 진행하였다. 구조분석을 통해 prepolymer내의 미 반응 이소시아네이트기의 반응 진행여부를 확인하였다.

(2) 입자크기 분석과 점도

폴리올별, 친수성 이온그룹함량별, 반응성 실리콘(RS)함량별 WPUDs의 입자크기를 light scattering을 이용한 입자 분석기(Laser particle size analyzer, LS13320, Ensol instruments)를 사용하여 측정하였다.

각각의 배합 조성비로 제조된 WPUDs의 점도를 점도 측정기(Gardener Bubble Viscometer, BYK Gardener)를 이용하여 표준 온도(25 °C)에서 측정하였다.

(3) 접촉각과 표면에너지

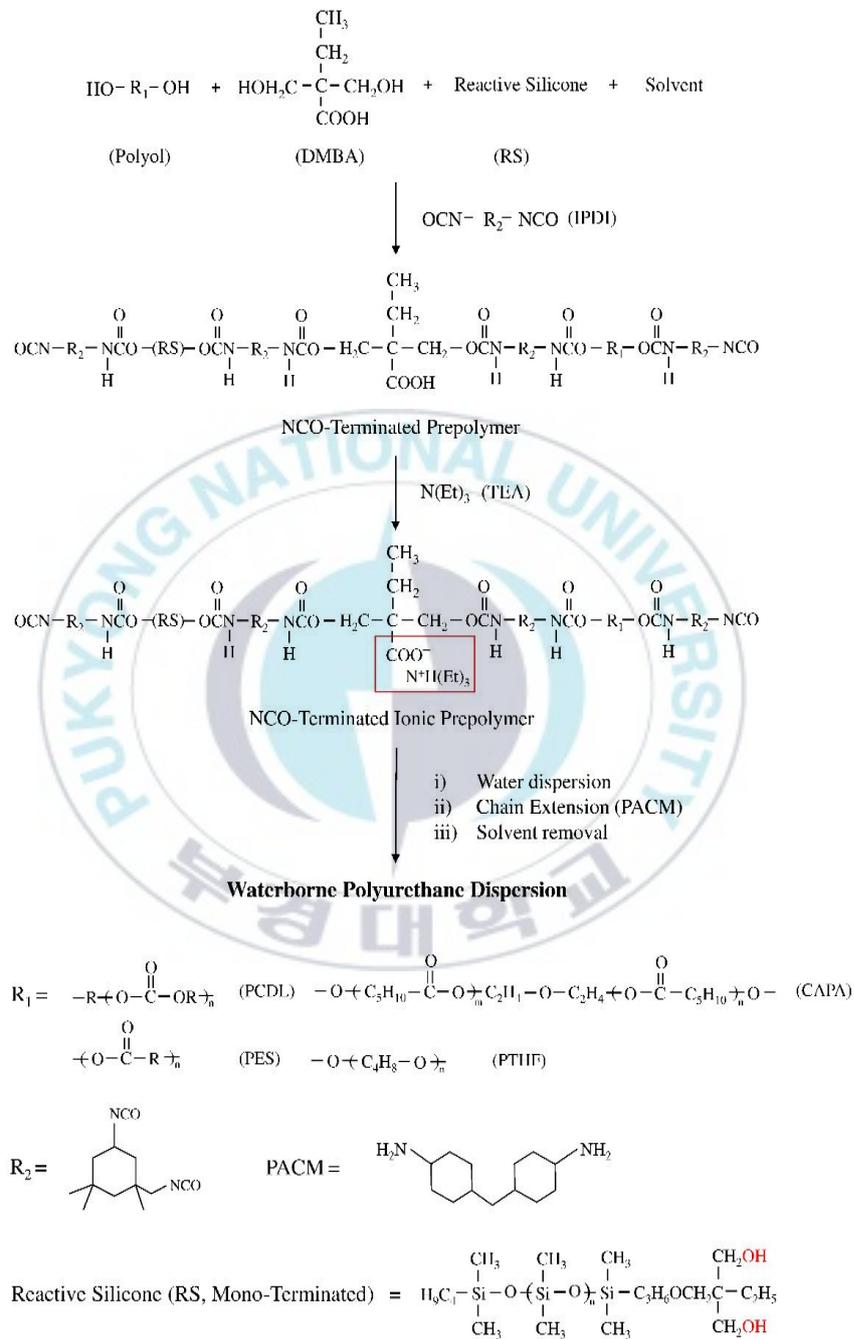
접촉각 측정기(Contact angle & surface tension analyzer, Phoenix-MT, SEO)을 사용하여 상온에서 증류수를 5 ul 형성 후 Head down 하여 필름에 dropping 방법(drop 후 5초)으로 필름의 물에 대한 접촉각 및 표면에너지를 측정하였다.

(4) 점탄성과 인장강도

DMA(dynamic mechanical analysis, DMA8000)를 사용하여 건조도막의 점탄성적인 특성을 측정하였다. 시편의 크기는 길이 30 mm, 너비 5 mm, 두께 0.2 mm로 제작하였으며, tensile mode로 frequency는 1 Hz, strain 0.15%로 고정하고, -50~70 °C의 온도범위에서 3 °C/min로 승온하면서 측정하였다. 건조도막의 인장강도측정은 universal tensile strength tester(VFD-M, DST)을 사용하여 경화도막의 인장거동을 평가하였다. 시편의 크기는 길이 50 mm, 너비 5 mm, 두께 0.2 mm로

제작하였으며, 온도 25 ± 1 °C, 상대습도 $50 \pm 2\%$ 조건하에서 평균속도 5 mm/min로 인장시키면서 인장강도 및 신장율을 비교 평가하였다.





Scheme 4.1. Synthetic process of waterborne polyurethane dispersions.

(5) 부착성

ASTM D 3359에 근거하여 경화된 코팅층에 cutter로 바둑판 모양의 홈을 낸 후 그 위에 3M 테이프를 잘 밀착시켜 일정한 힘으로 수회 떼어내어 코팅층과 기재와의 부착성을 평가하였다. 코팅된 기재표면에 1 mm 간격으로 11×11로 십자형으로 칼집을 내어 100개의 정방향을 만들고 그 위에 테이프를 부착한 후 평가하였다. 이 때 남은 눈수의 개수가 100개면 5B, 95개 이상은 4B, 85개 이상은 3B, 65개 이상은 2B, 35개 이상은 1B, 그 이하는 0B로 나타내었다.

(6) 첨가제 배합 물성

WPUDs 고유의 물성에 영향을 미치지 않는 범위내에서 각각의 WPUDs(30 wt%), matt PUD(30 wt%), 초순수(30~40 wt%), 분산제(BYK 190, 0.1~1.0 wt%), 레벨링제(TEGO 482, 0.2~2.0 wt%), 소포제(TEGO F-825, 0.2~1.5 wt%), Silicone agent(TEGO G-410, 0.2~2.0 wt%) 등의 최적의 첨가제 함량을 결정하여 코팅액을 제조하고, 부직포(fabric layer)가 접착된 PVC 시트 원단에 barcotor를 사용하여 50 μ m의 두께로 코팅 후 건조기에서 100℃, 1분 동안 열 건조한 후, 80℃에서 24시간 숙성후 물성(자동차 내부규격: MS-210, 300, 652)을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

1) 구조분석

WPUDs의 우레탄결합의 생성 및 합성여부를 확인하기 위하여 WPUD-PCDL-RS5의 FT-IR 스펙트럼을 Figure 4.1에 나타내었다. Figure 4.1(a)는 반응 1시간후, (b)는 반응 3시간후, (c)는 반응 종료후의 스펙트럼을 나타낸 것이다. Figure 4.2는 모든 WPUDs의 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 반응이 진행됨에 따라서 $3340\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 에서의 NH bending과 $1720\sim 1770\text{ cm}^{-1}$ 에서의 C=O, $1000\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 에서의 Si-O-Si bending, $2240\sim 2270\text{ cm}^{-1}$ 에서의 NCO stretch 피크가 감소하는 것을 확인함으로써 WPUDs가 성공적으로 합성된 것을 확인하였다.



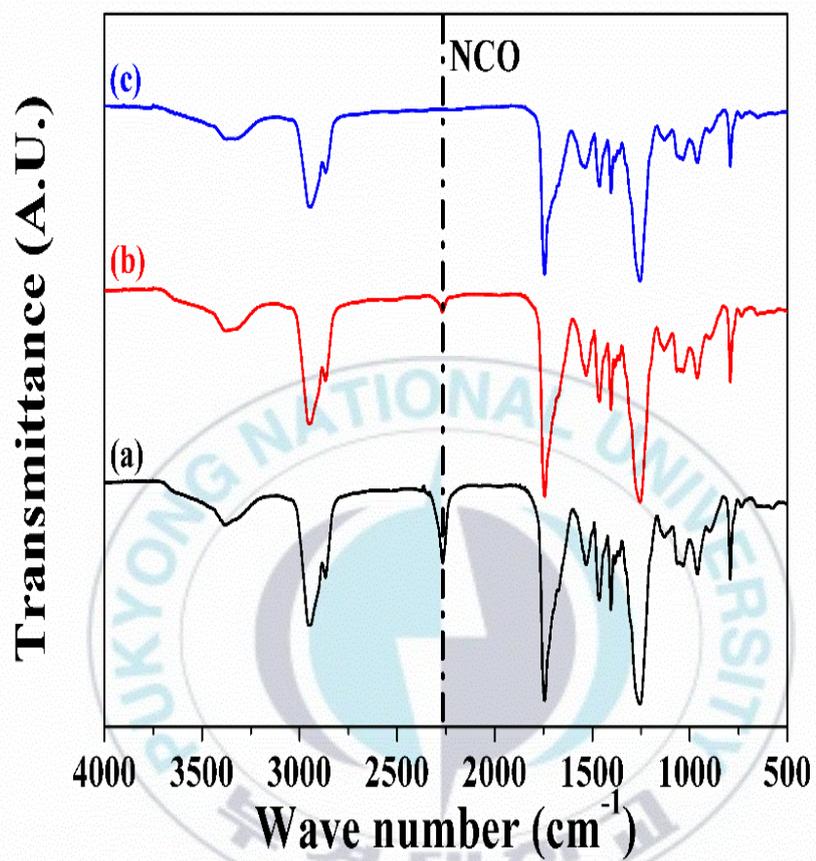


Figure 4.1. FT-IR spectra of WPUD-PCDL-RS5 during reaction: (a) 1 hour reaction, (b) 3 hours reaction, (c) end reaction.

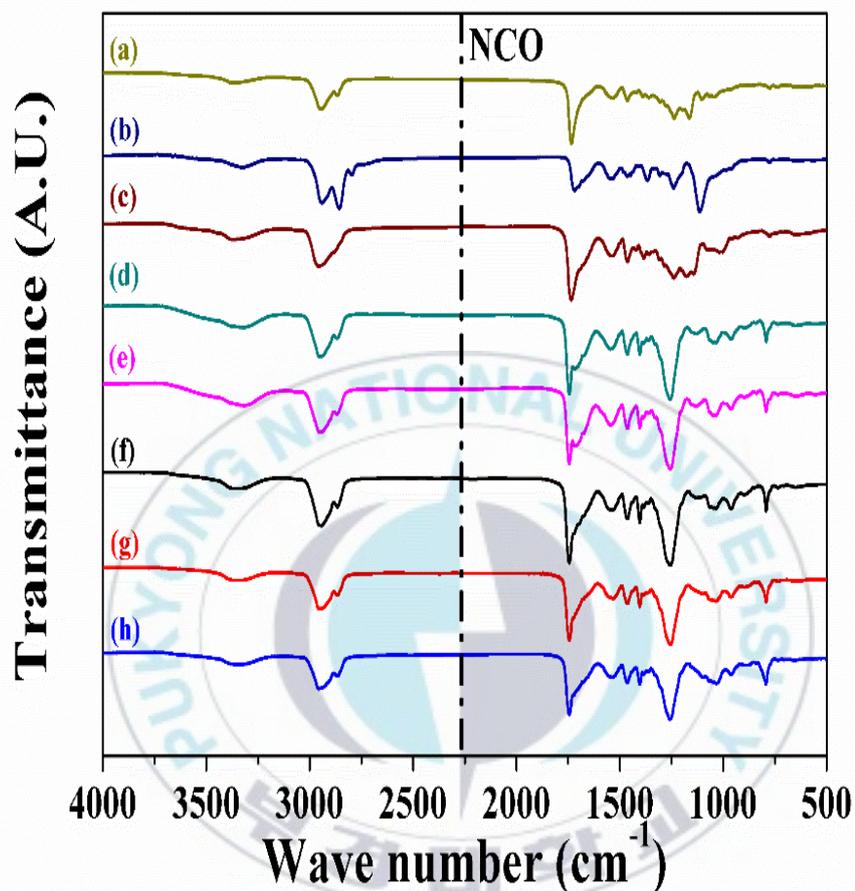


Figure 4.2. FT-IR spectra of all WPUDs at end reaction:
 (a) WPUD-CAPA-D6, (b) WPUD-PTHF-D6, (c) WPUD-PES-D6, (d) WPUD-PCDL-D9, (e) WPUD-PCDL-D12, (f) WPUD-PCDL-RS1, (g) WPUD-PCDL-RS5, (h) WPUD-PCDL-RS10.

2) 입자크기와 점도

Figure 4.3은 폴리올별, DMBA함량별, 반응성 실리콘 함량별 WPUDs의 입자크기를 나타내었다. 폴리올별 입자크기는 70~71 nm로 차이가 없었으며, DMBA함량이 증가할수록 계면에서 물과 접하는 면적을 크게 하려는 경향 때문에 입자크기가 적어지지만 일정 함량 이상부터는 거의 차이가 없었다. 반응성 실리콘(RS)의 함량이 증가할수록 입자크기는 증가하였다. 이는 반응성 실리콘의 소수성이 매우 크기 때문에 반응성 실리콘(RS)의 함량이 증가할수록 계면에서 물과 접하는 친수성 면적을 적게 하려는 경향이 존재하여 입자크기가 커지는 것으로 여겨진다.

폴리올별 WPUDs 및 반응성 실리콘 함량별 WPUDs의 Gardner 점도는 C~D 및 A~B로 유사하였으며, 친수성 그룹인 DMBA의 함량이 증가할수록, 친수기가 증가하고 수소결합이 증가함으로써, 점도가 조금씩 증가하는 경향을 보였다. Table 4.3에 제조된 WPUDs의 기본 물성(부착성, 점도, PH, Appearance)값을 나타내었다.

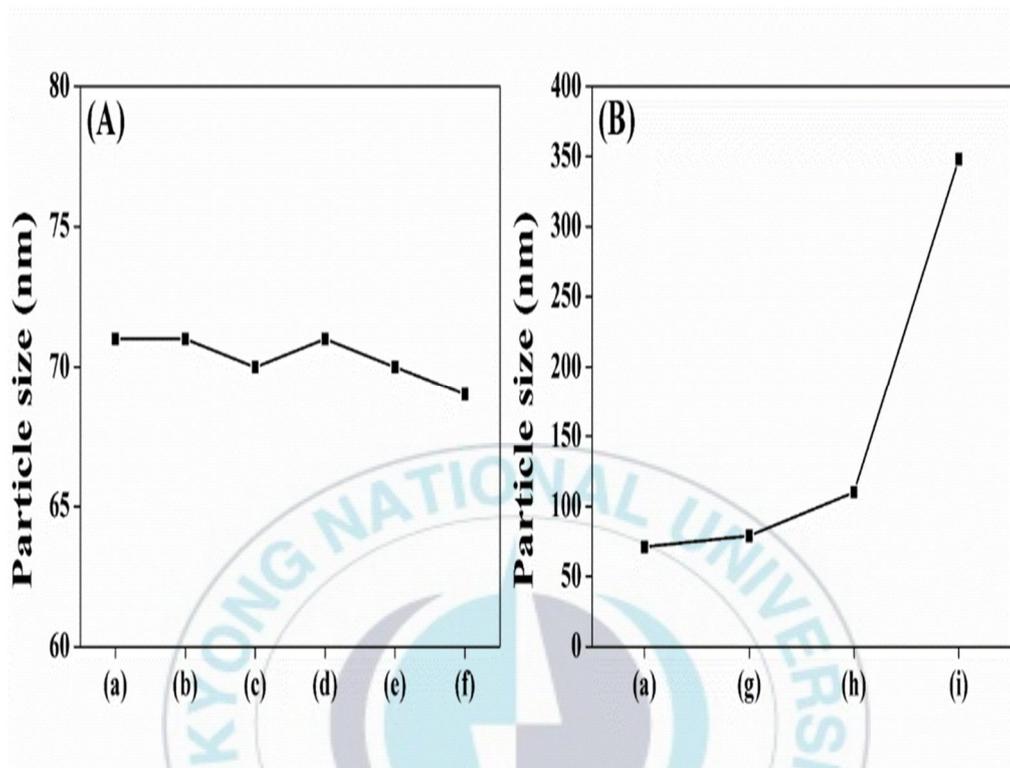


Figure 4.3. Particle sizes of (A) WPUDs with different polyols and DMBA contents and (B) WPUDs with different RS contents: (a) WPUD-PCDL-D6, (b) WPUD-CAPA-D6, (c) WPUD-PTHF-D6, (d) WPUD-PES-D6, (e) WPUD-PCDL-D9, (f) WPUD-PCDL-D12, (g) WPUD-PCDL-RS1, (h) WPUD-PCDL-RS5, (i) WPUD-PCDL-RS10.

3) 접촉각 과 표면에너지

Figure 4.4는 DMBA 함량별, 반응성 실리콘의 함량별 WPUDs 필름 표면에 물을 떨어뜨리고 5초가 경과한 후의 접촉각 사진을 나타내었다. DMBA 함량이 증가함에 따라서 친수성이 증가하여 표면에너지가 미세하게 증가하였고, 반응성 실리콘(RS)의 함량이 증가할수록 접촉각은 증가하고, 표면에너지는 감소하고 있어서 소수성이 커짐을 알 수 있었다.



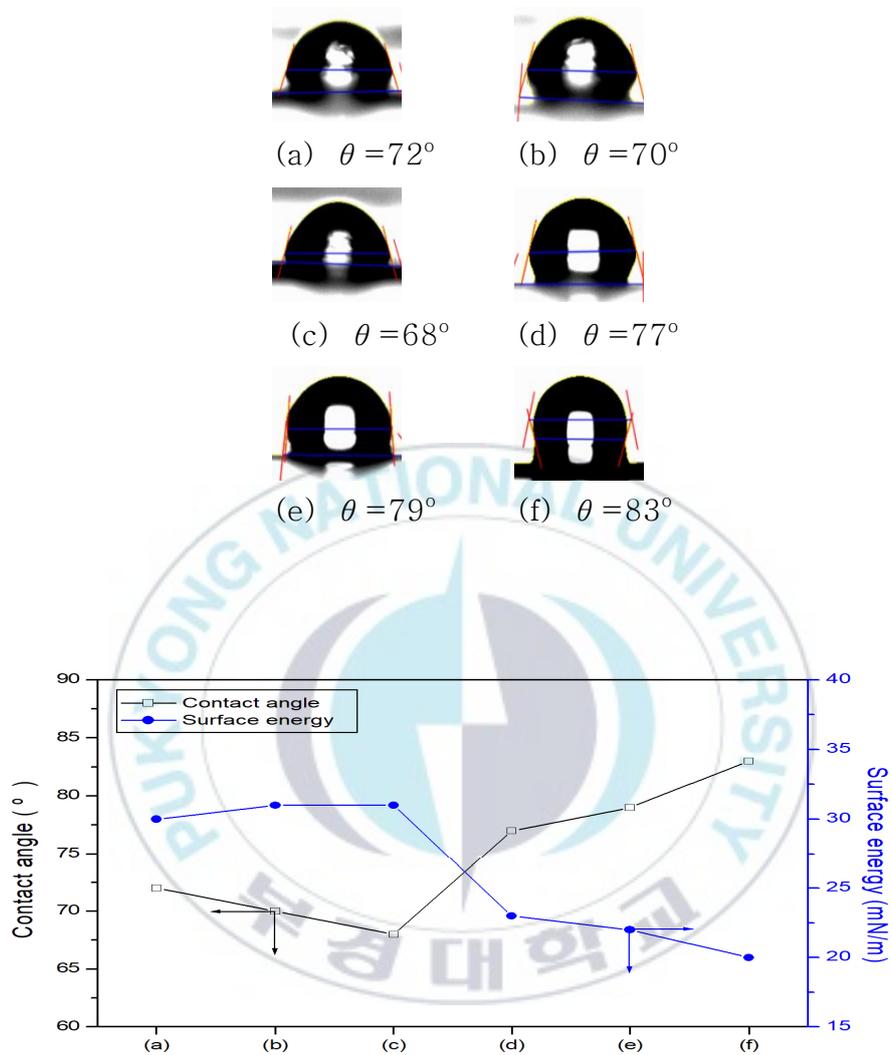


Figure 4.4. Contact angle and surface energy of WPUD films: (a) WPUD-PCDL-D6, (b) WPUD-PCDL-D9, (c) WPUD-PCDL-D12, (d) WPUD-PCDL-RS1, (e) WPUD-PCDL-RS5, (f) WPUD-PCDL-RS1.

4) 점탄성과 인장강도

Figure 4.5는 모든 WPUDs 경화도막의 인장강도 및 연신율을 나타내었다. Figure 4.5에서 볼 수 있듯이 폴리카보네이트 폴리올을 함유한 WPUD가 비교적 높은 인장강도를 보였다. 이는 카보네이트기의 구조적 요인으로 분자 사슬이 강직하고 회전이 어렵기 때문인 것으로 파악된다. 또한, 반응성 실리콘의 함량이 증가함에 따라서 인장강도 값이 증가하고 연신율은 감소하는 결과를 나타내었다. Figure 4.6은 모든 WPUDs 경화도막의 기계적 물성(점탄성)에 미치는 영향을 나타내었다.

Figure 4.6에서 볼 수 있듯이 반응성 실리콘의 함량이 증가함에 따라서 피크가 고온 부분인 오른쪽으로 이동하고 있어 Tg가 점차 높아졌으며, $\tan \delta$ 값도 점차 작아져 탄성모듈러스에 비해 점성모듈러스 값이 작아졌음을 알 수 있다.



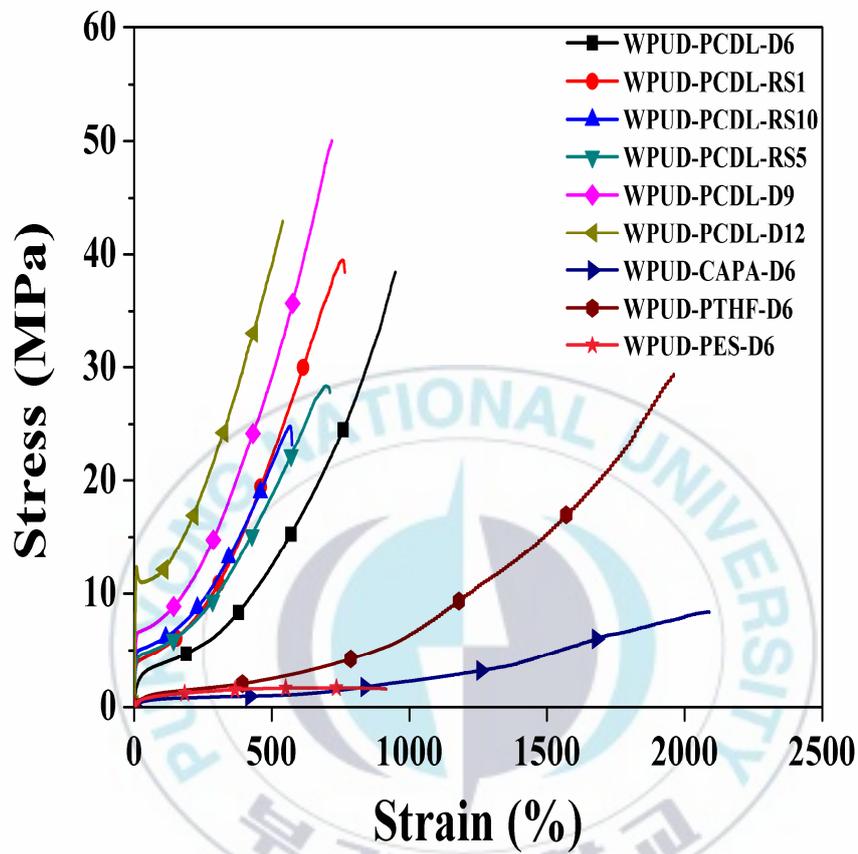


Figure 4.5. Mechanical properties of WPUD films with various polyol, DMBA, and RS contents.

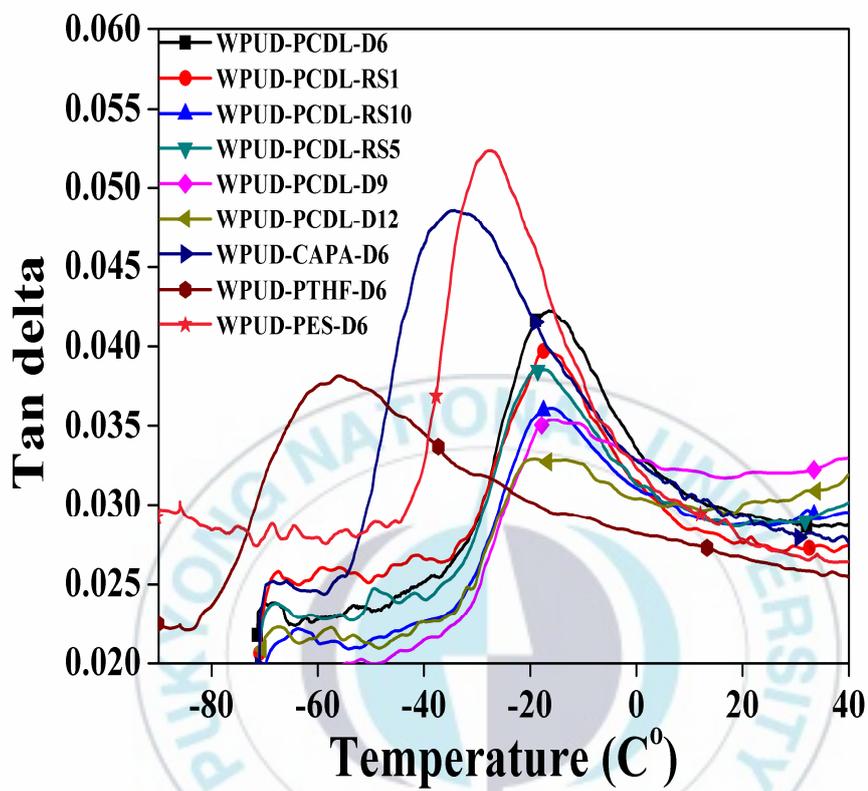


Figure 4.6. Tan delta of WPUD films with various polyol, DMBA contents, and RS contents.

5) 부착성

WPUDs의 부착성은 폴리올별, 반응성 실리콘함량별, 5B로 모두 우수한 결과를 보였으나, DMBA함량이 증가할수록 가교도가 증가함으로써 부착성이 4B로 조금 떨어지는 결과를 보였다.

6) 첨가제 배합 물성

Table 4.4는 각각의 WPUDs에 소광 효과를 부여하는 matt PUD, 분산제, 레벨링제, 소포제등의 첨가제 배합 조성을 나타내었고, Table 4.5는 부직포(fabric layer)가 접착된 PVC시트원단에 barcotor를 사용하여 50 μm 의 두께로 코팅 후 건조기에서 100 $^{\circ}\text{C}$, 1분 동안 건조한 후, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 24시간 숙성 후 물성(자동차 내부 기본 규격: MS-210, 300, 652)평가 결과를 나타내었다.

Table 4.5에서 알 수 있듯이 내마모성, 내알콜성 등 대부분의 항목에서 P8((WPUD-PCDL-RS5)이 최적의 물성을 보였다.

Figure 4.7 ~ Figure 4.11에 P8((WPUD-PCDL-RS5)이 코팅된 테스트 시편(Sheet 원단 샘플) 예시를 나타내었다.

1도는 Base coat이며 2도, 3도는 Top coat(P8)로서 업체 마다 Top coat 횟수(1,2회)가 다르기 때문에 각각 평가하였다.

Table 4.3. Properties of synthesized WPUDs

	Adhesion*	Gardener viscosity	Appearance	PH	Solid content (wt%)
WPUD- PCDL-D6 *	5B	C	Translucent	7.8	30.4
WPUD- CAPA-D6	5B	D	Translucent	7.8	30.2
WPUD- PTHF-D6	5B	D	Translucent	7.8	30.6
WPUD- PES-D6	5B	D	Translucent	7.8	30.5
WPUD- PCDL-D9	4B	F	Translucent	7.7	29.9
WPUD- PCDL- D12	4B	K	Translucent	7.8	29.8
WPUD- PCDL- RS1*	5B	B	Translucent	7.8	30.3
WPUD- PCDL- RS5	5B	A	Translucent	7.7	30.4
WPUD- PCDL- RS10	5B	A-B	Translucent	7.8	30.6

Table 4.4. Formulations and content of additives

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9
WPUD- PCDL-D6 *	30								
WPUD- CAPA-D6		30							
WPUD- PTHF-D6			30						
WPUD- PES-D6				30					
WPUD- PCDL-D9					30				
WPUD- PCDL-D12						30			
WPUD- PCDL-RS1*							30		
WPUD- PCDL-RS5								30	
WPUD- PCDL-RS10									30
Matt PUD	30	30	30	30	30	30	30	30	30
DI	36.1	36.1	36.1	36.1	36.1	36.1	36.1	36.1	36.1
Levelling agent	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
Slip agent	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Antifoaming agent	1.1	1.1	1/1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
Dispersing agent	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
計					100				

Table 4.5. Chemical and physical resistance of formulations

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	Remark
Light resistance	4	3	2	3	4	4	4	4	3	MS 210-05(c1) (350hrs)
Abrasion resistance	4	4	4	3	4	4	4	4	3	MS 300-31(4.19) CS- 10x1kgx2000 cycle
Non-stickiness	5	4	4	5	4	3	5	5	4	MS 300-31(4.13) (80°Cx22hrsx5kg)
Alcohol resistance	4	3	2	2	4	4	4	4	4	MS652-14(5.14) Ethanol 0.5kgfx10 cycle round trips
FLEX Test	3	3	5	3	3	3	3	4	4	Bally type FLEX Tester 20,000 cycle (Visual judgment)

1: Very bad, 2: Bad, 3: Usually, 4: Good, 5: Very good.



Figure 4.7. Light resistance of P8
 Test method: MS 210-05(c1)(350 hrs)
 Xenon Lamp
 Weather-o-meter, 84MJ/m² x350 hrs.



Figure 4.8. Abrasion resistance of P8
Test method: MS 300–31 (4.19)
CS–10 2000 cycle.



Figure 4.9. Non-stickiness of P8
Test method: MS 300-31 (4.13)
80°Cx22hrsx5kg.

MS 652-14
(5.14)

Ethanol
약 0.54g/l x 10회 반복

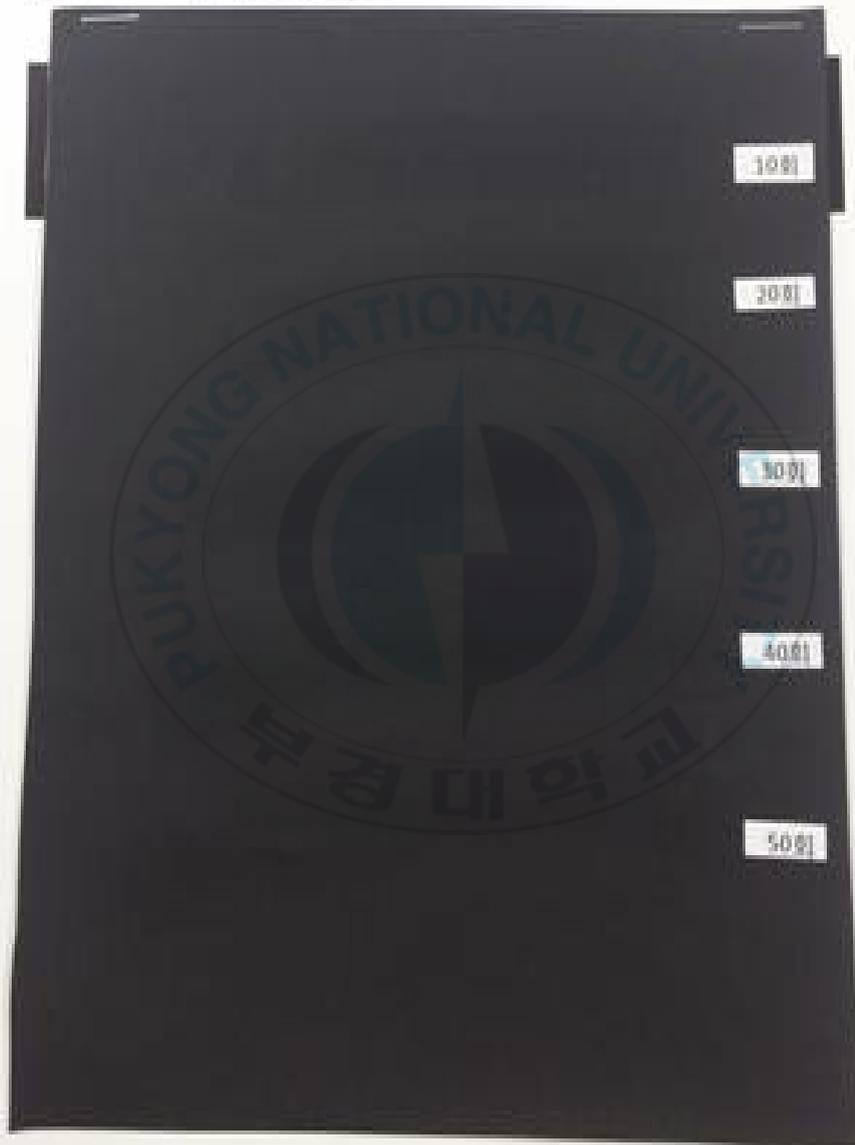




Figure 4.10. Alcohol resistance of P8
Test method: MS 652-14 (5.13)
Ethanol about 0.5kgf x 10 round trips.



Figure 4.11. FLEX test of P8
Test method: Bally type FLEX tester 20,000 cycle.

4. 결론

Isophorone diisocyanate (IPDI), polycarbonate diol (PCDL-6002), polyester diol(SS-206), Caprolactone diol(Capa-2200), polyether diol(THF 2000 S), dimethylolbutanoic acid (DMBA), 반응성 실리콘(FM-DA11)을 사용하여 고휘분 30%인 WPUDs를 제조하였다. 폴리올의 종류, DMBA 함량, RS 몰비에 따른 인장강도, 연신율, 접촉각 및 표면에너지, 입자크기, 부착성등 코팅도막의 물성을 분석, 측정하고 다음과 같은 결과를 얻었다. IPDI, Polyol(PCDL, CAPA, PTHF, PES), Reactive Silicone 및 DMBA 원료를 이용하여 반응한 WPUDs의 합성여부를 확인하기 위하여 1시간후, 3시간후, 반응완료 후의 측정결과, 반응이 진행됨에 따라서 $3340\sim 3400\text{ cm}^{-1}$ 에서의 NH bending 과 $1720\sim 1770\text{ cm}^{-1}$ 에서의 C=O, $1000\sim 1050\text{ cm}^{-1}$ 에서의 Si-O-Si bending, $2240\sim 2270\text{ cm}^{-1}$ 에서의 NCO stretch 피크가 감소하는 것을 확인함으로써, WPUDs가 성공적으로 이루어진 것을 확인하였다. 폴리카보네이트 폴리올을 함유한 WPUD가 비교적 높은 인장강도를 나타내었다. 이는 카보네이트기의 구조적 요인으로 분자 사슬이 강직하고 회전이 어렵기 때문인것으로 파악된다. 또한 DMBA 함량이 증가함에 따라 입자크기가 감소하지만 일정 함량이상부터는 거의 차이가 없었다. 반면 인장강도는 증가하고 부착성은 떨어지는 결과를 얻었다. WPUDs의 표면에너지와 접촉각은 소수성 반응성 실리콘의 함량에 크게 영향을 받았다. 반응성 실리콘(RS)의 함량이 증가할수록 소수성이 높은 branched alkyl의 함량이 증가함으로써 접촉각이 증가하고, 표면에너지는 감소하는 결과를 나타내었다. 반응성 실리콘의 함량이 증가함에 따라서 인장강도 값이 증가하고 연신율은 감소하는 결과를 보였다. 필름의 동역학적 특성을 비교한 결과 반응성 실리콘의 함량이 증가함에 따라서 피크가 고온 부분으로, 오른쪽으로 이동하고 있어 Tg가 점차 높아졌으며, $\tan \delta$ 값도 점차 작아져 탄성 모듈러스에 비해 점성 모듈러스 값이 작아졌음을 알 수 있었다. 이상의 결과에서 알 수 있듯이 WPUDs의 최적 특성은 그들의 조성인 폴리올들의 종류, 친수성 화합물 함량 및 반응성 실리콘을 제어함으로써 얻어졌다(WPUD-PCDL-RS5)

제 V 장
결 론

Chapter V
Conclusions



제 V 장

결론

현재 사용중이거나 시판중인 코팅제의 대부분은 유기용제형이며, 이는 휘발성 유기물질(volatile organic compound, VOCs)에 의한 환경과 건강에 대한 유해성 때문에 많은 규제를 받고 있다. 따라서, 인체와 환경에 영향을 받지 않는 물을 사용한 친환경적인 수지인 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane dispersion, PUDs)의 합성 및 PET, PVC, PU Sheet 등 다양한 소재에 적용 가능한 물성에 대한 연구가 폭넓게 진행되고 있다.

첫번째 연구에서는 4,4-methylene dicyclohexyl diisocyanate (H_{12} MDI), polycarbonate diol(PCDL-5651), 반응성 실리콘(RS1,2), dimethylol propionic acid(DMPA) 원료를 이용하여 NCO terminated prepolymer를 합성한 후 잔여 이소시아네이트기를 아크릴단량체인 2-hydroxy ethyl acrylate(2-HEA)로 capping시킨 다음 triethylamine (TEA)으로 중화후 수분산시켜서, WPUAs를 합성하였다. 반응성 실리콘(RS1)의 함량이 증가할수록 접촉각은 증가하고, 표면에너지는 감소하고 있어서 소수성이 커짐을 알 수 있었다. 반응성 실리콘(RS1)의 분자량이 증가할수록 분기사슬의 소수성이 증가함으로써, 접촉각이 증가하고, 표면에너지는 감소하는 결과를 나타내었다. 기존의 일반적인 화학구조를 가진 반응성 실리콘(RS2)은 반응성 실리콘(RS1)에 비해서 분기 사슬의 소수성이 낮기 때문에 접촉각이 상대적으로 작은 결과를 나타내었다. 반응성 실리콘의 함량 및 분자량이 증가함에 따라서 인장강도값이 증가하고 연신율은 감소하는 결과를 보였다. 필름의 동역학적 특성을 비교한 결과 반응성 실리콘의 함량이 증가함에 따라서 피크가 고온으로, 오른쪽으로 이동하고 있어 Tg가 점차 높아졌으며, $\tan \delta$ 값도 점차 작아져 탄성 모듈러스에 비해 점성 모듈러스값이 작아졌음을 알 수 있었다. 반응성 실리콘이 도입되지 않은 WPUA-RS0의 입자크기는 60 nm로, 합성한 WPUAs중에서 가장 적었고, 반응성 실리콘(RS1)의 함량이 증가할수록, 동일 화학구조에서 분자량이 커질수록 입자크기가 증가하였다. 이는 반응성 실리콘의 소수성이 매우 크기 때문에 반응성

실리콘(RS1)의 함량이 증가할수록 계면에서 물과 접하는 친수성 면적을 최소화하려는 경향이 존재하여 입자크기가 커지는 것으로 여겨진다. 이상의 결과에서 알 수 있듯이 Reactive silicone의 몰비를 조정(WPUA10000-RS20)함으로써 최적의 특성을 나타내는 것을 확인하였다.

두번째 연구에서, 4,4-methylene dicyclohexyl diisocyanate (H_{12} MDI), isocyanate-functional, aliphatic acrylic ester (IAAE), polycarbonate diol(PCDL-5651), dimethylol butanoic acid (DMBA) 원료를 이용하여 NCO terminated prepolymer를 합성한 후 잔여 이소시아네이트기를 아크릴 단량체인 pentaeritritol triacrylate (PETA), 2-hydroxy acrylate (2-HEA)로 capping 시킨 다음 trimethylamine (TEA)으로 중화 후 수분산시켜 WPUAs를 합성하였다. new isocyanate인 IAAE의 몰비가 증가함에 따라서 WPUAs의 평균 입자크기는 54 nm에서 120 nm로 증가하였으며, IAAE의 몰비가 50/50까지는 54-55 nm로 기존과 동일하였으나, 30/70의 몰비에서 최대값인 120 nm를 나타내었다. 코팅액을 광개시제인 HP-8을 도입하여 유리기판위에 코팅하여 얻어진 도막들의 연필경도는 IAAE의 몰비가 증가함에 따라서 H에서 3H로 증가하는 경향을 보였다. IAAE의 몰비가 증가함에 따라서 인장강도가 증가하고 연신율은 감소하는 결과를 보였다. 그러나, 2-HEA로 capping된 WPU-H-H는 가교밀도가 너무 낮은 연질도막을 형성함으로써 인장강도는 너무 낮고 연신율은 증가하는 결과를 보였다. 점탄성적 특성은 IAAE의 함량이 증가함에 따라서 storage modulus 값이 증가하였고, Tg가 0 °C에서 22°C까지 증가하는 것을 확인하였다. 이상의 결과에서 알 수 있듯이 IAAE과 H_{12} MDI의 몰비는 50/50에서 최적의 특성을 나타내는 것을 확인하였다.

마지막으로, 세번째 연구에서는 Isophorone diisocyanate (IPDI), polycarbonate diol(PCDL-6002), polyester diol(SS-206), Caprolactone diol(Capa-2200), polyether diol(THF 2000 S), dimethylolbutanoic acid(DMBA), 반응성 실리콘(FM-DA11)을 사용하여 고형분 30%인 WPUdS를 제조하였다. 폴리카보네이트 폴리올을

함유한 WPUD가 비교적 높은 인장강도를 나타내었다. 이는 카보네이트관능기의 구조적 요인으로 분자 사슬이 강직하고 회전이 어렵기 때문인것으로 파악된다. 또한 DMBA 함량이 증가함에 따라 입자크기가 감소하지만 일정 함량 이상부터는 거의 차이가 없었다. 반면 인장강도는 증가하고 부착성은 떨어지는 결과를 얻었다. WPUDs의 표면에너지와 접촉각은 소수성 반응성 실리콘의 함량에 크게 영향을 받았다. 반응성 실리콘(RS)의 함량이 증가할수록 소수성이 높은 branched alkyl의 함량이 증가함으로써 접촉각이 증가하고, 표면에너지는 감소하는 결과를 나타내었다. 반응성 실리콘의 함량이 증가함에 따라서 인장강도값이 증가하고 연신율은 감소하는 결과를 보였다. 필름의 동역학적 특성을 비교한 결과 반응성 실리콘의 함량이 증가함에 따라서 피크가 고온으로, 오른쪽으로 이동하고 있어 Tg가 점차 높아졌으며, $\tan \delta$ 값도 점차 작아져 탄성 모듈러스에 비해 점성 모듈러스 값이 작아졌음을 알 수 있었다. 이상의 결과에서 알 수 있듯이 WPUDs의 최적 특성은 그들의 조성인 폴리올들의 종류, 친수성 화합물의 함량 및 반응성 실리콘을 제어함으로써 얻어졌다(WPUD-PCDL-RS5).

참고 문헌

- [1] Bock, M. (2001). Polyurethanes for coatings, pp. 47–53, Vincentz, Hannover.
- [2] Dieterich, D., Grigat, E., & Hahn, W. (1985). Polyurethane Handbook, ed. By Oertel G, Hanser, Munich, pp. 29–32.
- [3] Dieterich, D. (1981). Aqueous Emulsions, Dispersions and Solutions of Poly-Urethanes; Synthesis and Properties, *Prog. Org. Coat.*, **9**, 291.
- [4] Melchior, M., Sonntag, M., Kobusch, C., & Jurgens, E. (2001). Recent Developments in Aqueous Two-Component Polyurethane (2K-PUR) Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **40**, 99.
- [5] Huybrechts, J., Bruylants, P., Vaes, A., & De, M. A. (2000). Surfactant-Free Emulsions for Waterborne, Two-Component Polyurethane Coatings, *Prog. Org. Coat.*, **38**, 67.
- [6] Wicks, Z. W., Wicks, D. A., & Rosthauser, J. W. (2002). Two Package Waterborne Urethane system, *Prog. Org. Coat.*, **44**, 161.
- [7] Rosthauser, J. W. & Nachtkamp, K. (1987). Waterborne Polyurethane, *Adv. Ureth. Sci. Tech.*, **10**, 121.
- [8] Satguru, R., McMahon, J., Padget, J. C., & Coogan, R. G. (1994). Aqueous Polyurethanes, *Journal of Coatings Technology*, **66**, 47.
- [9] Oldring, P. K. T. (1988). Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings Inks & Paints, Vol 2.
- [10] Ryu, J. H., Kim, J. W., & Suh, K. D. (1999). Synthesis of Water-Soluble Urethane Acrylate Cationomers and Their Ultraviolet Coating Properties, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **36**, 571.
- [11] Kim, H. T., & Lee, M. C. (2005). *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 39.

- [12] Sultan, M., Zia, K. M., Bhatti, H. N., Jamil, T., Hussain, R., & Zuber, M. (2012). *Carbohydr. Polym.*, **87**, 397.
- [13] Hong, M. G., Shin, Y. T., Choi, J. J., Lee, W. K., Lee, G. B., Yoo, B. W., & Song, K. C. et al. (2010). *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 561.
- [14] Shin, Y. T., Hwang, J. H., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Yoo, B. W., Lee, M. G., & Song, K. C. (2011). *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 291.
- [15] Shin, Y. T., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Lee, G. B., Yoo, B. W., & Song, K. C. (2010). *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 434.
- [16] Shin, Y. T., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Yoo, B. W., Lee, M. G., & Song, K. C. (2011). *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 411.
- [17] Shin, E. Y., & Kim, H. J. (2011). *Polymer (Korea)*, **35**, 171.
- [18] Rahman, M. M., Kim, H. D., & Lee, W. K. (2009). *J. Adhes. Sci. Tech.*, **23**, 177.
- [19] Rahman, M. M., & Kim, H. D. (2006). "Synthesis and Characterization of Waterborne Polyurethane Adhesives Containing Different Amount of Ionic Groups (1)," *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 5684.
- [20] Jeong, B. Y., Cheon, J. M., Yoo, C. S., & Chun, J. H. (2007). "Synthesis and Application of Solvent-free Waterborne Polyurethane (SWPU) Using Tetramethylxylene Diisocyanate (TM-XDI)," *J. Adhesion Interface*, **8**, 4.
- [21] Dieterich, D., Grigat, E., & Hahn, W. (1985). *Polyurethane Handbook*, ed. By Oertel G, Hanser, Munich.
- [22] Paul, Thomas., (1999). *Polyurethanes*, Vol III, SITA Technology Limited, pp. 3-12.
- [23] Oertel, G. (1988). *Polyurethane Hand Book*, Hanser, pp. 510-512. NY
- [24] Michel, Szycher. (1999) *Polyurethane Hand Book*, CRC Press, pp.

3–5. NY

- [25] Gregorovich, B. V. & Hazan, I. (1994). Environmental etch performance and mar of automotive clearcoats, *Prog. Org. Coat.*, **24**, 131.
- [26] Roesler, R. R. & Grace, S. A. (2000). *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **83**, 327.
- [27] Andriu, V. J. & Laurent, P. (1998). Air convective drying and curing of polyurethane based paints on sheet molding compound surfaces, *Journal of Coatings Technology*, **70**, 67.
- [28] Sheomaker, S. H. (1990). Two–component isopolyester urethane coatings for plastics, *Journal of Coatings Technology*, **62**, 49.
- [29] Kubitza, W. (1992). Water based two–pack polyurethane paints, *JOCCA*, **75**, 340.
- [30] Blank, W. J. (1992). Novel polyurethane polyols for waterborne and high solids coatings, *POC*, **20**, 235.
- [31] Ming, J., Denggao, J., & Cuihong, H. (2005). The effect of isocyanate index–NCO/–OH on the structure of polyurethane dispersion, *January*, **59**, 67.
- [32] Hillshafer, D. K. & Williamson, E. H. (2001). Polyester polyols show advantage in polyurethane adhesive, *Adhesives Age*, **44**, 20. NY
- [33] John Wiley. & Sons. (1984). *Encyclopaedia of polymer science an engineering*, Vol 13, pp. 258–261.
- [34] Freitagand, W. & Stoye, D. (1996). *Resins for Coatings*, Hanser, pp. 205–207, NY
- [35] Brown, L. H. (1980). *Journal of Coating Technology*, pp. 47–52.
- [36] Hood, J.B., Blount, W. W., & Sade, W.T. (1986). Polyester resin synthesis techniques for achieving lower VOC and improved coating performance, *Journal of Coating Technology*, **58**, 49.
- [37] Wicks, Z. W., Jones, F. N., & Pappas, S. P. (1992). *Organic*

- coatings science and technology, film formation, components and appearance, Chapter 8, Wiley, New York
- [38] Hai, N., Daum, J. L., & Thiltgen, P. R. (2002). Cycloaliphatic polyester-based high-solids polyurethane coatings, the effect of difunctional acid, *Prog. Org. Coat.*, **45**, 49.
- [39] Pilati, F., Toselli, M., Messori, M., & Sanders, D. (1999). Water-borne and solvent-based saturated polyesters and their end user applications, Chapter 2, Wiley, New York
- [40] Hongbo, L., Jun, D., & Wenfang, S. (2004). Polymer Degradation and Stability, **86**, 217.
- [41] Igor, K., Kenneth, S., & Robert, G. (2006). *Journal of applied Polymer Science*, **99**, 489.
- [42] Hwang, J. S., Kim, M. H., Seo, D. S., Won, J. W., & Moon, D. K. (2009). *Microelectronics Reliability*, **49**, 517.
- [43] Dzunuzovic, E., Tasic, S., Bosic, B., Babic, D., & Dunjic, B. (2005). *Prog. Org. Coat.*, **52**, 136.
- [44] Patel, M., Patel, J., & Patel, K. (2012). *Chemical Science Transactions*, **1**, 289.
- [45] Cho, M. J., Kang, H. J., & Kim, D. B. (2017). *Journal of Adhesion and Interface*, **18**, 25.
- [46] Szycher, M. (1999). Szycher's Handbook of Polyurethanes, pp. 14–16
- [47] Hepburn, C. (1992). Polyurethane Elastomer, pp. 281–291, Elsevier Science, New York
- [48] Rosthauser, J. W., & Nachkamp, K. (1987). *Advances in Urethane Science and Technology*, **10**, 121
- [49]. Roffey, C. G., John Wiley, & Sons. New York (1999). *Photogeneration of Reactive Species for UV Curing*, pp. 496–537.
- [50] Kim, H. T., & Lee, M. C. (2005). *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**,

39.

- [51] Sultan, M., Zia, K. M., Bhatti, H. N., Jamil, T., Hussain, R., & Zuber, M. (2012). *Carbohydr. Polym.*, **87**, 397.
- [52] Yoo, C. S., & Chun, J. H. (1999). *Polym. Sci., Technol.*, **10**, 578.
- [53] Mohanty, S., & Krishnamurti, N. (1996). *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1993.
- [54] Coutinho, F., Delpech, M. C., & Alves, L. S. (2001). *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 566.
- [55] Hong, M. G., Shin, Y. T., Choi, J. J., Lee, W. K., Lee, G. B., Yoo, B. W., & Song, K. C. et al. (2010). *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 561.
- [56] Kim, T. K., Kim, S. J., & Kim, B. K. (1992). *Polymer (Korea)*, **16**, 604.
- [57] Shin, Y. T., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Lee, G. B., Yoo, B. W., & Song, K. C. (2010). *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 434.
- [58] Shin, Y. T., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Yoo, B. W., Lee, M. G., & Song, K. C. (2011). *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 411.
- [59] Shin, E. Y., & Kim, H. J. (2011). *Polymer (Korea)*, **35**, 171.
- [60] Rahman, M. M., Kim, H. D., & Lee, W. K. (2009). *J. Adhes. Sci. Tech.*, **23**, 177.
- [61] Lin, M. F., Tsen, W. C., Shu, Y. C., & Chuang, F. S. (2001). *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 881.
- [62] Kukanja, D., Golob, J., Zupančič Valant, A., & Krajnc, M. (2000). *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 67.
- [63] Hirose, M., Zhou, J., & Nagai, K. (2000). *Prog. Org. Coat.*, **38**, 27.
- [64] Mohanty, S., & Krishnamurti, N. (1996). *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1993.
- [65] Coutinho, F. M. B., Delpech, M. C., & Alves, L. S. (2001). *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 566.
- [66] Kausar, A., Zulfiqar, S., & Sarwar, M. I. (2013). "High

Performance Segmented Polyurethanes Derived from a New Aromatic Diisocyanate and Polyol,” *Polym. Degrade. Stability.*, **98**, 368.

- [67] Oliveria, M. C. L., Antunes, R. A., & Costa, I. (2013). “Effect of the NCO/OH Molar Ratio on the Physical Aging and on the Electrochemical Behavior of Polyurethane–Urea Hybrid Coatings,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, **8**, 4679.
- [68] Mishra, A. K., Narayan, R., Raju, K. V. S. N., & HBPU–T, M. (2012). “Hyperbranched Polyurethane (HBPU)–urea and HBPU–imide Coatings: Effect of Chane Extender and NCO/OH Ratio on their Properties,” *Prog. Org. Coat.*, **74**, 134.
- [69] Rahman, M. M., Lee, I. W., Chun, H. H., Kim, H. D., & Park, H. (2014). “Properties of Waterborne Polyurethane–Fluorinated Marine Coatings: The Effect of Different Types of Diisocyanates and Tetrafluorobutanediol Chain Extender Content,” *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 39905.
- [70] Jeong, B. Y., Cheon, J. M., Chun, J. H., Mok, D. Y., & Lee, H. M. (2009). “Synthesis and Characterization of Polyurethane Elastomer,” *J. Adhesion Interface*, **10**, 4.
- [71] Shin, M. S., Lee, Y. H., Rahman, M. M., & Kim, H. D. (2013). “Synthesis and Properties of Waterborne Fluorinated Polyurethane–acrylate Using a Solvent–/Emulsion–free Method,” *Polymer*, **54**, 4879.
- [72] Chattopadhyay, D. K., & Raju, K. V. S. N. (2007). “Structural Engineering of Polyurethane Coatings for High Performance Applications,” *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 352.
- [73] Ding, Y. S., Yang, C. Z., & Cooper, S. L. (1989). “Synthesis and Characterization of Sulphonated Polyurethane Ionomers Based on Toluene Diisocyanate,” *Polymer*, **30**, 1204.
- [74] Rahman, M. M., & Kim, H. D. (2006). “Synthesis and

- Characterization of Waterborne Polyurethane Adhesive Containing Different Amount of Ionic Groups (1),” *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 5684.
- [75] Lim, H. J., & Park, I. J. (1999). “Synthesis of Fluorine-Containing Water-Soluble Polyurethane with Environmental Affinity,” *Clean Technol.*, **5**, 37.
- [76] Kim, S. K., Kim, K. S., Kim, T. K., & Oh, G. J. (2000). “Synthesis and Physical Properties of Waterborne Polyurethane Microgels,” *Elastomer*, **35**, 281.
- [77] Kukanja, D., Golob, J., Zupancic-Valant, A., & Krajnc, M. (2000). *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 67.
- [78] Hirose, M., Zhou, J., & Katsutoshi, N. (2000). *Prog. Org. Coat.*, **38**, 27.
- [79] ASTM D 3359, (1997). “Standard Test Methods for Measuring Adhesion by Tape Test,” ASTM International, pp. 927-929.
- [80] Vertel, G. (1994). *Polyurethane, 2nd.*, Hanse Pubs., New York.
- [81] Oetel, G. (1994). *Polyurethane, Handbook.*, Haser, Cincinnati
- [82] Kim, H. T., & Lee, M. C. (2005). *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 39.
- [83] Sultan, M., Zia, K. M., Bhatti, H. N., Jamil, T., Hussain, R., & Zuber, M. (2012). *Carbohydr. Polym.*, **87**, 397.
- [84] Yoo, C. S., & Chun, J. H. (1999). *Polym. Sci., Technol.*, **10**, 578.
- [85] Mohanty, S., & Krishnamurti, N. (1996). *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1993.
- [86] Coutinho, F., Delpech, M. C., & Alves, L. S. (2001). *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 566.
- [87] Hong, M. G., Shin, Y. T., Choi, J. J., Lee, W. K., Lee, G. B., Yoo, B. W., & Song, K. C. (2010). *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 561.
- [88] Lee, J. H., Kim, J. H., Kim, B. K. & Jeong, H. M. (2001). *Polym. Sci. Technol.*, **12**, 724.

- [89] Shin, Y. T., Hwang, J. H., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Yoo, B. W., Lee, M. G., & Song, K. C. (2011). *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 291.
- [90] Shin, Y. T., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Lee, G. B., Yoo, B. W., & Song, K. C. (2010). *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 434.
- [91] Kim, T. K., Kim, S. J., & Kim, B. K. (1992). *Polymer (Korea)*, **16**, 604.
- [92] Shin, Y. T., Hong, M. G., Choi, J. J., Lee, W. K., Yoo, B. W., Lee, M. G., & Song, K. C. (2011). *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 411.
- [93] Shin, E. Y., & Kim, H. J. (2011). *Polymer (Korea)*, **35**, 171.
- [94] Rahman, M. M., Kim, H. D., & Lee, W. K. (2009). *J. Adhes. Sci. Tech.*, **23**, 177.
- [95] Lim, H. J., & Park, I. J. (1999). "Synthesis of Fluorine-Containing Water-soluble Polyurethane with Environmental Affinity," *Clean Technology.*, **5**, 37.
- [96] Kim, S. K., Kim, K. S., Kim, T. K., & Oh, G. I. (2000). "Synthesis and Physical Properties of Waterborne Polyurethane Microgels," *Elastomer*, **35**, 281