

工學碩士 學位論文

실록산 폴리올을 도입한 수분산성
폴리우레탄의 합성

2006年 2月

釜慶大學校 大學院

化學工學科

金 鎭 杜

工學碩士 學位論文

실록산 폴리올을 도입한 수분산성
폴리우레탄의 합성

指導教授 李 民 圭

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

2006年 2月

釜慶大學校 大學院

化學工學科

金 鎭 杜

金錠杜의 工學碩士 學位論文을 認准함

2005年 12月 22日

主 審 理學博士 文 明 俊 (印)

委 員 理學博士 李 碩 熙 (印)

委 員 工學博士 李 民 圭 (印)

목 차

목 차	i
List of Tables	iii
List of Figures	iv
Abstract	vi
1. 서 론	1
2. 문헌연구	4
2. 1. 폴리올 화합물	4
2. 2. 이소시아네이트(isocyanate) 화합물	10
2. 3. 이온성기(ionomer) 화합물	11
2. 4. 사슬연장제 및 가교제	14
3. 재료 및 방법	17
3. 1. 시 약	17
3. 2. 합 성	17
3. 3. 측정 및 분석	23
4. 결과 및 고찰	25
4. 1. PUD의 합성 및 구조	25

4. 2. PUD의 입자크기 및 분포도 변화	28
4. 3. PUD의 분자량 변화	33
4. 4. PUD의 접촉각 및 표면에너지 변화	36
4. 5. PUD의 인장강도 및 신장률 변화	42
4. 6. PUD의 열적특성 변화	46
4. 7. PUD의 열적 안정성 변화	49
4. 8. PUD의 내수성 변화	54
4. 9. 가교화한 PUD의 물성	57
 5. 결 론	 63
 References	 65

List of Tables

Table 1. Characteristics of various polyols	7
Table 2. Melting temperature(T_m) and glass transition temperature(T_g) of polyols	8
Table 3. Typical diisocyanates used in the synthesis of polyurethane ..	12
Table 4. Characteristics of various diisocyanates	13
Table 5. Chemicals used for the preparation of PUD	20
Table 6. Recipes for the preparation of PUD	21
Table 7. Contact angle and surface energy of PUD film	38
Table 8. Element composition data for the surface of PUD film	41

List of Figures

Fig. 1. Chemical structures of α,ω-organofunctionally terminated polydimethylsiloxane oligomers.	9
Fig. 2. Crosslinkers for polyurethane.	16
Fig. 3. Apparatus for the preparation of PUD.	19
Fig. 4. The preparation process for PUD.	22
Fig. 5. FT-IR spectra of (a) PUD-3, (b) PDMS and (c) PTMG.	26
Fig. 6. FT-IR spectra of (a) PUD-6, (b) PUD-7, (c) PUD-8, (d) PUD-3 (e) PUD-9, (f) PUD-10 and (g) PUD-11.	27
Fig. 7. Change of particle size of PUD as a function of DMPA content.	30
Fig. 8. Plot of polydispersity of PUD as a function of DMPA content ; (a) 2 wt%, (b) 5 wt% and (c) 8 wt%.	31
Fig. 9. Change of particle size of PUD as a function of PDMS content.	32
Fig. 10. The effect of DMPA content on $\overline{M}_w$ of PUD.	34
Fig. 11. The effect of PDMS content on $\overline{M}_w$ of PUD.	35
Fig. 12. FT-IR(ATR) spectra of (a) PUD-1, (b) PUD-3 and (c) PUD-5.	39
Fig. 13. Contact angle images of the synthesized PUD film.	40
Fig. 14. Mechanical properties of PUD as a function of DMPA content.	44

Fig. 15. Mechanical properties of PUD as a function of PDMS content.	
.....	45
Fig. 16. T_g change of PUD as a function of DMPA content.	47
Fig. 17. T_g change of PUD as a function of PDMS content.	48
Fig. 18. TGA and DTG curve of PUD-6 and PUD-11.	51
Fig. 19. TGA curves of PUD as a function of PDMS content.	52
Fig. 20. DTG curves of PUD as a function of PDMS content.	53
Fig. 21. Water uptake of PUD as a function of DMPA content.	53
Fig. 22. Water uptake of PUD as a function of PDMS content.	56
Fig. 23. Mechanical properties of PUD as a function of silane content..	
.....	59
Fig. 24. TGA curves of PUD as a function of silane content.	60
Fig. 25. DTG curves of PUD as a function of silane content.	61
Fig. 26. Water uptake of PUD as a function of silane content.	62

Synthesis of Polyurethane Dispersion Including Siloxane Polyol

Jung-Du Kim

*Department of Chemical Engineering, The Graduate School
Pukyong National University*

Abstract

Aqueous polyurethane dispersions (PUDs) were synthesized by using poly(tetraethylene glycol) (PTMG) and α,ω -hydroxyalkyl terminated polydimethylsiloxane (PDMS) as ether type and siloxane type polyols, isophorone diisocyanate (IPDI), dimethylol propionic acid (DMPA) and ethylene diamine (EDA) as a chain extender. The effects of content of PDMS, DMPA and glycidoxypropyl trimethoxysilane (crosslinker) on the properties of PUD were investigated. The properties of PUDs were characterized by FT-IR, particle size, thermal analysis, tensionmetry, and swelling studies.

As the PDMS contents in the mixed polyols increased, the particle size of PUD was increased, whereas the weight average molecular weight ($\overline{M}_w$) was decreased. Contact angle against water was increased as the PDMS content in the mixed polyols was increased. XPS results showed that PDMS segments were predominating at the outer surface of the PUD, and these results indicated that hydrophobicity of the surface of the PUD was increased. The tensile strength of PUD was increased, whereas the elongation decreased with

increasing PDMS and DMPA content. As the PDMS content in mixed polyols increased, the thermal stability and glass transition temperature (T_g) were increased, but water uptake was decreased.

The crosslinked PUD was prepared by adding silane into pure PUD, its tensile strength increased from 18.4 kg/cm² to 90.2 kg/cm² with increasing silane content. Also, the thermal stability was increased with increasing silane content, but water uptake was decreased due to crosslinking as compared with pure PUDs.

1. 서 론

폴리우레탄(polyurethane, PU)은 폴리올(polyol)을 주성분으로 하는 연질 세그먼트(soft segment)와 이소시아네이트(isocyanate)와 저분자량 또는 amine계의 사슬연장제의 반응으로 생성되는 경질 세그먼트(hard segment)로 이루어진 세그먼트형 고분자이다. 일반적으로 연질 세그먼트는 점성 혹은 고무의 성질과 같은 유연한 분자 구조를 가지고, 유리전이온도(T_g)를 낮춤으로써 저온 물성이나 화학적 안정성 등을 가지게 한다. 여기에 비해 경질 세그먼트는 결정성 영역을 형성하며, 물리적 가교를 형성하여 분자쇄간의 미끄러짐을 방지하고, 수소결합에 의해 우레탄기가 강하게 응집하여 열역학적 안정성을 강화시켜 주며, 또한 T_g 를 높여 강도, 경도, 기계적 물성 등을 강화시킨다[1]. 폴리우레탄은 이러한 특성으로 인하여 인장강도, 강인성, 내마모성과 유연성, 가공성 등이 우수한 물성을 가질 뿐만 아니라 경질 세그먼트와 연질 세그먼트의 함량과 구조에 따라 다양한 물성을 나타낼 수 있어 섬유, 피혁, 목재, 플라스틱, 유리, 콘크리트, 금속재료 등의 코팅제나 접착제, 도료, 방수제 등에 폭넓게 사용되고 있다[2~6].

현재 제조되는 폴리우레탄의 대부분은 유기용제를 사용하여 제조되고 있다. 그러나 유기용제의 사용은 작업 시 유해성과 작업자의 안정성 등에 문제가 되고, 또한 환경오염의 주원인이 되고 있음으로 해서 최근에는 유기용제를 사용한 폴리우레탄 제조가 규제를 받고 있다. 따라서 유기용제를 사용하는 대신 환경을 오염시키지 않는 물을 사용한 친환경적인 수계 수지에 대한 많은 연구가 진행되고 있으며, 수계수지 중에서도 특히 수분산성 폴리우레탄(polyurethane dispersion, PUD)에 대한 연구와 응용에 관심이 증대

되고 있다[7~9]. 수분산성 폴리우레탄의 제조 및 응용에 관한 연구는 1970년대부터 선진국을 중심으로 연구되어 왔으며, 1980년대부터 산업에 적용되어지고 있다. 우리나라의 경우에는 1980년대 중반 이후부터 산업에 적용되기 시작하였다[10]. 그러나 아직까지 수분산성 폴리우레탄은 물을 용매로 사용하는 수계의 반응공정에서 첨가되는 이온성기와 최종 생산되는 고분자 구조의 선형 구조에 의하여 내수성, 내용제성, 인장강도 등의 기계적 물성이 저하되는 문제로 인하여 그 사용범위에 제한을 받고 있다[11]. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 최근 들어 수분산성 폴리우레탄의 물성을 향상시키고자하는 연구가 꾸준히 진행되어지고 있고, 제조시 사용되는 폴리올, 디이소시아네이트, 잠재적 이온성기 및쇄연장제의 함량과 구조, 또한 가교제나 커플링제의 함량 등에 따라 다양한 물성을 변화를 가져올 수 있다.

특히, 폴리우레탄을 구성하고 있는 성분 중 하나인 폴리올은 연질 세그먼트로 작용하여 그 함량과 구조에 따라서 물성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[12]. 따라서 최근에는 연질 세그먼트의 물성 조절을 위하여 단독 폴리올을 사용하기보다는 폴리우레탄의 물성을 보완하기 위하여 구조가 다른 폴리올을 함께 도입하는 혼합 폴리올계 수분산성 폴리우레탄에 대한 연구가 꾸준히 보고되고 있다[13,14]. Kim 등[15]은 poly(oxypropylene) glycol(PPG)와 poly(buthylene adipate) glycol(PBAG)의 혼합 폴리올로 수분산성 폴리우레탄을 제조하였고, Cho 등[15]은 poly(hexamethylene carbonate) glycol(PHMCG)와 poly(tetramethylene) glycol(PTMG) 혼합 폴리올로 수분산성 폴리우레탄을 제조하였다. 일반적으로 수분산성 폴리우레탄의 제조시에 혼합 폴리올로서는 PTMG가 주로 많이 사용되고 있으나

PTMG는 유연성과 내가수분해성은 우수하나 자외선 및 산화에 대한 저항성이 매우 취약하고, 내열성이 낮은 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보강하기 위하여 Ahn 등[12]은 PTMG와 poly(buthylene/ethylene adipate) glycol의 혼합 폴리올로 사용한 바 있으며, Yang 등[16]은 PTMG와 polycaprolactone(PCL) 혼합 폴리올로 수분산성 폴리우레탄을 제조한 연구를 보고하였다. 그러나 고온에서의 우수한 열적안정성과 높은 동적 유연성, 그리고 우수한 산화 안정성과 내수성, 낮은 표면에너지 등의 특성을 지니고 있어 고분자를 변형시키는 재료로 많이 사용되고 있는 polydimethylsiloxane(PDMS)를 도입하여 수분산성 폴리우레탄을 제조한 연구는 아직까지 아주 미비한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 에테르형 폴리올인 PTMG와 실록산형 폴리올인 PDMS 각각을 단독 폴리올로 사용하여 수분산성 폴리우레탄(polyurethane dispersion, PUD)을 제조하고, 그리고 이들 두 폴리올을 여러 조성비로 혼합한 PUD을 제조하여 기계적, 열적, 표면특성 및 내수성 변화 등을 조사하였다. 또한, 폴리올의 혼합비를 1:1로 고정하고, 잠재적 이온기인 dimethylolpropionic acid(DMPA)의 함량 변화와 silane 가교제의 첨가에 따른 물성을 조사하였다.

2. 문헌연구

2. 1. 폴리올 화합물

2. 1. 1 폴리에테르(에스테르) 폴리올

연질 세그먼트의 주성분인 폴리올은 사슬 양끝이 hydroxyl 기로 된 polyester와 polyether로 크게 나누어진다. 이러한 폴리올의 분자량은 적게는 500부터 크게는 10,000까지 다양하며, 분자량에 따라 물리적 특성이 결정된다. 분자량이 적은 폴리올을 사용하면 우레탄 결합에서 연질 세그먼트의 길이가 짧아져 강인성이 우수한 반면에 분자량이 큰 폴리올은 연질 세그먼트의 길이가 증가하여 부드럽고, 유연해지게 된다[17]. Table 1은 수분산성 폴리우레탄을 합성할 때 자주 사용되는 polyester와 polyether의 장단점을 나타낸 것이며, Table 2는 대표적인 폴리올들에 대한 용융온도(T_m)와 유리전이온도(T_g)를 나타낸 것이다.

2. 1. 2. 폴리실록산 폴리올

Polyorganosiloxane은 T_g 가 지금까지 알려져 있는 탄성체 중에서 가장 낮은 $-123\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로써, polyorganosiloxane은 이와 같이 낮은 T_g 값으로 인하여 고분자 사슬사이의 상호인력이 약하게 되며 polysiloxane chain의 자유운동도 커지게 된다. Polyorganosiloxane의 또 다른 특징은 고온안정성과 산화안정성이다. Starke 등은 일반적으로 단시간의 경우 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지, 장시간의 경우 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 까지는 특성의 변화가 나타나지 않는다고 하였다[18]. 이와 같은 열적안정성을 갖는 이유는 Si-O 결합에너지가 106 kcal/mol 로서 C-C 결합에너지인 83 kcal/mol 및 Si-C 결합에너지인 76 kcal/mol 보다

아주 높아 분해가 잘 되지 않기 때문이다. 또한, Si-O 결합은 σ 결합과 π 결합(산소와 비공유 p전자와 Si의 채워지지 않은 3d 궤도 함수의 결합)을 가지며 이와 같은 특유의 $p\pi-d\pi$ 결합은 Si-O 결합에 이중결합의 특성을 가지게 하여 결합이 더욱 강하게 되는 효과를 갖는다. $p\pi-d\pi$ 상호결합의 결과 Si-O 결합 길이는 $1.64 \pm 0.03 \text{ \AA}$ 으로 원자직경의 합으로 계산된 값인 $1.83 \text{ \AA}$ 보다도 훨씬 짧다[19]. 높은 결합에너지 이외에도 **siloxane**이 높은 열적안정성을 갖는 또 다른 이유는 Si-O 결합이 이온특성을 갖는데도 있다. 하지만 이와 같은 결합의 특성으로 인하여 산이나 염기 같은 화합물의 공격에 의해 쉽게 분해되는 특성을 갖는다. 반면에 Si-C 결합은 12 % 정도만이 이온결합으로 되어 있어 Si-O 결합의 분해보다는 분해가 잘 일어나지 않는다. 이 밖에도 **polyorganosiloxane chain**은 **helical** 구조로 되어 있으며 1회전에 6~7개의 **siloxane unit**가 들어간다. 이 **helical** 구조는 Si-O결합의 코일로 이루어져 있으며 유기치환기가 바깥쪽으로 향하고 있다. 만약 극성인 Si-O 골격이 소수성을 갖는 유기치환기에 의해 보호되어 있지 않다면 **polyorganosiloxane**은 극성이 매우 큰 화합물로 될 것이다. 극성의 Si-O골격이 유기치환기에 의해 완전히 가려져 있기 때문에 소수성 화합물의 특성을 나타낸다. 또한 **polyorganosiloxane** 사슬사이에 매우 약한 분자간의 인력을 나타내기 때문에 표면장력도 매우 낮다[20]. 소수성 특성과 낮은 표면 에너지로 인하여 **polyorganosiloxane**으로 변형시킨 고분자화합물에서 **polyorganosiloxane phase**는 합체 계면으로 이동되어 각종 중합체의 표면으로 **siloxane** 성분이 나오게 된다. 이와 같은 특성은 각종 **two phase** 공중합체와 블렌드에서도 관측된다. 또한 **polyorganosiloxane**은 자외선 및 오존 저항성이 우수할 뿐만 아니라 생체 적합성도 우수하고 **siloxane**의 자유 체

적이 매우 커서 느슨하게 쌓여있는 구조를 가지게 되어 그 결과 기체투과성도 우수하다[21~23].

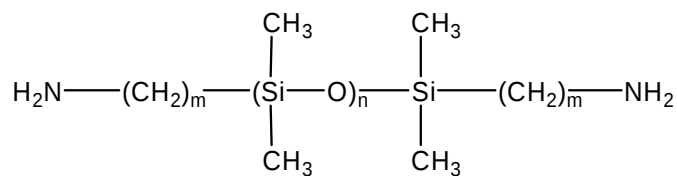
Polydimethylsiloxane(PDMS)는 polyorganosiloxane의 일종으로 Si와 O 원자의 결합으로 이루어진 Si-O결합이 고분자 사슬을 이루는 화합물로서 Si 원자에 두 개의 메틸기가 결합되어 있다. PDMS는 열안정성, 자외선 및 오존에 대한 산화 안전성, 내용제성 및 내수성 등이 우수할 뿐만 아니라 낮은 표면에너지(15~22 dyne/cm)를 지니고 있어 고분자를 변성시키는 재료로 많이 사용되고 있다[24~26]. 현재 합성에 많이 응용되고 있는 PDMS의 화학적 구조를 Fig. 1에 나타내었다.

Table 1. Characteristics of various polyols [12,15]

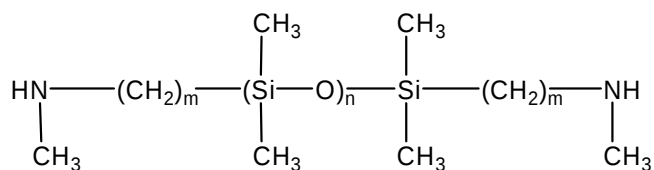
Polyols	Advantages	Disadvantages
Polyethers	• Excellent softness and flexibility • Good hydrolytic figures • Cheaper in most cases than polyesters • Low to high molecular weight available • Better solvent resistance	• Reduced adhesion to low energy surfaces • UV & weather not as good as polyester • Not as tough as polyester • Lower physical properties than polyester
Polyesters	• Highly polar-excellent adhesion to low energy surfaces • Low to high molecular weight available excellent toughness & abrasion resistance • Better physical properties than the polyesters noted	• Less solvent resistance • Hydrolytic stability no as good as other diols • Higher raw material cost than polyethers

Table 2. Melting temperature(T_m) and glass transition temperature(T_g) of polyols [27]

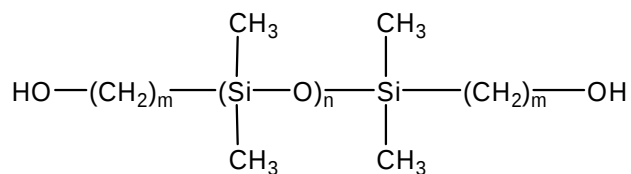
Classification	Polyols	T_m ($^{\circ}\text{C}$)	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
Polyester	Poly(ethylene adipate)	50	-70, -50
	Poly(butylene adipate)	46 ~ 60	-68
	Poly(neopentyl adipate)	37, 80	-
	Poly(hexamethylene adipate)	56	-
	Poly(butylene azelate)	38 ~ 41	-75, -57
	Poly(butylene sebasate)	58 ~ 67	-57
	Polycapactone	53 ~ 55	-70, -60
Polyether	Poly(ethylene oxide)	66	-53
	Poly(propylene oxide)	70	-76
	Poly(tetramethylene oxide)	36 ~ 55	-85
Polycarbonate	Poly(butylene carbonate)	60	-
	Poly(hexamethylene carbonate)	60	-



α,ω -Aminoalkyl terminated polydimethylsiloxane



α,ω -N-methylaminoalkyl terminated polydimethylsiloxane



α,ω -Hydroxyalkyl terminated polydimethylsiloxane

Fig. 1. Chemical structures of α,ω -organofunctionally terminated polydimethylsiloxane oligomers[28].

2. 2. 이소시아네이트(isocyanate) 화합물 [27,29]

폴리우레탄을 합성할 때 사용하는 이소시아네이트(isocyanate)의 종류에 따라 중합체의 물성은 차이가 많이 난다. 자주 사용되는 isocyanate는 방향족(aromatic) 계열과 지방족(aliphatic) 계열 두 가지 종류가 있는데, 이들의 구조와 물성을 각각 Table 3과 4에 나타내었다. Aromatic 계열의 isocyanate는 aliphatic 계열에 비해 값이 싸고, T_g 가 높아 강인성과 접착력이 우수한 성질을 나타내는 반면에 수분산시 isocyanate가 물과의 반응성이 크고, 방향족기에 의해 변색되어지는 결과를 초래한다. Aromatic isocyanate 중 가장 많이 사용되는 toluene diisocyanate(TDI), methylene diphenyl diisocyanate(MDI) 또는 이들의 변성체나 유도체는 신발용, 탄성섬유, coating제, 접착제, binder 및 sealant에 광범위하게 응용되고 있다.

Aliphatic 계열의 isocyanate는 비교적 값이 비싸고, 접착력은 aromatic 계열의 isocyanate에 비해 낮지만, T_g 가 낮아 유연성이 좋다. 그래서 빛에 대한 안정성을 중요시 할 경우 aliphatic 계열의 isocyanate를 선택하고, 비용이 중요한 인자로 생각될 때는 aromatic 계열의 isocyanate를 선택하여 사용한다. aliphatic 계열 중 hexamethylene diisocyanate(HDI)는 aliphatic중 가장 광범위하게 사용되고 있는 것 중의 하나로서, aromatic 계열 isocyanate에 비해 활성수소와의 반응속도는 느리지만, 입체 장애성이 없기 때문에 비교적 반응성이 크다. 특히 무황변성 폴리우레탄으로의 응용에 광범위하게 사용되고 여러 가지의 변성체, 유도체로서 사용되고 있다. 그리고 aliphatic중 지환족(alicyclic)인 isophorone diisocyanate(IPDI)는 HDI와 마찬가지로 내광성, 특히 무황변성에 우수한 폴리우레탄을 만들고 2개의 NCO는 1급 및 2급으로 각각의 반응성은 고유의 특징이 있고 증기압은 HDI보

다 낮은 것이 특징이다.

2. 3. 이온성기(ionomer) 화합물

수분산성 폴리우레탄 제조 시 중합된 고분자를 물에 유화시키기 위하여 친수성기를 가지고 있는 **ionomer**를 도입하여 물에 분산시킨다. 이러한 **ionomer**에 의하여 폴리머 입자의 표면에 이온성기가 존재하여 분산 입자를 안정화시킨다[30,31]. 특별한 경우에는 분산 안정성을 향상시키기 위하여 비이온성 안정제를 첨가할 때도 있다. **Ionomer**는 **isocyanate**로 종결된 **prepolymer**에 화학적으로 결합하거나, **prepolymer**의 사슬 연장에 사용되는 사슬연장제를 통해 화학적으로 결합하게 된다. **ionomer**는 종류에 따라 양이온, 음이온, 비이온성으로 나뉜다. 주요 음이온성기는 -COO- 와 -SO^{3-} 등이 있으며, 이것은 이온성기의 중화에 의해 형성된다. 중화된 이온성기는 친수성으로 유화제의 사용 없이 폴리우레탄을 물에 분산시키며, 분산된 입자의 크기는 이온성기의 양과 해리 정도에 의존하게 된다. 분산에 있어서 점도는 폴리우레탄의 분자량과 관계없이 평균 입자크기, 입자분포, 고형분 함량 등에 의해 변한다. 또한 분산된 수분산성 폴리우레탄의 인장강도, 신장률, 경도 및 유연성 등과 같은 물리적 성질은 폴리우레탄의 **building block**의 화학적 구조와 분산상에 따라 좌우되어진다[32,33].

Table 3. Typical diisocyanates used in the synthesis of polyurethane

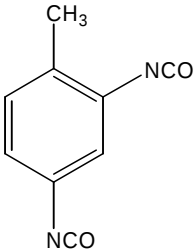
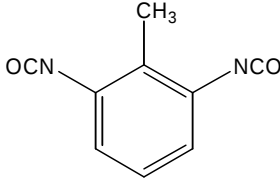
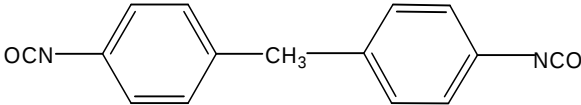
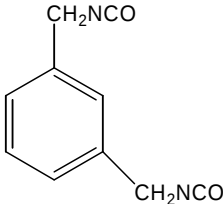
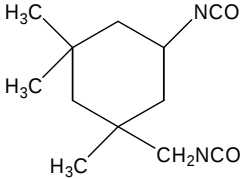
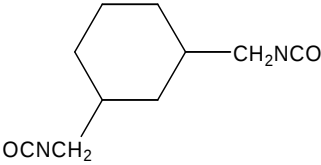
Diisocyanate	
Aromatics	Aliphatics
 2,4 isomer  1,6 isomer Toluene diisocyanate (TDI)  Methylene diphenyl diisocyanate (MDI)  Xylene diisocyanate (XDI)	$\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$ Hexamethylene diisocyanate (HDI)  Isophorone diisocyanate (IPDI)  4,4-Dicyclohexylmethane diisocyanate (H₁₂MDI)

Table 4. Characteristics of various diisocyanates [27]

	TDI	MDI	HDI	IPDI	XDI	H ₁₂ MDI
Molecular weight	174.16	250.26	168.20	222.28	188.20	262.00
Specific gravity	1.22 (20/ 4)	1.19 (20/ 4)	1.04	1.06 (20/ 4)	1.20 (20)	1.07 (25/ 4)
Refractive index	1.57	-	1.45	1.48	-	-
Viscosity (cp)	3	solid	125 (20°C)	15 (20°C)	3.6 (20°C)	29 (25°C)
Freezing point (°C)	12 ~ 14	37 ~ 38	-67	-60	-	10 ~ 15
Vapor pressure (mmHg)	10/ 20°C	10/ 25	10/ 25	3×10/ 20	6/ 151	7×10/ 25
Ignition point (°C)	132	202	140	163	185	201

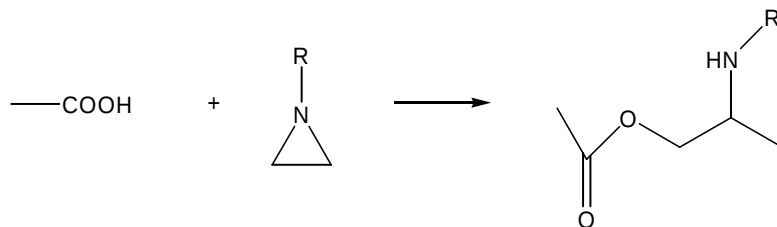
2. 4. 사슬연장제 및 가교제

Prepolymer의 분자량 증가를 위해 사용하는 사슬연장제는 통상 이관능기와 다관능기로 구분되며 이관능기는 선상에 분자 사슬을 연장시키고, 다관능기는 분자사슬을 분기시키고 다시 거기서부터 중합이 행해진다. 이관능기 사슬연장제로 diamine을 사용할 경우 diol을 사용할 경우보다 더 좋은 물성을 나타내며, polymer 입자의 표면에 이온성기가 존재할 때 폴리우레탄의 분산입자는 안정화 될 수 있다. 이와 더불어 폴리올과 처음부터 우레탄화 반응에 첨가하거나, 분산된 prepolymer에 첨가하여 중합 분자간 가교결합을 시키는 가교제는 수분산성 폴리우레탄의 물성 변화에 중요한 역할을 한다. 수분산성 폴리우레탄 필름의 형성과정에서 물을 용매로 쓰기 위하여 도입한 ionomer의 친수성기는 도막 형성 후 물에 대한 저항력이 유기용제를 용매로써 사용하여 만든 고분자 도막에 비해 내수성이 떨어지고, 또한 가교밀도가 떨어지므로 내용제형이나 인장강도의 물성도 취약하다. 특히 내수성의 문제로 인한 사용범위의 제한은 수분산성 폴리우레탄의 걸림돌이 되어왔다. 이러한 문제점을 개선하고자 라텍스 가교 고분자등과 같이 수지들에 화학적 가교구조를 형성시키는 방법이 연구되어 지고 있다.

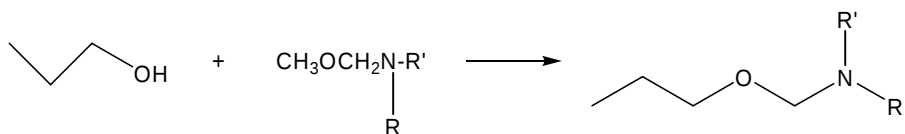
가교된 수분산성 폴리우레탄을 제조하는 방법은 pre-crosslinking과 post-crosslinking로 나눌 수 있다. 먼저 pre-crosslinking 방법은 가교제로 주로 다관능기 이소시아네이트를 사용하는데 이 방법은 제조 과정에서 다관능기 이소시아네이트가 prepolymer와 혼합되어 prepolymer의 점성이 상승되고 또한 최종 제조되는 분산체가 융착(coalescence)되는 문제점을 가지고 있다. Post-crosslinking은 prepolymer를 물에 분산시킨 다음 가교제를 첨가하게 되며, 가교결합은 가교제가 첨가된 분산체가 상온에서 코팅되는

과정 또는 필름을 형성하는 과정에서 이루어진다. 폴리우레탄에 주로 사용되는 가교제의 가교 메커니즘을 Fig. 2에 나타내었다[34]. 이 중 유기관능성 **silane**은 NCO 말단 PU prepolymer의 커플링제로 오래 전부터 사용되어 왔으며, 특히 **alkoxy**형 **silane**의 경우에는 상온의 습기로 가수분해가 일어나 안정한 **siloxane** 구조로 변하면서 3차원 **network** 구조를 얻을 수 있는 장점이 있다[35]. 또한 **alkoxy**형 **silane**은 **silane**에 붙어있는 **alkoxy group**에 의해서 가교속도 및 물성 등을 조절할 수 있다. 예를 들어 **diakoxy silane**형 화합물은 **trialkoxo type** 보다 가교속도가 느리고 **modulus**가 낮은 유연한 물성을 가지고 있다[36]. 이와 같이 **silylated** PU가 가지는 장점으로 인해 최근 하이브리드 고분자계에 대한 연구가 많이 진행되고 있으며 산업적인 측면에서도 폭넓게 응용되고 있다. 이는 기본적으로 **silylated** PU의 대부분 성분을 차지하는 PU 구조 제어가 타 고분자에 비해 비교적 쉬우며, 원료의 선택뿐만 아니라 제조 공정상의 많은 변수가 적용될 수 있는 **tail-made**형으로 제조가 가능하기 때문이다. 그리고 향상된 자외선 폭로 안정성, 내후성, 뛰어난 기재 접착 특성 등을 가진 **silylated** PU는 현재 일반 건축분야 외에도 **poly(vinyl choride)** (PVC), **acrylonitrile butadiene styrene** (ABS) 등 다양한 **plastic** 기재 접착분야 등에 응용되고 있으며, 또한 내수성, 내열성 증진의 목적으로 일부 업체에서 수분산성 폴리우레탄에의 접목이 시도되고 있다[37,38].

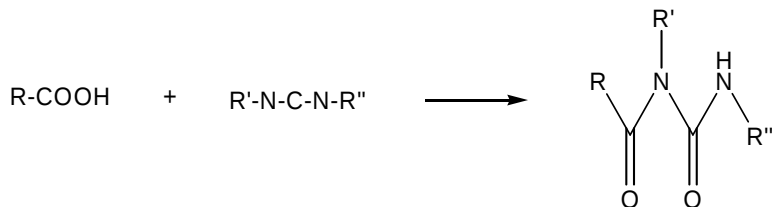
Azirdinde



Melamine



Carbodiimide



Epoxy silane

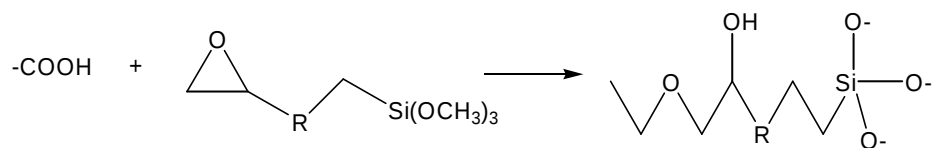


Fig. 2. Crosslinkers for polyurethane[34].

3. 재료 및 방법

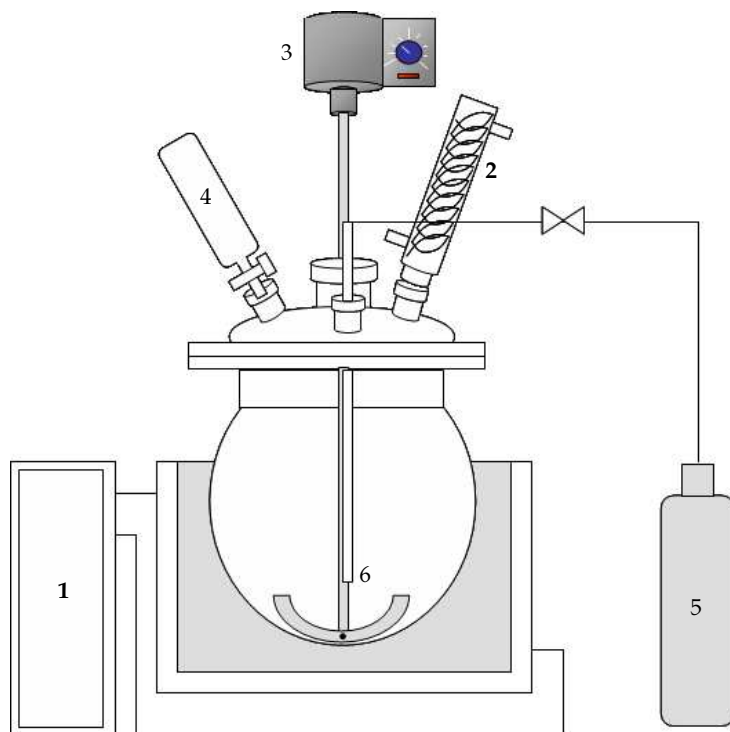
3. 1. 시 약

수분산성 폴리우레탄 합성을 위해 본 연구에서는 사용한 시약을 Table 5에 나타내었다. 폴리올은 분자량이 2,000인 poly (tetramethylene glycol) (PTMG, Aldrich, 1급 시약)와 분자량이 1,800인 α,ω -hydroxyalkyl polymethyl siloxane(PDMS, Dow Corning, 1급 시약)를 60 °C에서 5시간 감압 건조시켜 사용하였다. 디이소시아네이트로 사용된 isophorone diisocyanate (IPDI, TCI, 1급 시약)와 이온기 도입을 위해 사용된 dimethylol propionic acid (DMPA, LOJIT, 공업용)와 촉매인 di-n-butyltin(IV) dilaurate (DBTDL, LOJIT, 공업용)는 추가 정제 없이 사용하였다. Prepolymer backbone의 COOH를 중화시켜 분산매의 입자형태를 만들기 위하여 중화제로 triethyl amine(TEA, Junsei, 1급 시약)를 사용하였다. 사슬 연장제는 ethylene diamine (EDA, Junsei, 1급 시약)을 사용하였다. 용매로 사용된 아세톤은 삼천화학의 1급 시약을 사용하였다. 폴리우레탄 분산 시 사용된 물은 distilled deionized water (DDI)를 3시간 동안 질소를 불어넣어 용해되어 있는 산소를 질소로 치환한 후 사용하였다.

3. 2. 합 성

본 연구에서는 부반응을 줄이고 중합계의 조절이 용이한 2단계 중합법으로 수분산성 폴리우레탄을 합성[39]하였으며, 메카니즘은 Fig. 4와 같다. 실험장치는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 교반기, 환류 냉각기, 질소 유입구, dropping funnel이 장착된 2L 4구 플라스크를 행하였으며, 합성에 사용된

원료의 조성은 **Table 6**에 나타내었다. 일정량의 PDMS와 PTMG를 칭량하여 4구 플라스크에 투입하고 진공을 걸어주어 수분을 완전히 제거한 후 질소분위기 하에서 IPDI, 아세톤과 촉매인 DBTDL을 투입하였다. 그리고 나서 70 °C까지 승온시켜 약 3시간 동안 반응시키고 다시 온도를 낮추어 DMPA를 투입하여 다시 70 °C에서 4시간 동안 반응시키면서 반응물의 NCO 함량을 **dibuthylamine** 역적정법으로 측정하여 잔류 NCO 함량이 이론치에 도달하였는지 확인하였다. 반응기의 온도를 50 °C로 내린 후 계산된 양의 TEA를 첨가하여 30분 동안 중화반응을 시켜 이온화된 **prepolymer**를 얻었다. 이를 300 rpm으로 교반하면서 DDI water를 일정한 속도로 투입하여 수분산성 NCO 말단 **prepolymer**를 얻었다. 계산된 양의 EDA를 잔여물에 녹여 반응기에 투입하고 3시간 동안 반응시켜 최종 쇄연장된 수분산성 폴리우레탄(PUD)을 합성하였다. 또한, PTMG와 PDMS 폴리올을 1:1로 혼합하여 제조한 수분산성 폴리우레탄(PUD-3)에 **silane** 가교제를 첨가하여 가교화된 수분산성 폴리우레탄을 제조하였다.



- | | |
|---------------------------|-----------------------|
| 1. Temperature controller | 2. Condenser |
| 3. Motor | 4. Dropping funnel |
| 5. Nitrogen bomb | 6. Mechanical stirrer |

Fig. 3. Apparatus for the preparation of PUD.

Table 5. Chemicals used for the preparation of PUD

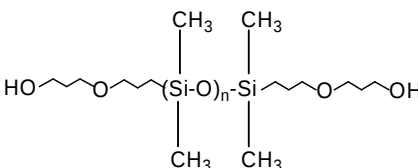
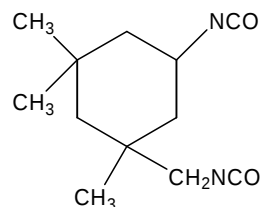
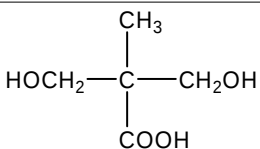
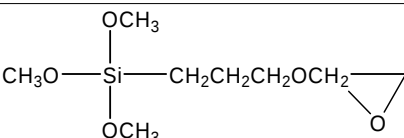
Name	Abb.	Structure	Supplier
Poly(tetramethylene) glycol	PTMG	$\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$	Aldrich
α,ω -hydroxyalkyl polymethylsiloxane	PDMS		Dow Corning
Isophorone diisocyanate	IPDI		TCI
Dimethylolpropionic acid	DMPA		LOJIT
Dibutyltin dilaurate	DBTDL	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2]_2\text{Sn}[(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3]_2$	LOJIT
Triethylamine	TEA	$(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$	Junsei
Ethylene diamine	EDA	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Junsei
Glycidoxypropyl trimethoxysilane	Silane		Dow Corning

Table 6. Recipes for the preparation of PUD

	Sample No.	Amount (mol)					
		PTMG	PDMS	IPDI	DMPA	EDA	TEA
Variation of DMPA contents	PUD-1	0.0145	0.0145	0.060	0.011	0.020	0.011
	PUD-2	0.0130	0.0130	0.070	0.0206	0.0234	0.0206
	PUD-3	0.0125	0.0125	0.075	0.025	0.025	0.025
	PUD-4	0.0115	0.0115	0.080	0.0303	0.0267	0.0303
	PUD-5	0.0105	0.0105	0.092	0.0403	0.0307	0.0403
Variation of PDMS contents	PUD-6	0.0250	-				
	PUD-7	0.0200	0.0050				
	PUD-8	0.0150	0.0100				
	PUD-9	0.0100	0.0150	0.075	0.0250	0.0250	0.0250
	PUD-10	0.0050	0.0200				
	PUD-11	-	0.0250				

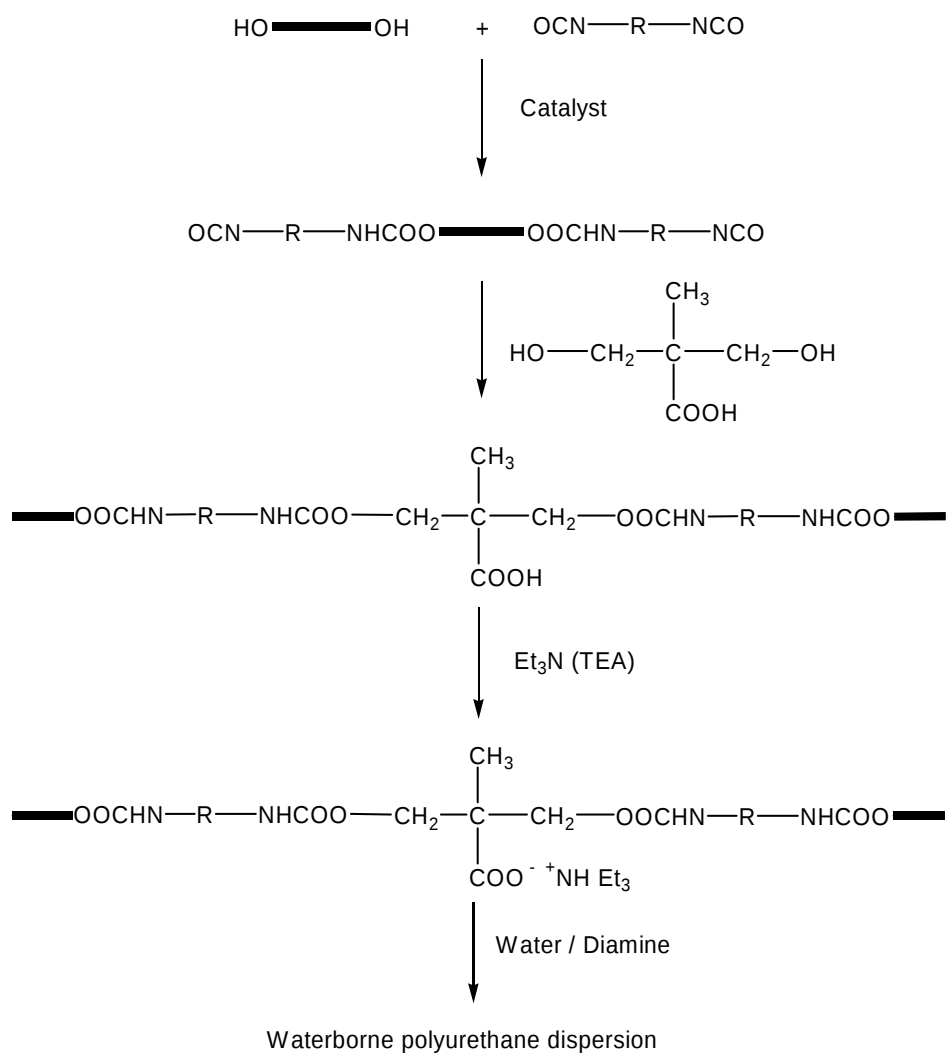


Fig. 4. The preparation process of PUD.

3. 3. 측정 및 분석

PUD의 합성 여부와 화학적 구조는 **fourier transfer infrared spectroscopy (FT-IR, Perkin-Elmer, Spectrum GX)**을 사용하여 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 영역의 **spectrum**으로 확인하였다.

합성된 PUD의 분자량은 **gel permeation chromatography (GPC, Waters R-401)**를 이용하여 측정하였다. GPC 측정 시 합성한 **polymer**를 0.4 g/L 로 THF에 녹인 후 사용하였으며, 검량선은 **polystyrene** 표준용액을 사용하여 작성하였다. 흐름 속도는 1 mL/min 으로, 검출기는 **refractive index detector (R/I)**를 사용하였고, **pore size**가 $10^2, 10^3, 10^4, 10^5 \text{ \AA}$ 인 4개의 **styragel** 칼럼을 사용하였다. 입자크기 및 분포는 **particle size analyzer (SHIIMADZU, SALD-2001)**를 사용하였으며, 적당한 양의 시료를 채취하여 탈이온수로 $1 \text{ wt\%}$ 로 희석하여 측정하였다.

인장강도와 신장률은 **universal testing machine (UTM, Houns field HTE-5000 M)**을 이용하여 측정하였다. UTM 측정을 위해 테프론 필름에 일정 두께로 PUD를 캐스팅 한 후, 상온에서 24 h 동안 건조한 뒤 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 다시 하루 동안 건조하여 두께 $0.2 \pm 0.02 \text{ mm}$, 폭 5 mm , 길이 20 mm 인 필름상으로 제조하였다. UTM 사용 시 **gauge length**는 20 mm , **cross-head speed**는 50 mm/min 로 하였다.

PUD 필름은 접촉각 측정기(CTA400, SEO)를 사용하여 물에 대한 접촉각을 측정한 다음에 **Young-Fowkes-Good equation**[39]의 방법으로 표면에너지를 계산하였다. PUD **film**은 슬라이드 글라스에 PUD를 얇게 도포시킨 후 **dry oven**에서 12 시간 동안 충분히 건조시켜 물과 소량의 용제를 완전히 제거한 후 측정하였다. 그리고 PUD 필름의 표면 원소 분석은 **X-ray**

photoelectron spectrometer(XPS, THERMO VG SCIENTIFIC, MultiLab 2000)를 사용하여 측정하였다.

열적특성은 differential scanning calorimeter (DSC, PERKIN-ELMER, Pyris 1)를 이용하여 -60 °C에서 200 °C까지 10 °C/ min의 승온속도로 질소 분위기하에서 열적 변화를 측정하였다. PUD의 열안정성을 측정하기 위해 thermogravimetric analyzer (TGA, Perkin Elmer, Pyris1)를 이용하여 분해 온도를 측정하였다. 분해온도는 질소분위기 하에서 승온속도 10 °C/ min, 온도 범위 50 ~ 600 °C로 하여 측정하였다.

PUD 필름의 함수율은 ISO 62-1980(E)에 의거하여 측정하였으며, 필름을 25 °C 물에 24 h 간 담지 시킨 다음 필름(20 × 40 × 1 mm)의 건조무게 (W_1)를 먼저 잰 후 물이 흡수된 필름의 무게(W_2)를 구하여 식 (1)과 같이 필름의 함수율(W_{H2O})을 계산하였다.

$$W_{H2O} = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (1)$$

4. 결과 및 고찰

4. 1. PUD의 합성 및 구조

합성된 PUD의 구조는 FT-IR을 사용하여 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 5와 6에 나타내었다. Fig. 5는 본 연구에서 사용한 폴리올인 PTMG와 PDMS, 그리고 이 두 폴리올을 1:1로 혼합하여 제조한 PUD-3의 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 5(c)에서 보는 바와 같이 PTMG의 경우에는 3450 cm^{-1} 에서 OH 흡수 피크와 1113 cm^{-1} 에서 강한 C-O 피크를 나타내었고, Fig. 5(b)의 PDMS는 $1024\sim1100\text{ cm}^{-1}$ 에서 Si-O-Si 결합에 기인한 흡수 피크, 802 cm^{-1} 에서 Si-CH₃에 기인한 흡수 피크, 3460 cm^{-1} 에서 OH기에 기인한 흡수 피크가 각각 나타났다. Fig. 5(a)는 PTMG와 PDMS를 1:1로 혼합하여 합성한 PUD-3의 FT-IR 결과를 나타낸 것으로 $1021\sim1122\text{ cm}^{-1}$ 에서 Si-O-Si 결합, 1730 cm^{-1} 에서 우레탄 결합의 C=O 기, 3360 cm^{-1} 에서 NH기에 기인한 흡수 피크가 각각 나타나, PTMG와 PDMS가 혼합된 PUD-3이 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 6은 PTMG와 PDMS의 혼합비를 달리하면서 중합한 PUD의 FT-IR 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 3360 cm^{-1} 의 NH 피크와 1730 cm^{-1} 에서의 C=O 피크로써 우레탄기가 형성됨을 확인할 수가 있었고, PDMS 함량이 증가할수록 $1021\sim1122\text{ cm}^{-1}$ 에서 Si-O-Si 결합의 흡수 피크와 802 cm^{-1} 에서 CH₃-Si 결합의 흡수 피크의 폭이 증가하는 것을 볼 수 있었다.

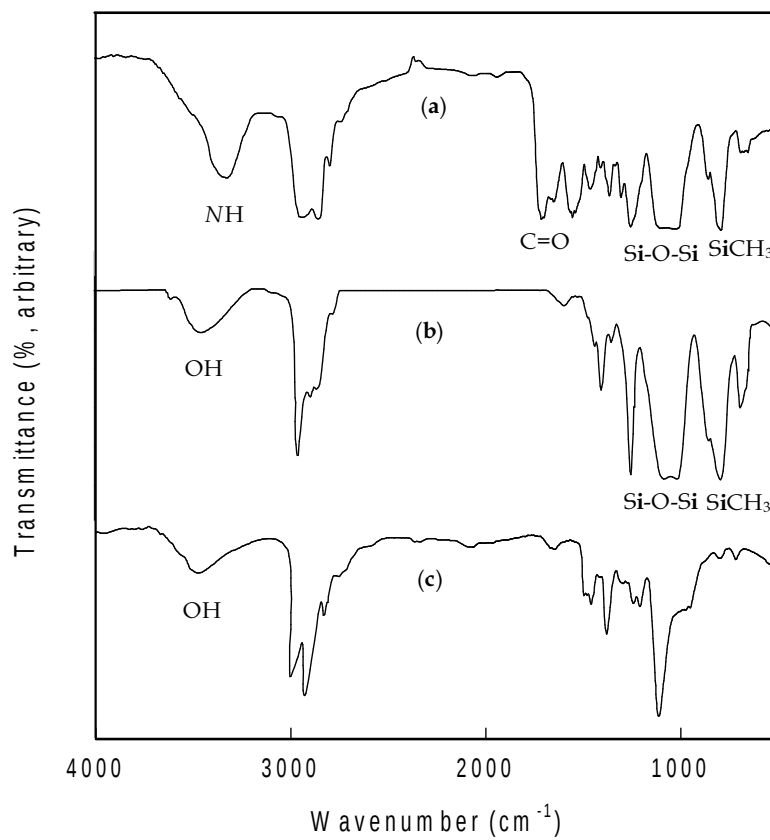


Fig. 5. FT-IR spectra of (a) PUD-3, (b) PDMS and (c) PTMG.

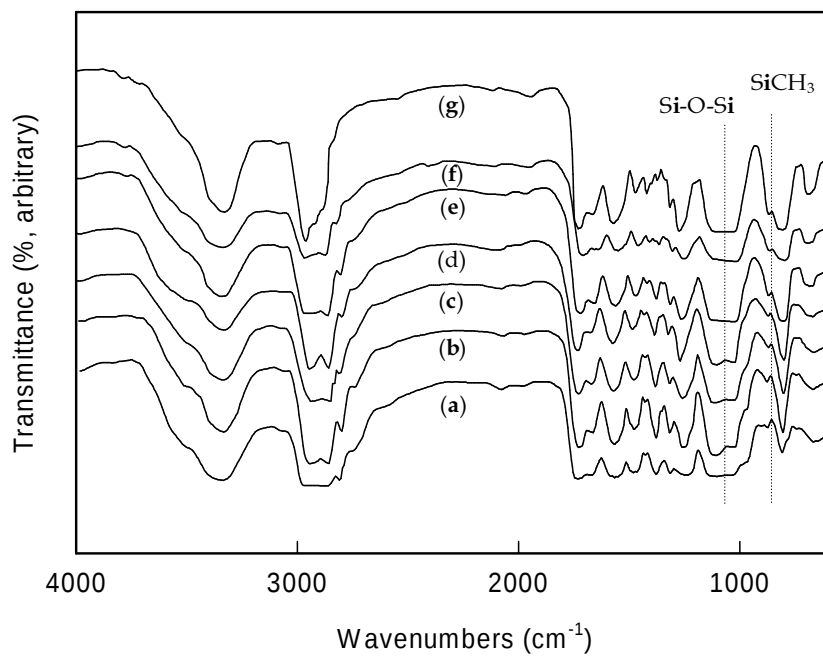


Fig. 6. FT-IR spectra of (a) PUD-6, (b) PUD-7, (c) PUD-8, (d) PUD-3, (e) PUD-9, (f) PUD-10 and (g) PUD-11.

4. 2. PUD의 입자크기 및 분포도 변화

Fig. 7과 8은 각각 PTMG와 PDMS 비를 1:1, NCO/OH 비를 1.5로 고정하고 DMPA 함량을 고형분을 기준으로 2 wt%에서 8 wt%로 변화시키면서 합성한 PUD의 유화입경의 변화와 그에 따른 분산도와의 관계를 나타낸 것이다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 DMPA의 함량이 2 wt%에서 8 wt%까지 증가할수록 유화입경이 작아지는 것으로 나타났다. 이온기가 함유된 PU prepolymer 내에 물이 투입되는 초기에는 이온기안에 물이 포함되어 있는 water-in-polymer 에멀전이 형성되고 물의 첨가가 더욱 진행됨에 따라 점도의 상승과 더불어 상전이가 일어나게 되는데 이 때 점도가 낮은 물이 연속상이 되고 고분자 물질이 분산상인 상태의 에멀전을 형성한다. 따라서 이러한 분산 거동에서 이온기의 함량이 적을 경우, prepolymer의 소수성이 크고 분자량이 높으므로 상전이가 용이하게 일어나지 못하기 때문에 유화입경이 커진다고 생각 할 수 있으며, 반대로 이온기의 함량이 많아질수록 상전이가 용이하게 일어나, 유화 입경이 작아질 것이다. 그리고 Fig. 8에 나타낸 DMPA 함량에 따른 분산도를 살펴보면, 전체적으로 DMPA의 함량에 관계없이 단분산 형태를 띠고 있는 것을 확인 할 수 있으며, 또한 DMPA의 함량이 증가함에 따라 분산도의 폭이 줄어드는 것을 볼 수 있었다.

Fig. 9는 DMPA 함량을 5 wt%, NCO/OH 비를 1.5로 고정한 후 PTMG와 PDMS 비를 변화시켜가며 합성한 PUD의 유화입경변화를 나타낸 것이다. PTMG와 PDMS를 단독 폴리올로 사용하여 합성한 PUD-6과 PUD-11의 유화입경은 각각 146 nm, 145nm로 얻어졌다. 한편 PTMG와 PDMS의 혼합 폴리올을 사용하여 제조한 PUD의 유화입경은 PDMS의 함량이 40 mol%와 60 mol% 일 때 각각 200 nm 및 210 nm로 크게 증가하였다. 이는 PDMS

의 소수성 성질 때문에 PDMS의 함량이 높을수록 계면에서 물과 접하는 친수성 면적이 적어지므로 유화입경이 커지는 것으로 생각된다. 그리고 이는 두 폴리올의 상용성으로 설명할 수 있는데, 이러한 상용성은 두 폴리올의 용해도 상수값에 의해 평가된다. PDMS의 용해도 상수값(δ)은 $7.3 \sim 7.5 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ 로 PTMG의 용해도 상수값인 $\delta = 9.2 \sim 9.9 \text{ cal}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$ 보다 적은 소수성 특성을 보인다[40]. 따라서 PTMG와 PDMS의 혼합 폴리올계에서 PDMS의 함량이 증가하면 두 폴리올의 용해도 차이에 의한 친수성향의 감소와 에멀전내 두 폴리올의 분자간 반발에 의해 유화입경이 커지는 것으로 사료된다. 이러한 결과는 Ahn 등[12]이 보고한 poly(butyl adipate) glycol (PBAG)와 poly(tetramethylene oxide)glycol(PTMG)와 같이 상용성이 적은 혼합 폴리올계에서는 PTMG 함량이 증가할수록 유화 입경이 현저히 증가하였지만, 이와는 달리 Cho 등[15]은 poly(hexamethylene carbonate) glycol(PHMCG)와 PTMG와 같이 상용성이 있는 혼합 폴리올계에서 두 폴리올의 함량 변화에 따른 유화입경의 변화가 거의 없었다는 결과가 뒷받침해주고 있다.

한편 PTMG와 PDMS의 단독 폴리올로 합성한 PUD-6과 PUD-11의 유화입경은 PTMG와 PDMS의 친수성기의 차이에 의해 유화입경의 차이가 있을 것으로 생각되지만 Fig. 9에서 약 145 nm로 비슷하게 나타나고 있는데, 이는 PDMS의 분자량이 1,800으로 PTMG의 분자량인 2,000보다 작지만, 주로 에멀전내 두 폴리올의 분자간 반발이 입자크기에 더 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다.

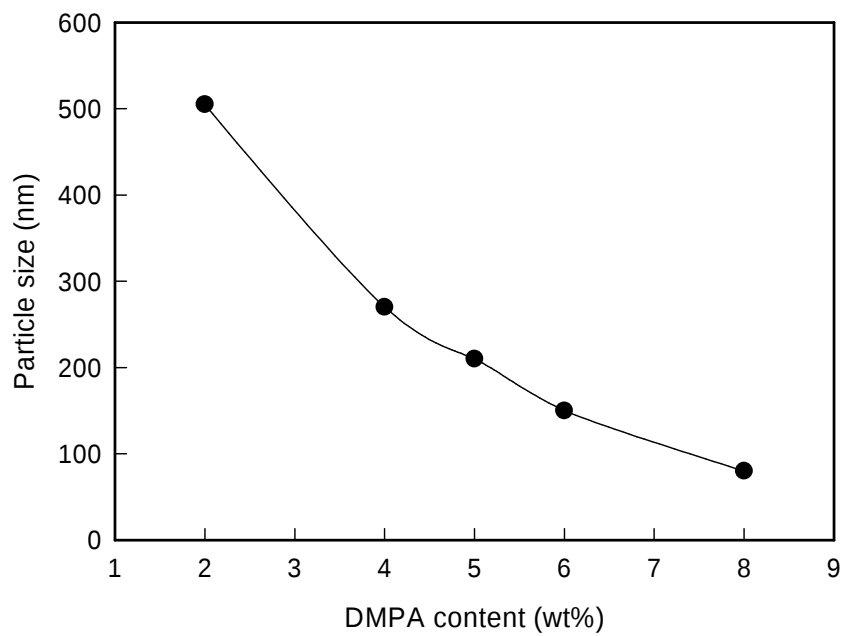
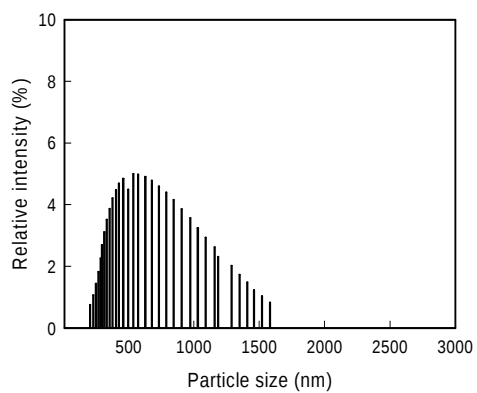
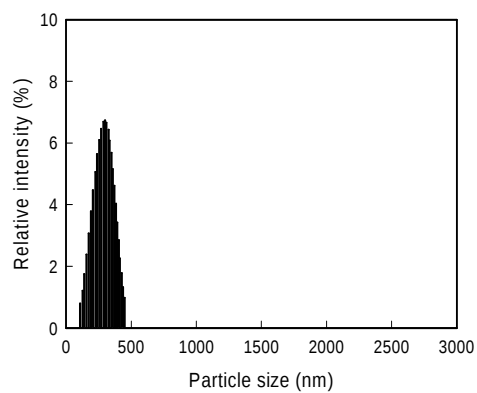


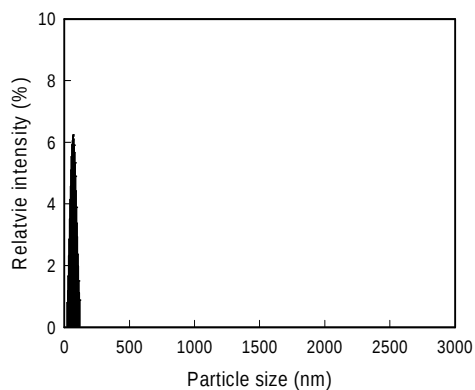
Fig. 7. Change of particle size of PUD as a function of DMPA content.



(a) 2 wt%



(b) 5 wt%



(a) 8 wt%

Fig. 8. Plot of polydispersity of PUD as a function of DMPA content ; (a) 2 wt%, (b) 5 wt% and (c) 8 wt%.

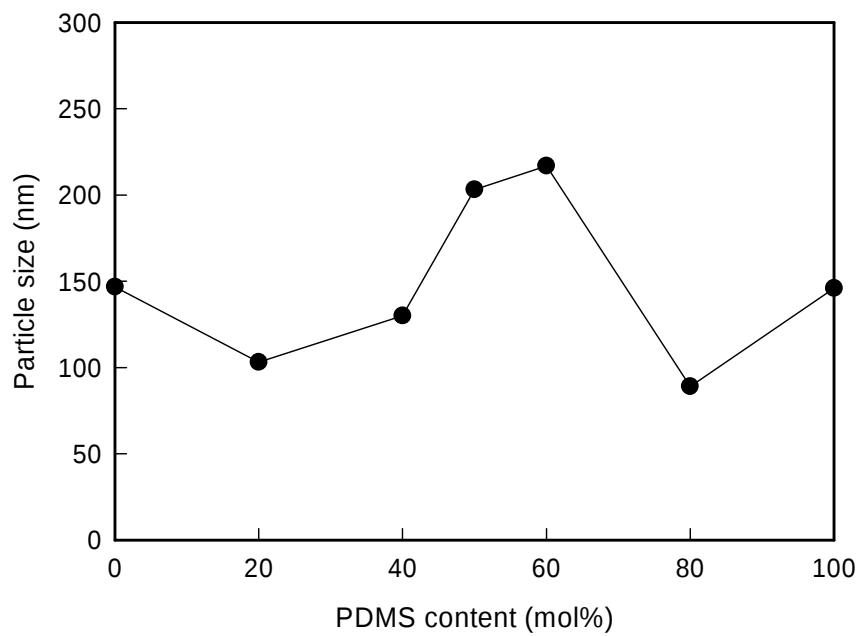


Fig. 9. Change of particle size of PUD as a function of PDMS content.

4. 3. PUD의 분자량 변화

Fig. 10은 수분산성 폴리우레탄의 분자량 변화에 대한 DMPA 함량의 영향을 살펴보기 위해 전체 PTMG와 PDMS 비를 1:1, NCO/OH 비를 1.5로 고정하고 DMPA 함량을 2 wt%에서 8 wt%로 변화시키면서 제조한 PUD의 분자량을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 DMPA 함량이 2 wt%에서 8 wt%로 증가함에 따라 중량 평균 분자량($\overline{M}_w$)이 21,000에서 16,000으로 감소하는 것으로 나타났다. 이와 같이 분자량 변화가 일어나는 이유는 반응에 관여하는 [OH]기에 포함되는 polyol의 [OH]의 양이 상대적으로 감소하고 DMPA의 [OH]의 양이 증가함에 따라 분자량이 적은 DMPA의 양이 중합체 내에 증가하여 수분산성 폴리우레탄의 분자량이 감소하는 것으로 생각된다[17].

Fig. 11은 DMPA 함량을 5 wt%, NCO/OH 비를 1.5로 고정한 후 PTMG와 PDMS 비를 변화시켜가며 합성한 PUD의 분자량 변화를 나타낸 것이다. PTMG와 PDMS를 각각 단독 폴리올로 합성한 PUD의 분자량은 23,000과 15,000으로 나타났다. 그러나 PTMG와 PDMS 혼합 폴리올인 경우에는 PDMS의 함량이 증가할수록 분자량은 감소하는 경향을 보였다. 이는 PTMG가 PDMS에 비해 상대적으로 분자량이 크고 폴리올간의 비상용성으로 인하여 PDMS의 도입이 우레탄 결합 형성을 상호 방해해 함량이 증가할수록 분자량은 감소하는 것으로 생각된다.

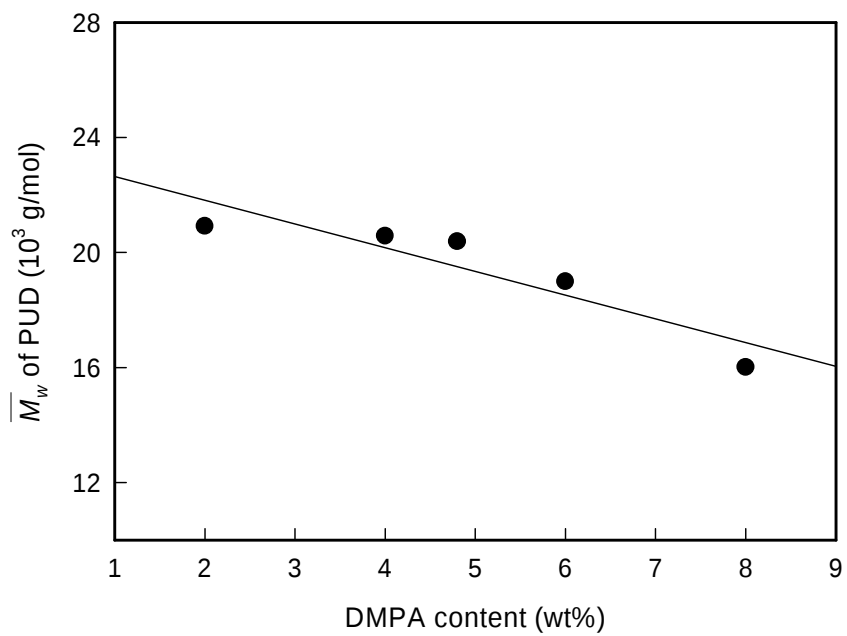


Fig. 10. The effect of DMPA content on $\overline{M}_w$ of PUD.

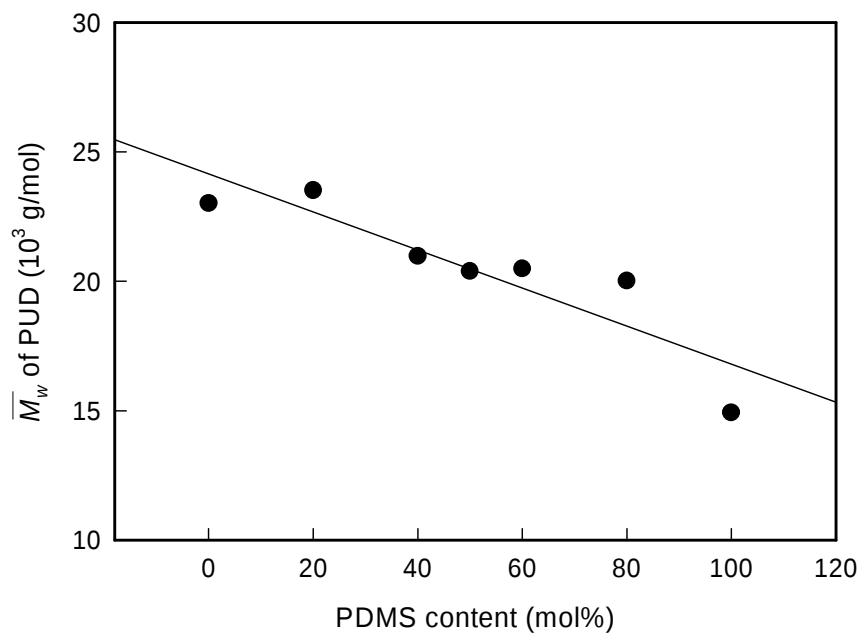


Fig. 11. The effect of PDMS content on $\overline{M}_w$ of PUD.

4. 4. PUD의 접착각 및 표면에너지 변화

Table 7은 prepolymer의 NCO/OH 비를 1.5로 고정한 후, DMPA의 함량과 PTMG와 PDMS의 함량비를 달리하며 합성한 PUD의 접착각과 표면에너지 값을 나타낸 것이다.

Table 7에서 첫 번째 칼럼에 나타낸 DMPA 함량 변화에 따른 영향을 살펴보면 PUD의 접착각과 표면에너지는 DMPA 함량이 증가할수록 접착각은 감소하고 표면에너지는 증가하는 것으로 나타났다. Fig. 12는 필름 표면의 FTIR-ATR 측정결과를 나타낸 것으로써 DMPA의 함량이 증가할수록 DMPA의 카르복실기가 가지고 있는 C=O의 피크가 $1650\sim1720\text{ cm}^{-1}$ 에서 증가하고, $1021\sim1122\text{ cm}^{-1}$ 에서 Si-O-Si 결합의 흡수 피이크와 802 cm^{-1} 에서 CH₃-Si 결합의 흡수 피이크가 작아지는 것을 확인할 수 있었다. Table 7의 두 번째 칼럼에 나타낸 PTMG와 PDMS의 함량을 증가시킴에 따른 영향을 살펴보면 접착각 변화는 PDMS의 함량이 증가함에 따라 접착각은 증가하였고 표면에너지는 감소하였다.

Fig. 13은 PTMG와 PDMS 단독 폴리올계로 제조한 PUD-6, PUD-11과 PTMG와 PDMS를 1:1로 혼합하여 제조한 PUD-3 필름의 실제 접착각 이미지를 나타낸 것이다. PDMS 함량이 증가할수록 접착각이 증가하는 것은 PUD의 주사슬에 소수성 특성을 가진 PDMS의 함량이 증가함에 따라 이들이 표면에 배향하여 접착각은 증가하는 것으로 사료된다. 또한 이것은 필름의 표면의 화학조성을 분석함으로써 확인하였다.

Table 8은 XPS를 이용하여 PUD의 표면의 원소를 분석한 결과를 나타낸 것이다. PDMS 함량이 증가함에 따라 표면의 실리콘 함량이 증가하는 것을 알 수 있으며, 이와 대조적으로 질소의 함량은 소량 감소하는 것으로

나타났다. 이 결과로부터 실록산 세그먼트가 필름 표면에 배향됨으로써 실리콘의 함량이 증가되는 것을 알 수 있었다.

Table 7. Contact angle and surface energy of PUD film

	Sample No.	Contact angle(°)	Surface energy (mN/ m)
Variation of DMPA contents	PUD-1	75.28	28.1
	PUD-2	73.80	29.7
	PUD-3	73.61	30.3
	PUD-4	72.50	31.5
	PUD-5	71.68	32.1
Variation of PDMS contents	PUD-6	67.18	35.1
	PUD-7	72.11	31.7
	PUD-8	73.16	30.2
	PUD-9	74.15	28.2
	PUD-10	75.41	27.9
	PUD-11	75.44	27.9

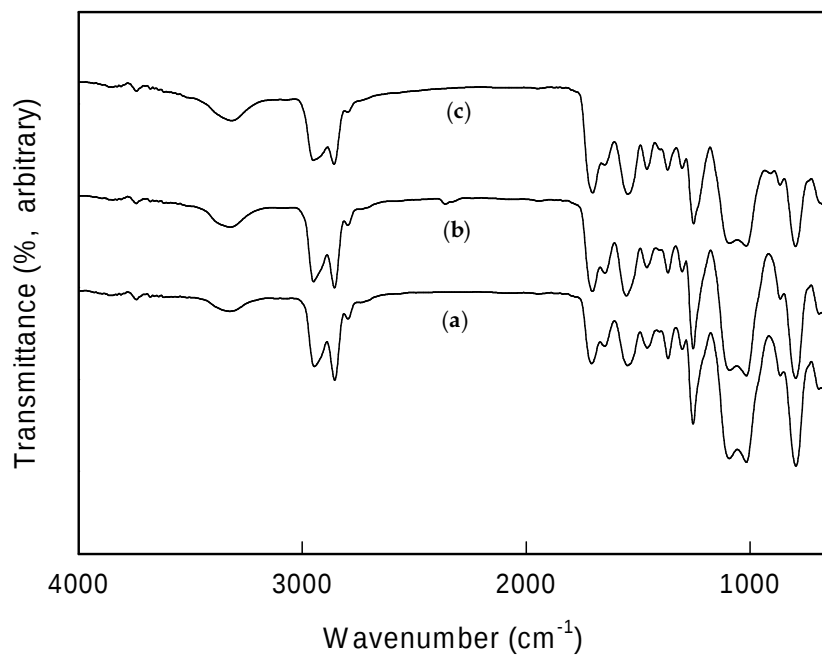
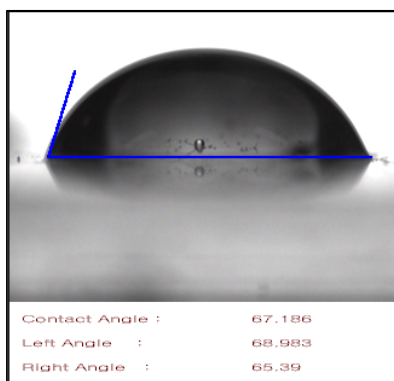
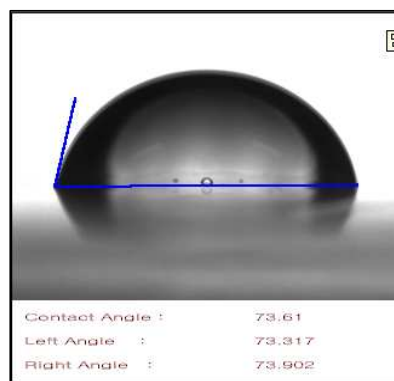


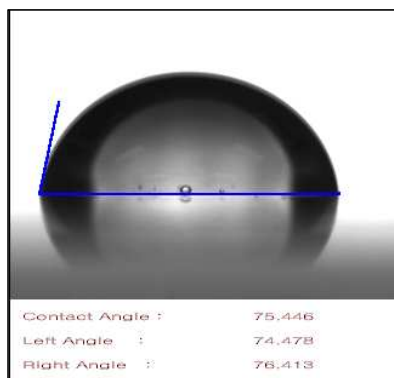
Fig. 12. FT-IR(ATR) spectra of (a) PUD-1, (b) PUD-3 and (c) PUD-5.



(a) PUD-6



(b) PUD-3



(c) PUD-11

Fig. 13. Contact angle images of the synthesized PUD film.

Table 8. Element composition data for the surface of PUD film

	Sample No.	Atomic percentage (%)			
		Carbon	Oxygen	Nitrogen	Silicon
Variation of DMPA contents	PUD-1	57.41	27.83	2.03	12.73
	PUD-2	57.12	28.75	2.04	12.09
	PUD-3	57.44	28.30	2.15	12.11
	PUD-4	56.51	28.94	2.54	12.01
	PUD-5	55.67	29.64	2.81	11.88
Variation of PDMS contents	PUD-6	61.15	35.34	3.51	-
	PUD-7	58.70	28.83	0.90	11.57
	PUD-8	57.51	27.59	3.07	11.83
	PUD-9	55.12	28.92	2.21	13.75
	PUD-10	52.46	31.18	2.04	14.32
	PUD-11	53.03	30.27	2.15	14.56

4. 5. PUD의 인장강도 및 신장률 변화

Fig. 14는 각각 PTMG와 PDMS 비를 1:1, NCO/OH 비를 1.5로 고정하고 DMPA 함량을 2 wt%에서 8 wt%로 변화시키면서 합성한 PUD의 인장강도와 신장률을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 DMPA의 함량이 2 wt%에서 8 wt%로 증가함에 따라 인장강도는 7.2 kg/cm^2 에서 49.8 kg/cm^2 로 증가하였다. 이에 반해 신장률은 1115 %에서 458 %로 감소하는 것으로 나타났다. 이는 DMPA의 함량이 증가함에 따라 소프트 세그먼트의 긴 체인을 가진 폴리올인 PTMG와 PDMS의 함량이 감소하고, 우레탄 그룹간의 거리가 짧아져 분자간 인력이 증가하기 때문으로 생각되며, 이러한 분자간 인력의 증가와 함께 우레탄 그룹내 수소와 COOH의 산소와의 수소결합으로 인해서 물리적 가교를 형성하게 되어 강도가 증가하며, 분자의 유동성이 제한을 받게 됨에 따라 신장률이 감소되는 것으로 이해할 수 있다 [12,41].

Fig. 15는 DMPA 함량을 5 wt%, NCO/OH 비를 1.5로 고정한 후 PTMG와 PDMS 혼합비를 변화시켜가며 합성한 PUD의 인장강도와 신장률의 변화를 나타낸 것이다. PTMG와 PDMS 단독으로 사용하였을 때의 인장강도는 각각 16.1 kg/cm^2 및 24.2 kg/cm^2 로 나타났으며, PDMS의 함량이 20 mol% 일 때는 15.6 kg/cm^2 으로 PTMG 단독 폴리올을 사용했을 경우보다 약간 감소하였다. 그리고 PDMS의 함량이 40 mol% 이상에서 인장강도는 점점 증가하면서 PDMS의 함량이 100 mol% 일 때의 수준까지 도달하는 것으로 나타났다. PDMS의 함량이 20 mol% 일 때 기계적 물성이 저하되는 것은 도입되는 PDMS에 의해 PTMG의 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 에 의한 부분적 결정성이 깨어지고 폴리올간의 낮은 상용성에 의한 분자간 결합 방해

로 우레탄간의 수소 결합이 방해를 받게 되고 이로 인하여 분자간의 상호 작용이 약해짐으로써 인장강도는 저하되고 신장률은 증가되는 것으로 사료된다. 그러나 PDMS의 함량이 40 mol% 이상일 때는 우레탄 간의 거리가 PTMG의 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 에 비해 짧은 PDMS의 Si-O-Si 결합길이에 의해 우레탄 기의 밀도가 높아져 수소결합이 커지므로 인장강도는 증가하고 신장률은 감소하는 것으로 사료된다.

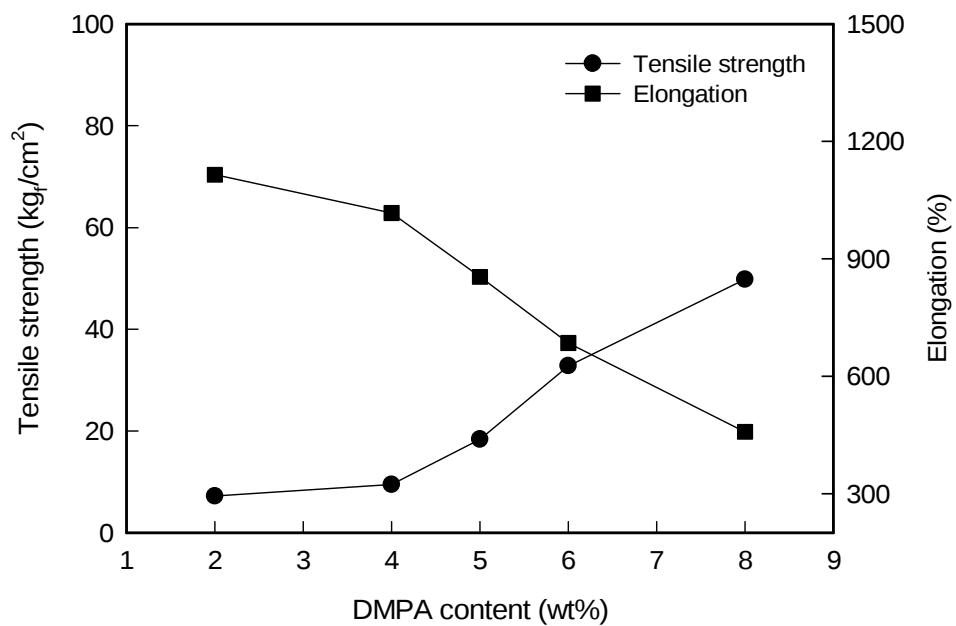


Fig. 14. Mechanical properties of PUD as a function of DMPA content.

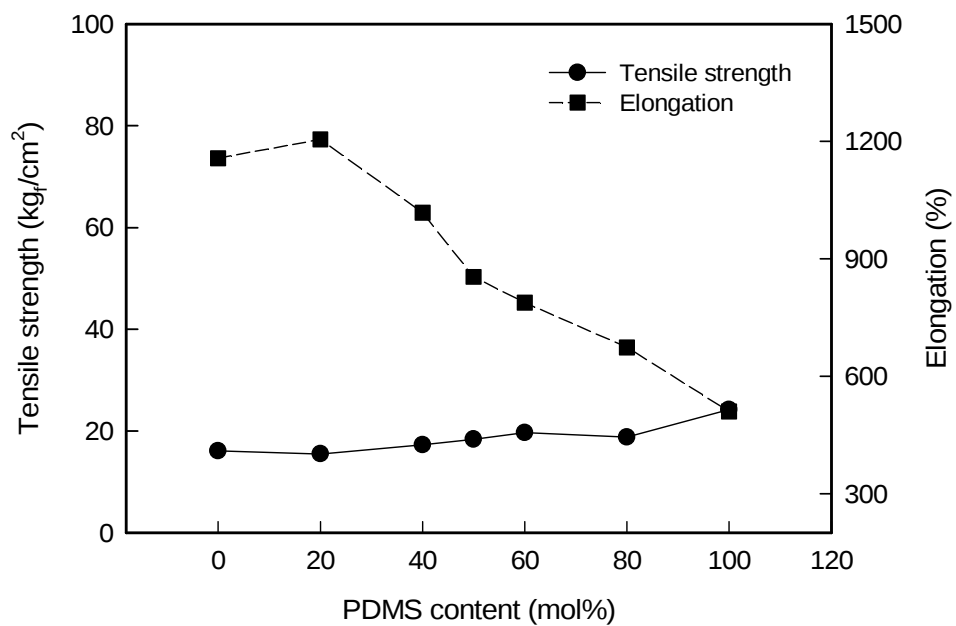


Fig. 15. Mechanical properties of PUD as a function of PDMS content.

4. 6. PUD의 열적특성 변화

Fig. 16과 Fig. 17은 prepolymer의 NCO/OH 비를 1.5로 고정하고서 DMPA의 함량비와 PTMG와 PDMS의 함량비를 달리하며 합성한 PUD의 T_g 측정 결과를 나타낸 것이다. DMPA의 함량이 2 wt%에서 8 wt%로 증가 시킴에 따른 PUD의 T_g 는 36.45 °C에서 39.95 °C로 증가하는 것으로 나타났다. 이는 상대적으로 짧은 쇠를 갖는 잠재적 이온기인 DMPA의 함량 증가는 PUD내의 하드 세그먼트의 함량을 증가시킴으로써 소프트 세그먼트 분자의 유동성이 제한을 받게 됨으로 인하여 T_g 가 상승하는 것으로 사료된다. 또한 이 결과는 기계적 특성에서 나타난 결과와 같은 이유라고 생각된다.

Fig. 17은 DMPA를 5 wt%로 고정한 후 PTMG와 PDMS의 조성 변화에 따른 T_g 변화를 나타낸 것이다. Thermogram (a)는 PTMG 단독으로 사용한 것으로 T_g 가 27.14 °C에서 PDMS가 단독으로 사용한 경우에는 47.51 °C에서 T_g 가 나타났다. 그리고 PTMG와 PDMS 혼합 폴리올의 경우에는 PDMS의 함량이 증가할수록 T_g 는 증가하는 것으로 나타났다.

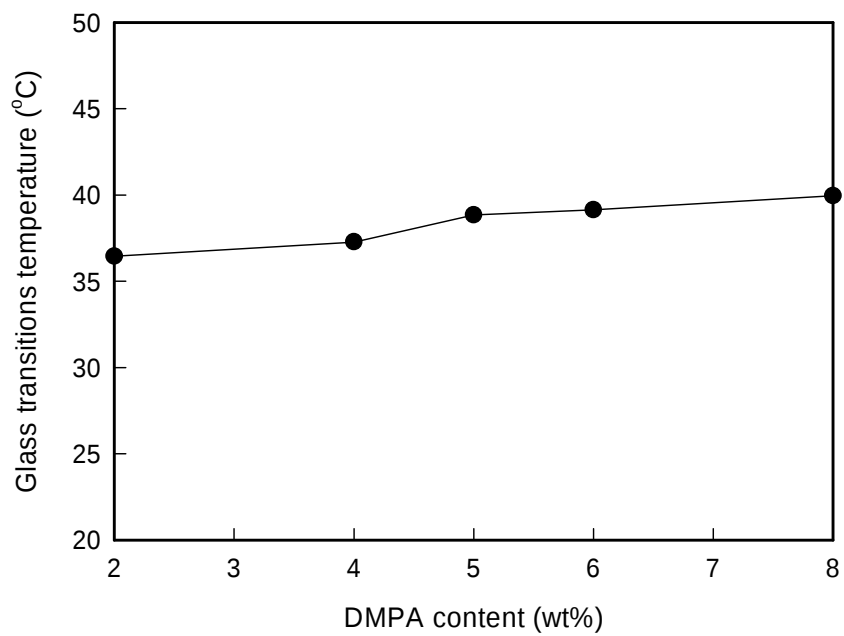


Fig. 16. T_g change of PUD as a function of DMPA content.

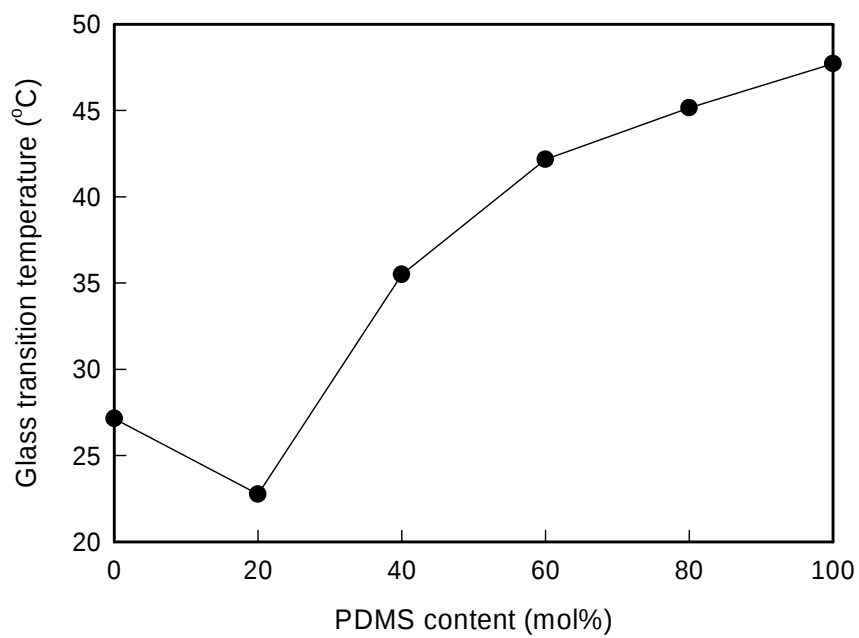


Fig. 17. T_g change of PUD as a function of PDMS content.

4. 7. PUD의 열적안정성 변화

Fig. 18은 DMPA의 함량을 5 wt%, prepolymer의 NCO/OH 비를 1.5로 고정하고, PTMG(PUD-6)와 PDMS(PUD-11) 단독폴리올로 합성한 PUD의 TGA와 DTG 측정 결과를 나타낸 것이다. 먼저 PUD의 TGA curve를 살펴보면 두 폴리올의 초기분해 온도는 220 °C로 비슷하게 나타나고 있으며, 중량 감소율이 50 % 일 때의 각각의 분해 온도는 397 °C, 400 °C, 분해가 완료 될 때의 온도는 PUD-6의 경우에는 460 °C, PUD-11의 경우에는 600 °C로 각각 나타났다. 그리고 DTG curve 결과를 보면 PUD-3은 분해 단계가 330 °C, 415 °C에서 두 군데에서 나타나고, PUD-11의 경우에는 340 °C, 434 °C, 540 °C에서 세 군데에서 분해 단계가 나타나고 있다. 이는 PUD-3의 경우를 살펴보면 첫 번째 그룹에서는 우레탄과 우레아 결합의 하드 세그먼트의 분해가 일어나고, 두 번째 그룹에서는 소프트 세그먼트의 PTMG의 분해가 일어나는 것으로 생각된다. 한편 PUD-11에서 세 단계의 분해가 일어나는 것은 첫 번째, 두 번째 그룹에서는 PUD-3과 같이 우레탄 우레아 결합의 분해와 PDMS의 소프트 세그먼트 분해가 일어나고, 세 번째 그룹에서 잔존하는 silicone 세그먼트의 분해가 일어나는 것으로 생각된다. 이 결과로부터 PDMS 단독 폴리올로 제조한 PUD-11이 PTMG 단독 폴리올로 제조한 PUD-6 보다는 열적 안정성이 높다는 것을 알 수 있다.

Fig. 19는 DMPA의 함량을 6 wt%, prepolymer의 NCO/OH 비를 1.5로 고정하고, PTMG와 PDMS의 혼합비를 0, 20, 40, 60, 80, 100 mol%로 하여 합성한 PUD의 TGA 측정 결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 혼합 폴리올의 경우에도 초기 분해온도는 PUD-6과 마찬가지로 220 °C 부근에서 분해가 시작되고 있으며, 460 °C 부근에서의 PDMS의 혼합비에 따

른 무게 잔존율(%)을 살펴보면 PDMS를 함유하지 않은 PUD-6의 무게 잔존율이 0.5 %에서 PDMS의 함유량이 늘어나면서 1 %, 4 %, 16 %, 19 %, 23 %로 증가하는 것으로 나타났다. 그리고 **Fig. 20**의 DTG 측정 결과를 살펴보면 모두 세단계의 분해 단계가 나타나는 것을 볼 수 있다. 첫 번째 단계에서는 우레탄 우레아 결합의 하드 세그먼트의 분해로 인한 것이며, 그리고 두 번째 단계는 소프트 세그먼트 폴리올의 분해로 인한 것이며, 세 번째 단계는 PDMS의 **silicone** 세그먼트의 분해로 인한 것이다. 이는 PDMS의 함유량이 증가하면서 실리콘 세그먼트의 분해량이 증가하는 것으로 PDMS 함유량이 증가할수록 열안정성이 커짐을 알 수 있다.

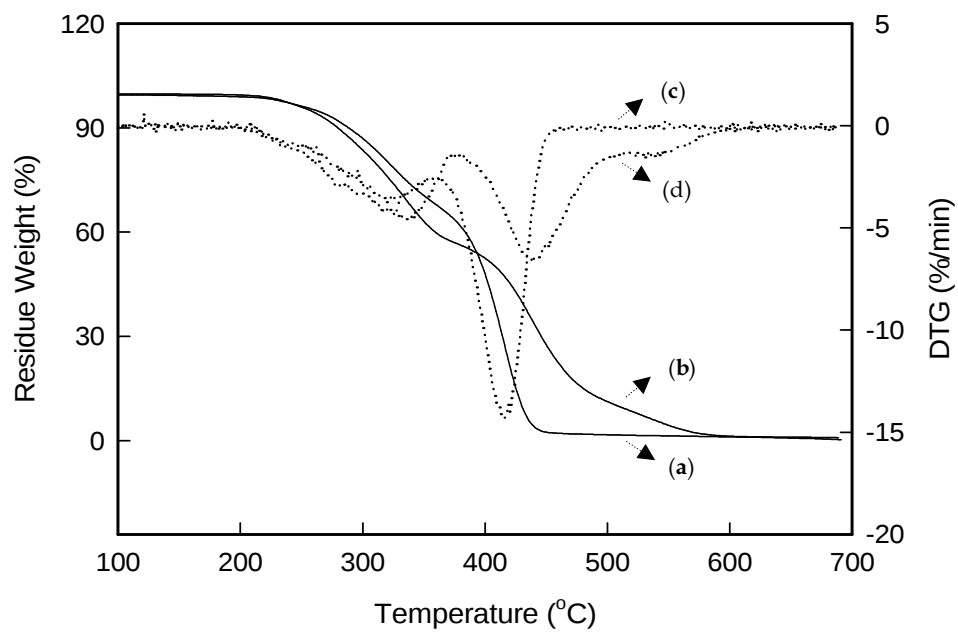


Fig. 18. TGA and DTG curve of PUD-6 and PUD-11.

(a) TGA of PUD-6, (b) TGA of PUD-11

(c) DTG of PUD-6, (d) DTG of PUD-11

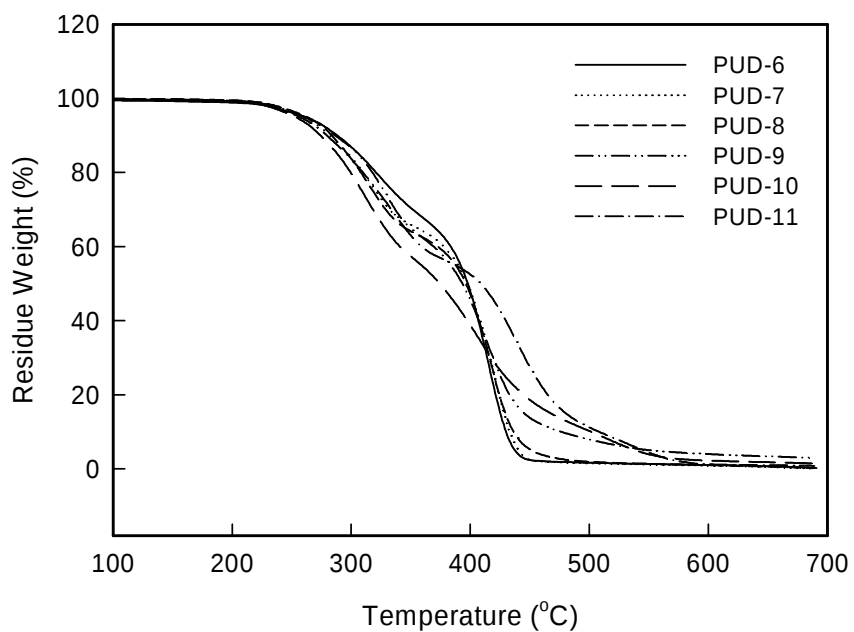


Fig. 19. TGA curves of PUD as a function of PDMS content.

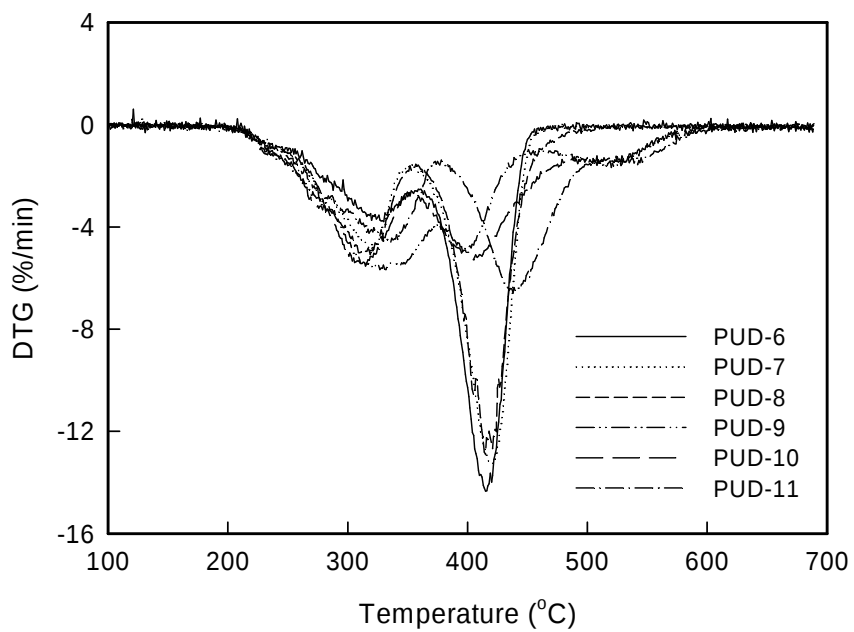


Fig. 20. DTG curves of PUD as a function of PDMS content.

4. 8. PUD의 내수성 변화

Fig. 21은 PTMG와 PDMS의 함량을 1:1, 프리폴리마의 NCO/OH 비를 1.5로 고정한 후, DMPA의 함량을 2, 4, 5, 6 및 8 wt%로 변화시키면서 합성한 PUD의 흡수율을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 DMPA의 함량이 증가할수록 흡수율은 증가하는 것으로 나타났다. 이는 친수성 관능기인 COOH를 가지고 있는 DMPA의 함량이 증가하면서 물의 흡수량이 증가하여 나타나는 것으로 생각된다.

Fig. 22는 DMPA의 함량을 5 wt%, prepolymer의 NCO/OH 비를 1.5로 고정한 후 PTMG와 PDMS 비를 변화시켜가며 합성한 PUD의 흡수율을 나타낸 것이다. 먼저 단독 폴리올의 경우를 살펴보면 PDMS를 첨가하지 않은 PUD-6의 흡수율은 21.5 %으로 나타났고, PDMS 단독 폴리올로 합성한 PUD-11의 흡수율은 9.9 %로 PTMG 단독 폴리올보다 흡수율이 낮게 나타났다. PTMG와 PDMS의 혼합 폴리올로 합성한 PUD의 흡수율을 살펴보면 PDMS가 20 mol% 일 때는 흡수율은 28 %로 높게 나타났고, PDMS가 40 mol%이상에서는 흡수율이 감소하는 것으로 나타났다. PDMS의 함유량이 20 mol% 일 때 흡수율이 증가하는 것은 앞에서도 언급했듯이 PTMG의 결정성을 PDMS가 깨뜨림으로 인해 PTMG 분자간의 인력을 저하시켜 물과의 수소결합이 더욱 쉬워지기 때문으로 생각된다. 그리고 40 mol% 이상에서 흡수율이 낮아지는 것은 소수성 특성을 가지고 있는 PDMS의 **silicone chain**이 표면에 배향되고, 우레탄기간의 거리가 짧아지면서 우레탄간 수소결합이 증가해 벌크상에서 물의 침투를 막아줌으로 인하여 흡수율이 낮아지는 것으로 생각된다. 이 결과로부터 PDMS 폴리올의 첨가로 인하여 수분산성 폴리우레탄의 내수성은 향상 시킬 수 있을 것으로 생각된다.

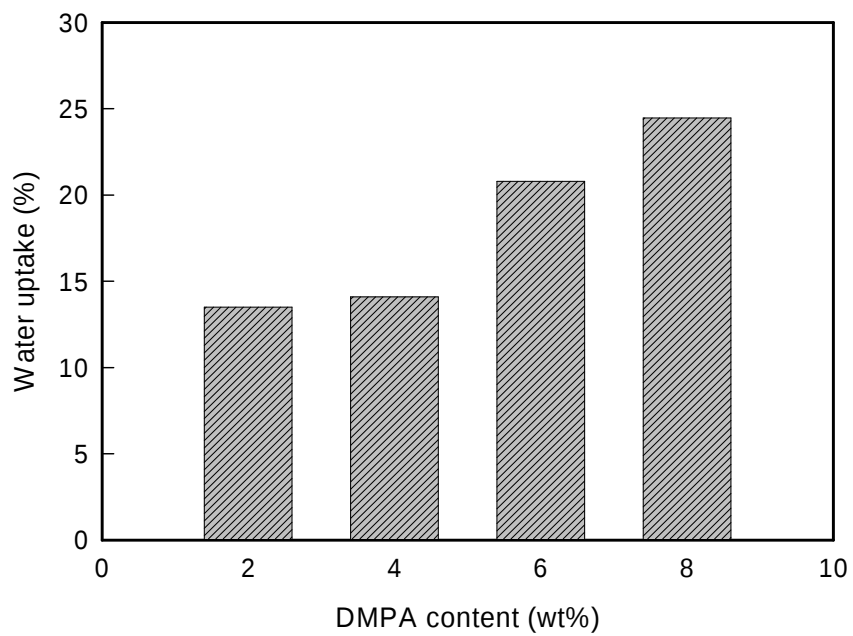


Fig. 21. Water uptake of PUD as a function of DMPA content.

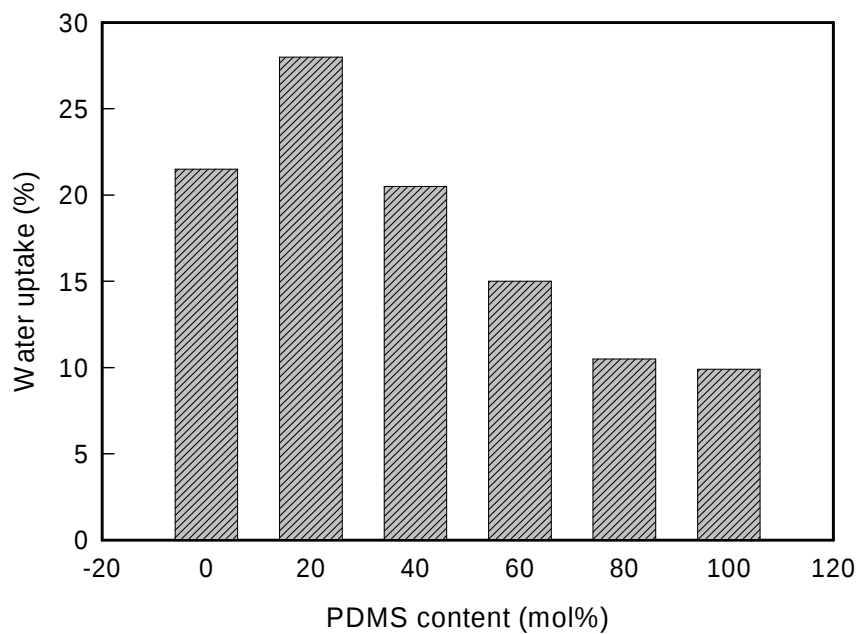


Fig. 22. Water uptake of PUD as a function of PDMS content.

4. 9. 가교화한 PUD의 물성

Fig. 23~26은 PTMG와 PDMS의 함량을 1:1, 프리폴리마의 NCO/OH 비를 1.5, DMPA의 함량을 5 wt%로 고정하고서 가교제인 **silane**과 prepolymer의 COOH의 비를 0.5, 0.7, 1.0, 1.3으로 변화시키면서 합성한 가교화된 PUD의 인장강도와 신장률, TGA curve, DTG curve 및 함수율을 나타낸 것이다.

Fig. 23의 인장강도와 신장률 측정 결과를 살펴보면, 순수 PUD와 가교된 PUD의 인장강도는 각각 18.4 kg/cm^2 , 90.2 kg/cm^2 로 나타났으며, 가교화한 PUD의 인장강도가 약 4배 정도 증가하는 것으로 나타났다. 그리고 가교화한 PUD에서 COOH/**silane**의 관능기 비가 1:1까지 인장강도가 급격히 증가하다가 1.3에서 완만한 증가를 보였으며, 신장률은 가교제를 첨가함에 따라 급격한 감소를 나타내었다.

Fig. 24의 TGA 결과를 보면 가교제를 첨가하지 않은 PUD-3의 초기분해 시작온도는 220°C 부근에서 일어나고 있으며, 가교화한 PUD의 초기분해는 240°C 부근에서 일어나는 것으로 나타났다. 그리고 Fig. 25의 DTG 결과를 살펴보면 첫 번째 분해단계에서 PUD-3과 가교화한 PUD의 분해온도는 각각 318°C , 330°C 에서 나타나고 있으며, 두 번째 단계에서 PUD-3은 420°C 에서 가교화한 PUD는 $420\sim 433^\circ\text{C}$ 에서 나타나고 있다. 이 결과로부터 PUD-3보다 가교화한 PUD의 열안정성이 증가하는 것을 알 수 있다.

Fig. 26은 가교화한 PUD의 함수율을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 **Silane**과 COOH의 비가 증가할수록 함수율이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 친수성 관능기인 COOH를 epoxy와 반응시켜 소수성인 **silane** 구조로 변경시켜 물과의 친화성을 감소시킨 것으로 생각되어진다.

위의 결과에서 보듯이 가교화한 PUD의 기계적 특성, 열적 안정성, 내수성 등이 증가하는 것은 가교결합을 통하여 필름의 경화밀도가 조밀하게 형성한 결과인 것으로 생각된다.

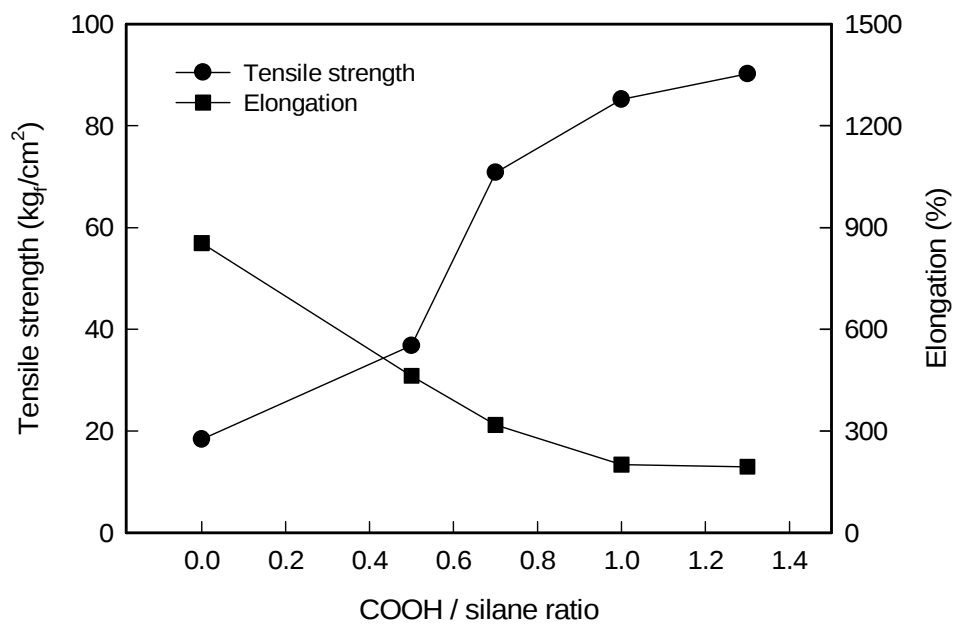


Fig. 23. Mechanical properties of PUD as a function of silane content.

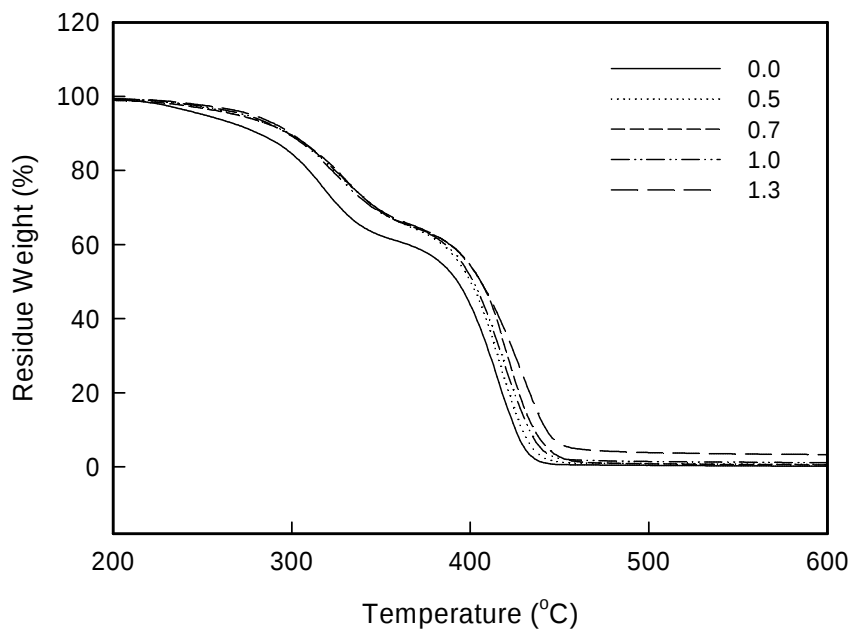


Fig. 24. TGA curves of PUD as a function of silane content.

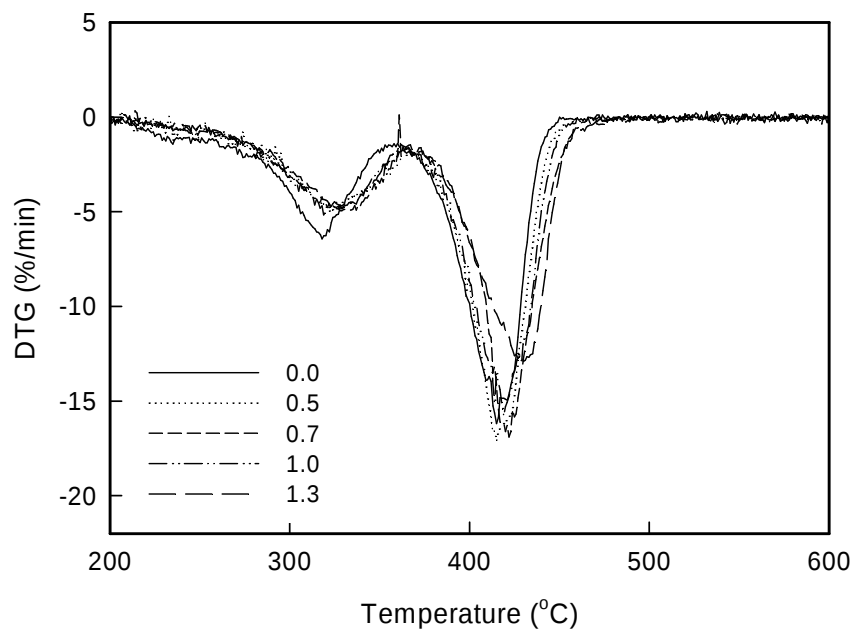


Fig. 25. DTG curves of PUD as a function of silane content.

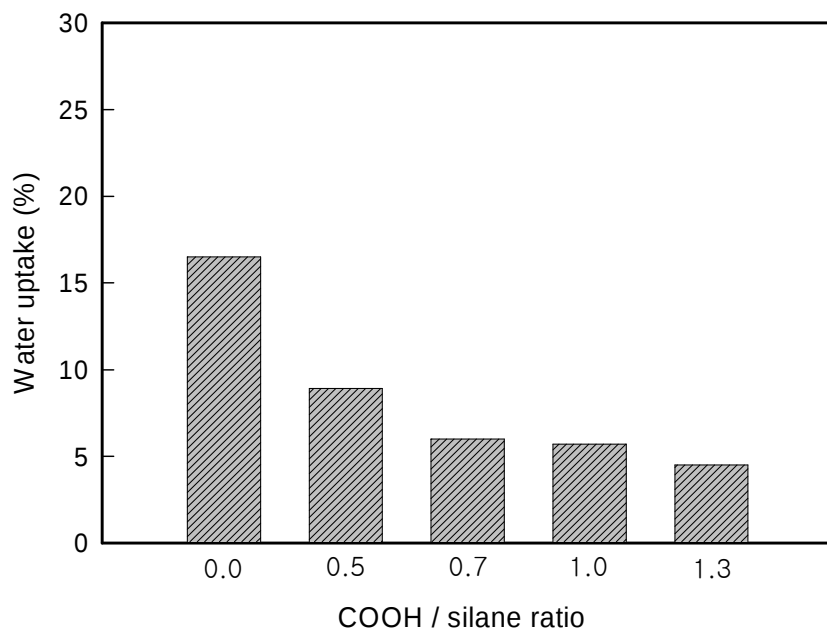


Fig. 26. Water uptake of PUD as a function of silane content.

4. 결 론

본 연구에서는 폴리에테르형의 poly(tetramethylene)glycol(PTMG), 폴리실록산형의 α,ω -hydroxyalkyl terminated polydimethylsiloxane(PDMS), IPDI, DMPA, 사슬연장제인 EDA를 각각 사용하여 수분산성 폴리우레탄(PUD)을 제조하였다. 그리고 PDMS와 DMPA, 가교제의 함량이 제조된 PUD의 입자크기, 표면특성, 기계적 특성, 열적특성, 내수성 등에 미치는 영향에 대하여 조사하였다.

(1) 혼합 폴리올계에서 PDMS 함량이 증가할수록 입자크기는 증가하였지만 분자량은 감소하는 것으로 나타났다.

(2) PUD 표면의 물에 대한 접촉각은 PUD에서 PDMS 함량이 증가할수록 증가하였다. XPS를 이용한 표면층의 원소분석 결과 PDMS 세그먼트가 표면층에 주로 존재함으로써, 표면의 소수성을 증가시킴을 알 수 있었다.

(3) PUD의 인장강도는 PDMS와 DMPA 함량이 증가할수록 인장강도는 증가하였고, 반면에 탄성률은 감소하였다. 그리고 PDMS 함량이 증가할수록 유리전이온도와 열적안정성은 증가하였으나 함수율은 감소하였다.

(4) 제조한 PUD에 가교제인 실란을 블렌딩하여 제조한 가교화한 PUD의 인장강도는 실란 함량을 증가시킴에 따라 18.4 kgf/cm^2 에서 90.2 kgf/cm^2 로 증가하였다. 그리고 가교화한 PUD의 열적안정성은 순수 PUD보다 높아졌고, 함수율은 큰 폭으로 감소하였다.

(5) 결과적으로 수분산성 폴리우레탄에 실록산 폴리올을 도입함으로 인하여 기계적 특성, 열적안정성, 내수성 등의 물성을 개선할 수 있었다.

References

1. Lee, J. E. and H. J. Kim, "Synthesis and properties of water dispersion polyurethane containing fluorine", *Polymer(Korea)*, **29**(2), pp. 172~176 (2005).
2. Kim, H. T. and M. C. Lee, "Study on the preparation and properties of polyurethane-acryl emulsion resin", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**(1), pp. 39~44 (2005).
3. Park, S. D., I. K. Kang, Y. M. Lee and Y. K. Sung, "Synthesis and physical properties of biocompatible and biodegradable polyether-urethaneurea", *Polymer(Korea)*, **17**(5), pp. 580~588 (1993).
4. Kang, S. G., J. S. Jang, C. J. Park and H. I. Ryu, "A study on the effect of chain extenders on the properties of TDI-based aqueous polyurethane adhesives", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**(8), pp. 902~907 (2001).
5. Tang, Y. W., J. P. Sanerre, R. S. Labow and D. G. Taylor, "Use of surface-modifying macromolecules to enhance the biostability of segmented polyurethanes", *J. Biomedical Materials Research*, **35**, pp. 371~381 (1997).
6. Coutinho, F. M. B., M. C. Delpech and L. S. Alves, "Anionic water-borne polyurethane dispersions based on hydroxyl-terminated polybutadiene and poly(propylene glycol):synthesis and characterization", *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, pp. 566~572 (2001).

7. Kim, B. K., S. Y. Lee, J. S. Lee, S. H. Baek, Y. J. Choi, J. O. Lee and M. Xu, "Polyurethane ionomers having shape memory effects", *Polymer*, 39(13), pp. 2803~2808 (1998).
8. Ley, D. A., D. E. Fiori and R. J. Quinn, "Optimization of acrylic polyols for low VOC two-component water reduible polyurethane coatings using tertiary isocyanate crosslinkers", *Progress in Organic Coatings*, 35, pp. 109~116 (1999).
9. Frisch, K. C. and D. Klemper, *Comprehensive polymer science*, eds. by G. Allen and J. C. Bevington, 5, 24, Pergmon press, New York (1989).
10. Ahn, Y. M., "A study on polyurethane treatment of fabric, synthesis of water dispersion agent, and anti-static and softening finishing", *J. Kor. Soc. Cloth. Ind.*, 3(1), pp. 42~47 (2001).
11. Chen, H., Q. FAN, D. Chen and X. Yu, "Synthesis and properties of polyurethane modified with and aminoethylaminopropyl-substituted polydimethylsiloxane. II. Waterborne polyurethane", *J. Appl. Polym. Sci.*, 79, pp. 295~301 (2001).
12. Ahn, J. B., H. K. Cho, C. N. Jeong and S. T. Noh, "Preparation of anionomeric polyurethane dispersions and effects of mixed polyol on the properties of polyurethane", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 8, pp. 230~236 (1997).
13. Krieger, I. M., *Polymer Colloid*, eds. by R. Buscall, T. Corner, and I. F. Stageman, Elsevier, New York (1985).
14. Kim, T. K., S. J. Kim and B. K. Kim, "Effect of polyol type and

- composition in segmented polyurethane ionomers", *Polymer(Korea)*, **16**(5), pp. 604~608 (1992).
15. Cho, C. H., H. D. Seo, B. H. Min, H. K. Cho, S. T. Noh, H. G. Choi, Y. H. Cho and J. H. Kim, "Synthesis and properties of aqueous polyurethane dispersion based on Mixed polyols ; Poly(hexamethylene carbonate) glycol/ Poly(oxytetramethylene) glycol", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**(8), pp. 825~831 (2002).
 16. Yang, Y. K., N. S. Kwak and T. S. Hwang, "Effects of physical properties on waterborne polyurethane with poly(tetramethylene glycol) (PTMG) and polycaprolactone (PCL) contents", *Polymer(Korea)*, **29**, 81-86, (2005).
 17. Gunatillake, P. A., G. F. Meijs and E. Rizzardo, "Novel polyether-urethaneurea elastomers based on $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetramethyl-m-xylene diisocyanate: Synthesis, characterization, processability, and hydrolytic stability", *J. Appl. Polym. Sci.*, **47**, pp. 199~210 (1993).
 18. Stark, F. O., J. R. Falender and A. P. Wright, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Chapter 9.3, 305 (1982).
 19. Voronkov, M. G., V. P. Mileshekevich and Y. A. Yuzhelevskii, *The siloxane Bond*, Plenum Press, New York (1978).
 20. Noll, W., *The Chemistry of silicones*, Academic press, New York (1968).
 21. Kang, D. W. and W. K. Kim, "Synthesis and characterization of poly(dimethylsiloxane-b-urethane) block copolymers", *J. Korean Fiber Society*, **26**, pp. 48~55 (1989).

22. Kang, D. W., W. K. Kim and Y. Shim, "Preparation and selective oxygen permeation characteristics of polydimethylsiloxane polyurethane IPN's membrane", *J. Kor. Text. Engr. and Chem*, **24**, pp. 469~474 (1987).
23. Kang, D. W. and Y. M. Kim, "Polyorganosiloxane modified polymer", *Prospectives of Industrial Chemisty*, **2**(4), pp. 3~9 (1999).
24. Dworak, D. P. and M. D. Soucek, "Synthesis of cycloaliphatic substituted silane monomers and polysiloxanes for photocuring", *Macromolecules*, **37**, pp. 9402~9417 (2004).
25. Stanciu, A., V. Bulacovschi, V. Condratov, C. Fadei, A. Stoleriu and S. Balint, "Thermal stability and the tensile properties of some segmented poly(ester-siloxane)urethanes", *Polymer Degradation and Stability*, **64**, pp. 259~265 (1999).
26. Ma, C. M., F. Y. Wang, Y. C. Du, C. L. Wu, C. L. Chiang and A. Y. C. Hung, "Intermolecular and intramolecular hydrogen bonding of poly(dimethylsiloxane)urethane-graft-poly(methymethacrylate) copolymers based on 2,4-TDI and m-XDI", *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, pp. 962~972 (2002).
27. Noh. C. T., The supplying businesses on the preparation technology of water-borne polyurethane, *Report of Ministry of Commerce, Industry and Energy*, (2002).
28. Yilgor, E. and I. Yilgor, "Hydrogen bonding: a critical parameter in designing silicone copolymers", *Polymer*, **42**, 7953-7959 (2001).

29. Kim, B. K., C. K. Kim, Y. H. Lee and H. M. Jeong, "IPDI-based polyurethane ionomer dispersions : effect of extender type and content on particle size and physical properties of emulsion cast film", *Polymer(Korea)*, **15**(1), pp. 15~20 (1991).
30. Kim, T. K., S. J. Kim and B. K. Kim, "Effect of polyol type composition in segmented polyurethane ionomer", *Polymer(Korea)*, **16**, pp. 604~608, (1992).
31. Lee, J. C. and B. K. Kim, "Basic structure property behavior of polyurethane cationomer", *Polymer(Koera)*, **17**, pp. 687~694 (1993).
32. Kim, C. K. and B. K. Kim, "IPDI-based polyurethane ionomer dispersions: effects of ionic, nonionic hydrophilic segments, and extender on particle size and physical properties of emulsion cast film", *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, pp. 2295~2301 (1991).
33. Blank, W. J. Non-isocyanate routes to polyurethanes, water-borne and higher solids coatings symposium, King industries, Inc, New orleans (1990).
34. Coogan, G. R., "Post-crosslinking of water-borne urethanes", *Progress in Orgaic Coatings*, **32**, pp. 51-63 (1997).
35. Wang, Z. and T. J. Pinnavaia, "Nanolayer Reinforcement of elastomeric polyurethane", *Chem. Mater.*, **10**, pp. 3769~3771 (1998).
36. Noh, M. W. and D. C. Lee, "Synthesis and characterization of PS-clay nanocomposite by emulsion polymerization", *Polymer Bulletin*, **42**, 619, (1999).

37. Kim, B. H., J. H. Jung, J. W. Kim, H. J. Choi and J. Joo, "Physical characterization of polyaniline $-Na^+$ - montmorillonite nanocomposite intercalated by emulsion polymerization", *Synthetic Metals*, **117**, pp. 115~118 (2001).
38. Noh, M. W. and D. C. Lee, "Comparison of characteristics of SAN-MMT nanocomposites prepared by emulsion and solution polymerization", *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, pp. 2811~2819 (1999).
39. Lin. M. F., W. C. Tsem, Y. C. Shu and F. S. Chuang, "Effect of silcon and phosphorus on the degradation of polyurethanes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, pp. 881~899 (2001).
40. Takahara, A., J. I. Tashita, T. Kajiyama and M. Takayanagi, "Effect of aggregation state of hard segment in segmented poly(urethaneureas) on their fatigue behavior after interaction with blood components", *J. Biomedical Materials Research*, **19**, pp. 13~34 (1985).
41. McLennaghan, A. W. and R. A. Petherick, "Linear segmented polyurethane electrolytes I. morphology and physical properties", *Eur. Polym. Sci.*, **24**, pp. 1063~1071 (1988).

감사의 글

어느덧 2005년 한 해도 다 지나가는 것 같습니다. 제가 학부생 시절에 연구실에 들어와서 대학원을 졸업하는 지금까지 벌써 5년이 지났습니다. 저에게 은혜를 베풀어주신 많은 분들께 글로써나마 진심으로 감사를 드리고자 합니다.

이 논문을 쓰는 데 있어서 부족한 저를 엄격하게 지도해 주시고, 때로는 따뜻한 조언과 격려를 아끼지 않고 사랑으로 보살펴주신 지도교수님 이신 이 민규 교수님께 진심으로 감사드립니다. 그리고 제자처럼 따뜻하게 보살펴 주신 제주대학교 감상규 교수님께도 진심으로 감사드립니다. 아울러 논문 연구를 하는 동안 다양한 학문적인 분야에 지식을 쌓도록 길을 열어주신 문 명준 교수님, 그리고 바쁘신 가운데 논문을 심사해주시고 논문의 품의와 깊이를 위하여 세심한 배려를 해주신 이 석희 교수님께 진심으로 감사드립니다. 또한 저에게 많은 가르침을 주셨던 화학공학과와 모든 교수님들께 감사드리며, 논문실험에 많은 조언을 해주신 이 원기 교수님께도 감사드립니다.

본 논문이 완성되기까지 물심양면으로 큰 힘이 되어준 생물화학공정/수처리 연구실의 대장이자 나의 형과 같은 수용이 선배, 그리고 준혁, 준근, 종민, 현수, 티그(효원), 민경, 부쓰(부영), 듬직한 사회인인 신짱(정은)등 후배들에게도 고맙다는 말을 전하고 싶습니다. 학부 때 그 더운 여름날 활성탄을 부스면서 같이 연구실 생활을 같이한 선배 정인이 형, 그리고 진관, 정훈이게도 감사의 마음을 전합니다.

대학원 생활을 하는 동안 언제나 따뜻한 커피 한잔을 뽑아놓고 기다리고 있던 중국 형, 호수 형, 그리고 우리 대학원 동기들에게도 감사의 마음을 전합니다. 아울러 학과 사무실의 김진희, 박성준 조교선생님에게도 감사의 마음을 전합니다.

끝으로 우리 사랑하는 가족들 ^^

항상 저의 모든 것을 묵묵히 성원해주고 큰 사랑으로 보살펴 주신 너무나 사랑하는 아버지, 어머니, 그리고 큰누이, 작은 누이, 그리고 듬직한 큰 자형과 작은 자형에게 이루 말할 수 없는 감사의 마음을 전합니다.

2005년 12월 김정두 올림