



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](#)

理學碩士學位論文

Poly(ethylene glycol) 결사슬을 가진 투습 방수 수분산

폴리우레탄의 구조와 물성

Properties of Waterborne Polyurethane Having Poly(ethylene glycol)

Side Chains for Waterproof Breathable Coating

蔚山大學校大學院

化學科

徐白範

Poly(ethylene glycol) 결사슬을 가진 투습 방수 수분산

폴리우레탄의 구조와 물성

Properties of Waterborne Polyurethane Having Poly(ethylene glycol)

Side Chains for Waterproof Breathable Coating

指 導 教 授 정 한 모

이 論文을 理學碩士 學位論文으로 提出함

2018年 1月

蔚 山 大 學 校 大 學 院

化 學 科

徐 白 範

徐白範의 理學碩士 學位 論文을 認准함

審査委員 윤 구 식 印

審査委員 이 형 일 印

審査委員 정 한 모 印

蔚山大學校 大學院

2018年 1月

Contents

Contents	1
List of Tables	2
List of Schemes	3
List of Figures	4
Abstract	6
1. Introduction	7
2. Experimental	8
2.1. Materials	8
2.2. Preparation of PEG macromer	9
2.3. Synthesis of Waterborne Polyurethane	9
2.4. Analysis of Waterborne Polyurethane	10
2.5. Evaluation of water vapor permeability and water resistance	12
3. Results and discussion	13
3.1. Thermal properties	13
3.2. Mechanical properties	14
3.3. Physical properties	18
3.4. Water vapor permeability and water resistance	19
4. Conclusion	20
References	22

List of Tables

Table 1. Recipe for the preparation of waterborne polyurethanes	25
Table 2. Mechanical properties of waterborne polyurethane	26
Table 3. Water swell and weight loss in water, water vapor permeability, and water resistance of waterborne polyurethane	27

List of Schemes

Scheme 1. The process to prepare PEG macromere.

..... 28

Scheme 2. The reaction scheme to prepare waterborne polyurethane having PEG side chains.

..... 29

List of Figures

Figure 1. DSC thermograms of (a) PTMG and (b) PEG macromer on cooling and second heating.	
.....	30
Figure 2. DSC thermograms of (a) PEG-31(NC) and (b) PEG-31 on cooling and second heating.	
.....	31
Figure 3. Dynamic mechanical properties of PEG-31 and PEG-31(NC) measured from -100 °C.	
.....	32
Figure 4. Dynamic mechanical properties of PEG-31 and PEG-31(NC) measured from 10 °C.	
.....	33
Figure 5. Dynamic mechanical properties of <i>PEG Series</i>.	
.....	34
Figure 6. Dynamic mechanical properties of <i>DMPA Series</i>.	
.....	35
Figure 7. Dynamic mechanical properties of <i>TMXDI Series</i>.	
.....	36

Poly(ethylene glycol) 곁사슬을 가진 투습 방수 수분산

폴리우레탄의 구조와 물성

Properties of Waterborne Polyurethane Having Poly(ethylene glycol) Side Chains for Waterproof Breathable Coating

초록: Poly(ethylene glycol) (PEG) 사슬 말단에 두 개의 히드록실기를 가져 폴리우레탄 반응에 참여할 수 있는 PEG macromer를 합성하고, 이를 사용하여 PEG 결사슬이 부착된 투습 방수 코팅 용 수분산 폴리우레탄을 제조하고 평가하였다. 즉, poly(tetramethylene glycol) 세그먼트 중 일부를 PEG macromer로 교체하는 경우 투습도와 방수능의 변화, 그리고 열적, 기계적, 물리적 성질의 변화를 조사하였다. 그리고, 사슬연장제로 사용된 에틸렌디아민의 일부를 친수성을 가지면서 멜라민계 후가교제와 반응하여 가교를 형성할 수 있는 디메틸올프로판산으로 대체함에 따른 물성의 변화도 조사하였다. 또한, 수분산 폴리우레탄에 연한 촉감을 부여하기 위하여, 다이소시아네이트 성분인 4,4-methylene bis(isocyanatocyclohexane) 중 일부를 *m*-tetramethylxylylene diisocyanate로 교체하는 경우 수반되는 여러 가지 물성의 변화도 조사하였다.

Abstract: A poly (ethylene glycol) (PEG) macromer with two hydroxyl groups at one chain end and capable of participating in the polyurethane reaction was synthesized. This PEG macromer was used to prepare waterborne polyurethanes (WPU) with PEG side chains for waterproof breathable coatings. The effect of this PEG macromer on water vapor permeability, water resistance, thermal, mechanical, and physical properties of the WPU was evaluated. In addition, a change in properties was investigated by substituting a part of ethylenediamine used as a chain extender with dimethylol propanoic acid, which is hydrophilic and can be crosslinked by reacting with a melamine type crosslinking agent. Further, in order to improve the soft touch of the WPU, 4,4-methylenebis (isocyanatocyclohexane), which is a diisocyanate component, was replaced by *m*-tetramethylxylylene diisocyanate, and the change of properties was observed.

서 론

의류에 물방울은 통과할 수 없으나 물방울보다 훨씬 크기가 작은 수증기는 통과할 수 있는 투습 방수 기능을 부여하면, 적절한 방수 기능을 가지면서 땀의 배출이 용이하여, 착용 시 뽀송뽀송한 안락감을 유지할 수 있다. 이러한 투습 방수 기능의 부여에는 견직물에 투습 방수 기능을 갖는 수지를 코팅하는 방법, 미세한 다공질 막을 라미네이트 하는 방법, 초극세 섬유를 사용하여 고밀도 직물로 가공하는 방법 등을 사용한다. 이들 공정 중에서 코팅 방식은 가공 비용이 상대적으로 저렴하다는 장점이 있다.^{1,2}

코팅 방식에서 투습 방수 기능을 부여하는 소재로는 대부분 폴리우레탄을 유기 용매에 용해시켜 사용하고 있으나, 최근 유기 용매 사용에 대한 환경 규제가 엄격해짐에 따라, 물에 폴리우레탄을 분산시킨 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane, WPU)으로 교체하려는 노력들이 진행되고 있다. 하지만, 아직까지는 제품의 성능, 공정의 용이성 또는 생산성 등이 유성 폴리우레탄에 미치지 못하는 점들이 있어, 개선 보완하고자 하는 노력들이 계속되고 있다.

폴리우레탄의 투습도를 높이기 위하여 친수성의 poly(ethylene glycol) (PEG) 세그먼트를 폴리우레탄 사슬 중에 도입한다. 하지만, PEG 세그먼트가 주사슬에 도입된 폴리우레탄을 물 속에 분산시키는 경우, 과도한 수분 흡수가 일어나 점도가 크게 증가하면서 쉽게 겔화 하는 문제가 발생한다. 이러한 문제점은 PEG 세그먼트를 폴리우레탄의 곁사슬로 도입하면 완화시킬 수 있다.³⁻⁷

투습 방수 폴리우레탄의 분자 설계에서 투습도와 방수능 등 물성의 적절한 균형

을 찾는 것이 쉽지 않다. 예를 들면, 연질 세그먼트의 친수성을 증가시키면 투습도는 향상되거나 방수능이 감소하며, 가교도의 증대는 이와 반대 효과를 유발할 수 있다.^{2,8,9} 이 밖에도, 적절한 기계적 물성, 끈적임(tack)이 없는 표면 물성 등 여러 가지 요구 조건들을 만족시켜야 한다.

본 연구에서는 기존 문헌에 보고되어 있는, PEG 세그먼트를 결사슬에 갖는 투습 방수 수분산 폴리우레탄 중에서 사용 원료와 제조 방법에 경제성이 있고, 투습도와 방수능이 상업적으로 사용할 수 있는 범위에 놓이면서, 적절한 기계적 물성을 가지고, 표면의 끈적임(tack)이 없어 투습 방수 의류의 표피 코팅제로 상업적 적용이 가능한 소재를 선택한 후, 몇 가지 중요 분자 설계 인자를 변화시키면서 성능과 물성의 변화를 조사하여, 상업적 응용에 필요한 기초 자료들을 얻었다.

실 험

시약. 폴리테트라메틸렌글리콜 디올(PTMG, 2,000 g/mol, BASF)은 90°C 진공에서, 폴리에틸렌글리콜 모노메틸 에테르(PEG, 750 g/mol, 시그마-알드리치)와 디에탄올아민(DEA, 시그마-알드리치) 그리고 이소포론 디이소시아네이트(IPDI, 시그마-알드리치)는 45°C 진공에서, 디메틸올프로판산(DMPA, 시그마-알드리치)은 60°C 진공에서 각각 48 시간 동안 건조하여 사용하였다. 4,4-Methylene bis(isocyanatocyclohexane) (H₁₂MDI, 시그마-알드리치), *m*-tetramethylxylylene diisocyanate (TMXDI, Allnex), 디부틸틴디라우레이트(DBTL, 시그마-알드리치)는 공급받은 그대로 사용하였다. 에틸렌디

아민(EDA, 시그마-알드리치), 트리에틸아민(TEA, 시그마-알드리치), 아세톤 (SK Chemicals)은 4 Å 분자체를 담구어 탈수하여 사용하였다. Methoxymethyl methylol melamine 타입의 가교제(crosslinker)인 Cymel P707 (Cytec, 80% 수용액)은 공급받은 그대로 사용하였다.

PEG macromer의 합성. PEG 사슬의 한 쪽 말단은 메틸기로 블록킹 되어있고, 다른 한 쪽 말단에는 두 개의 히드록실기를 가져 폴리우레탄 반응에 참여하여 PEG 결사슬을 만드는 PEG macromer는 Scheme 1에 나타난 방법으로 합성하였다.^{3,4} 즉, 1 mol의 IPDI와 1 mol의 PEG를 40°C, 질소 분위기에서, DBTL 촉매 0.01 mol 존재 하에서 반응시켰다. 이어서 반응조의 온도를 50°C 로 높이고 1 mol의 DEA을 투입하여 4 시간 동안 반응시켜 PEG macromer를 제조하였다. 이 합성 반응의 설계는 IPDI의 있는 두 개의 이소시아네이트기의 반응성이 차이가 있어, Scheme 1에 나타난 바와 같이 한 개의 이소시아네이트기가 우선적으로 반응한다는 사실에 바탕을 두고 있다. 이러한 반응성의 차이는 촉매로 DBTL을 사용하는 경우 더 뚜렷해지는 것으로 보고된 바 있다.¹⁰

수분산 폴리우레탄의 합성. Scheme 2에 나타난 방법으로, 상하 분리가 가능하고 바닥이 둥근 2 L 용량의 4구 반응조를 사용하여 수분산 폴리우레탄을 합성하였다. 반응 중에는 교반기로 지속적으로 반응물을 혼합하였고, 질소 분위기를 유지하였다. 우선 PEG macromere, PTMG 그리고 DMPA를 투입하고 교반하여 잘 혼합한 후, H₁₂MDI와 TMXDI를 투입하고, DBTL을 촉매로 사용하여(수분산 폴리우레탄 고휘분 100 부 당 0.03 부) 80°C 에서 5시간 반응시켜 NCO기를 말단에 갖는 폴리우레탄 예비중합체(NCO-terminated polyurethane prepolymer)를 합성하였다. 이 중합 과정에서

반응물의 점도가 과도하게 높으면 아세톤을 투입하여 교반이 어렵지 않은 수준으로 점도를 낮추었다. 처방으로부터 계산한 예비중합체의 분자량은 대부분 2,000~2,500 범위이다. 이어서 온도를 35°C 로 낮추고, TEA를 투입하여 30분 간 교반하여 예비중합체 중에 포함되어 있는 DMPA의 카르복실산기를 중화하였다. 이 중화된 예비중합체는 자기유화 기능이 있으므로, 물을 30 분 간에 걸쳐 투입하면서 교반하여 예비중합체를 유화시켰다. 마지막으로 EDA를 물 속에 10 wt% 농도로 녹여 투입하고 상온에서 30 분 간 반응시켜 사슬 연장된 수분산 폴리우레탄 제조를 완료하였다. 물의 양은 제조된 수분산 폴리우레탄 중 고형분의 함량이 35~40 wt%가 되도록 조절하였다. Table 1에 수분산 폴리우레탄의 제조에 사용한 처방을 나타내었다. *PEG Series*는 PEG macromer의 함량을 늘이면서 PTMG의 함량을 감소시킨 일련의 시료들로 마지막 숫자는 폴리우레탄 중에 포함된 PEG macromer의 대략적 함량(wt%)을 나타낸다. PEG-31(NC)은 후가교제인 P707을 처방하지 않은 유일한 시료로, 후가교제 이외의 처방은 PEG-31과 동일하다. PEG-31(NC)을 제외한 모든 시료에는 폴리우레탄 고형분 100 부 당 1 부(1 part per hundred resin, phr)의 가교제 (P707)을 처방하였다. *DMPA Series*는 EDA의 함량을 감소시키면서 DMPA의 함량을 증량한 시료로 마지막 숫자는 DMPA의 대략적 함량을 나타낸다. 이 Series에서 DMPA-12는 앞의 *PEG Series*의 PEG-31과 동일한 처방의 시료이다. *TMXDI Series*는 H₁₂MDI 중 일부를 TMXDI로 바꾼 시료들로 마지막 숫자는 TMXDI의 함량을 나타낸다. TMXDI-0은 앞의 PEG-31, 그리고 DMPA-12와 동일한 처방으로 제조한 동일한 시료로, 이들 시료들은 Table 1 ~ Table 3에서 굵은 활자로 나타내었다.

수분산 폴리우레탄의 분석. 중합된 수분산 폴리우레탄은 물성 측정을 위하여 필름 형태로 캐스팅하였다. 즉, 중합된 수분산 폴리우레탄에 후가교제인 P707을 1

phr 섞은 후(Table 1), 테프론 용기에 붓고, 상온에서 12 시간, 40°C에서 6 시간, 70°C에서 2 시간, 100°C에서 10 분, 그리고 150°C에서 5 분 간 건조 및 후가교 하여, 0.5 mm 두께의 필름 형태로 캐스팅하였다. PEG-31(NC) 만은 후가교제를 처방하지 않고 동일한 이력으로 필름 형태로 캐스팅하였다.

수분산 폴리우레탄의 열적 성질들은 시차주사열량계(differential scanning calorimeter (DSC), TA Instruments, Q20)를 사용하여 측정하였다. 즉, 시료 5~6 mg을 상온에서 기기에 투입하고, 200°C까지 승온한 후, -90°C까지 강온하고, 이어서 다시 200°C까지 승온하였다. 승온 시에는 녹는점(T_m), 녹음열(ΔH_m) 등 결정의 녹음 거동을, 강온 시에는 결정화 온도(T_c), 결정화열(ΔH_c) 등 결정화 거동을 측정하였다. 승온 및 강온 속도는 20°C min⁻¹로 하였다.

온도에 따른 기계적 물성의 변화는 동적기계적 분석기(dynamic mechanical analyzer (DMA), TA Instruments, Q80)로 진폭 10 μ m, 진동수 1 Hz 의 조건으로 5°C min⁻¹로 승온하면서 인장모드로 측정하였다.

인장 물성은 23°C, 상대습도 50% 조건에서 인장시험기(일본 Shimadzu, AG-50kN)로 인장속도 100 mm min⁻¹로 측정하였다. 캐스팅한 필름을 아령 형태의 인장시편(길이 20 mm, 폭 10 mm, 두께 0.5 mm)으로 자른 후 인장 물성 측정에 사용하였다.

캐스팅한 필름이 물을 흡수하여 팽윤 되는 정도(water swell)는 두께 0.5 mm인 필름 0.5 g을 30 mL의 23°C 물에 담구어 1 일 간 방치한 후 무게 증가로부터 평가하였다(식 (1)). 아래 식 (1)에서 w_0 는 건조 필름의 무게이고, w_1 은 물을 흡수하여 팽윤된 필름의 무게이다.

$$\text{Water swell (\%)} = \frac{w_1 - w_0}{w_0} \times 100 \quad (1)$$

또, 캐스팅된 필름 성분 중 일부가 물에 녹아 들어가는 정도(weight loss in water)는 두께 0.5 mm인 필름 0.5 g을 30 mL의 23°C 물에 담구어 1 일 간 방치한 후 무게 감소로부터 평가하였다(식 (2)). 아래 식 (2)에서 w_0 는 애초 건조 필름의 무게이고, w_2 는 물에 담구었던 필름을 건조하여 측정한 무게이다.

$$\text{Weight loss in water (\%)} = \frac{w_0 - w_2}{w_0} \times 100 \quad (2)$$

투습도와 방수능의 평가. 제조된 수분산 폴리우레탄의 투습도(water vapor permeability)와 방수능(water resistance)은 50 데니아 굵기의 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 연신가연사를 188×116 threads in⁻² 밀도로 직조한 직포에 수성 폴리우레탄 고형분을 3.5±0.1 mg cm⁻² 코팅하여 평가하였다. 수분산 폴리우레탄은 3000 rpm으로 5 분 간 원심분리하여 기포를 제거한 후, Mathis AG사에서 실험실용으로 제작한 콤마나이프(comma knife)가 부착된 롤코터(roll coater)로 PET 직물 위에 일정한 두께로 코팅하였다. 이어서 강한 송풍기가 부착된 건조기 내에서 80°C 에서 5 분간, 다시 150°C 에서 5 분간 건조하였다.

수분산 폴리우레탄이 코팅된 직포의 투습도는 ASTM E96의 BW 방식에 의한 역수법(inverted water method)으로 평가하였다. 즉, 지름이 70 mm이고 깊이가 50 mm인 실린더 형태의 알루미늄 용기에 증류수 150 g을 채우고, 용기의 상단을 수분산 폴리우

레탄이 코팅된 직포로, 코팅된 면이 아래 쪽, 즉 용기 내부로 향하게 하여 덮어씌운 뒤 개스킷과 나사로 죄어서 고정하였다. 이어서 용기를 거꾸로 뒤집고, 32°C, 50% 상대습도 조건에서 1 시간 방치한 후 용기 내부 물의 중량감소를 측정하였다. 방치하는 동안 알루미늄 용기를 가로질러 선속도 150 m min⁻¹로 공기가 흐르도록 팬을 지속적으로 가동하였다. 투습도는 직포 단위 면적 당 단위 시간 동안 감소한 물의 양(g m⁻² h⁻¹)으로 표시하였다.

내수압(water resistance)은 ISO 811에 의거하여 수압측정기(Textest Instruments, Automatic hydrostatic head tester FX3000 hydrotester)로 25°C 에서 평가하였다. 수분산 폴리우레탄의 코팅된 면이 밖을 향하게 직포를 설치하고, 내부의 수압을 서서히 증가시키면서, 수분산 폴리우레탄의 코팅된 면 쪽으로 새어 나온 물 방울이 세 개가 될 때의 압력(mmH₂O)을 내수압으로 하였다.

결과 및 토론

열적 성질. Figure 1에 PTMG와 PEG macromer를 승온 후 강온할 때, 그리고 이어서 두 번째 승온할 때 얻은 DSC thermogram을 각각 나타내었는데, 이 두 물질은 모두 상온 이하에서 결정화하고, 상온 부근에서 결정이 녹음을 볼 수 있다. Figure 2에는 합성한 수분산 폴리우레탄의 대표적인 DSC thermogram을 나타내었는데, PTMG와 PEG 세그먼트의 결정화, 그리고 녹음에 의한 피크가 Figure 1과 대비하여 약간 이동된 위치에서 나타남을 볼 수 있다. 한편, 캐스팅한 수분산 폴리우

레탄을 상온에서 DSC에 넣고 첫 번째 승온하는 과정에서는 뚜렷한 T_m 피크를 관찰할 수 없었다 (Figure 2에 이 thermogram을 나타내지는 않았음). 이 결과는 직포에 코팅하여 건조한 수분산 폴리우레탄은 연질 세그먼트, 경질 세그먼트 모두가 뚜렷한 결정 영역을 가지지 않음을 보여준다. 한편, Figure 2를 보면 PTMG, PEG 두 세그먼트의 T_m 혹은 T_c 가 겹쳐 나타남을 볼 수 있다. 또, T_m 이 Figure 1 보다 조금 높은 온도에서 나타난 것은 이들 세그먼트가 고분자 사슬 중에 포함되면서 기동성이 감소하여 녹음에 수반되는 엔트로피가 감소한 것이 중요한 원인으로 생각된다. 그리고, Figure 2의 강은 시 결정화 거동을 보면, T_c 가 Figure 1에서 보다 더 낮은 온도에서 관찰되는데, 이는 이들 세그먼트가 고분자 사슬 중에 포함되어, 기동성이 감소하여 결정화에 필요한 과냉각 정도($T_m - T_c$)가 증가함을 보여준다. 또, ΔH_m 와 ΔH_c 는, Figure 2에서 관찰된 값들이 Figure 1에서 관찰된 값에 각 세그먼트의 중량 분율을 곱하여 더한 값보다 약간 작은 값을 가진다. 이 결과는 두 세그먼트가 폴리우레탄 사슬에 포함되는 경우, 사슬의 기동성 감소 그리고 다른 세그먼트와의 혼합 등으로 인하여 결정화 정도가 감소함을 보여준다.

기계적 성질. Figure 3에 PEG-31(NC)와 PEG-31의 동적 기계적 물성을 -100°C 부터 승온하면서 측정하여 나타내었다. Figure 3(b)에서 보면 PEG-31(NC)의 경우 $-100^\circ\text{C} \sim -70^\circ\text{C}$ 범위에서 PTMG 세그먼트의 유리전이에 의한 피크가 넓게 관찰되며,^{11,12} -45°C 부근에서는 PEG 세그먼트의 유리전이에 의한 피크가 구분되어 관찰됨을 볼 수 있다.⁹ 이에 반해 PEG-31의 경우는 이들 피크가 약간 높은 온도로 이동하여 나타남을 볼 수 있다. 또, 이 온도 영역에서 PEG-31의 $\tan \delta$ 값이 PEG-31(NC)보다 더 작다. 멜라민계 가교제는 카르복실산기 혹은 히드록실기와 반응하여 가교를 형성하므로,^{13,14} 수분산 폴리우레탄에 포함되어 있는 DMPA의 카르복실산기는 P707과

반응하여 가교를 형성할 것으로 기대되므로, 이러한 유리전이온도들의 높은 온도로의 이동과 $\tan \delta$ 값의 감소는 P707에 의한 후가교에 의해 PTMG 세그먼트와 PEG 세그먼트의 기동성(mobility)이 제한 받음을 보여준다. 혹은, 가교에 의해 이들 세그먼트와 경질 세그먼트와의 상분리(phase separation)가 제한 받아 이들 세그먼트 영역으로 경질세그먼트가 녹아 들어온 양이 증가하여 유리전이온도가 증가하였을 수도 있다. 어쨌든, 이상의 결과들은 PTMG 세그먼트, PEG 세그먼트, 그리고 경질 세그먼트가 별도의 영역을 형성하는 상분리 구조를 가짐을 보여준다.

한편, Figure 3(b)에서 60°C 부근에서 크게 관찰되는 $\tan \delta$ 피크는 수분산 폴리우레탄 중 경질 세그먼트(hard segment)의 유리전이에 의한 피크일 수 있지만, 또 다른 가능성으로, 앞의 Figure 2에 나타낸 DSC 측정에서 관찰한 바와 같이 PTMG 세그먼트와 PEG 세그먼트의 녹음에 기인하는 피크일 수도 있다 (-100°C로 냉각한 후 승온한 시료이므로). 이러한 복잡한 원인들에 의한 기여를 단순화하기 위하여, 캐스팅한 필름이 저온으로 냉각하는 중 결정화하는 현상을 피하기 위해, 저온으로의 냉각 없이 10°C 부터 170°C까지 바로 승온하면서 동적기계적 물성을 추가로 측정하여 Figure 4에 나타내었다. 왜냐하면, 앞의 DSC 측정 결과에서 기술한 바와 같이 캐스팅한 시료 자체를 바로 승온하는 경우는 PTMG 세그먼트 혹은 PEG 세그먼트의 녹음 현상이 관찰되지 않았으므로, Figure 4(b)에서 70°C 부근에서의 피크는 경질세그먼트의 유리전이만이 기여하는 피크이기 때문이다. Figure 4(b)에서 P707에 의한 가교로 인하여 유리전이온도는 약간 낮은 온도로 이동함을 볼 수 있다. 이는 가교가 경질세그먼트와 연질세그먼트 (PTMG 혹은 PEG 세그먼트)의 상분리를 억제하여 경질세그먼트 영역에 존재하는 연질세그먼트의 양을 증가시키고, 이것이 경질세그먼트의 유리전이온도를 감소시킴을 보여준다. 또 이는 앞 Figure 3에서 PTMG 혹은

PEG 세그먼트 영역의 유리전이온도가 가교에 의해 증가한 이유에는 상분리의 감소도 기여하였음을 시사한다. 한편, Figure 3(a)와 Figure 4(a)에서 P707로 가교한 PEG-31의 storage tensile modulus (E')가 가교하지 않은 PEG-31(NC) 보다 전반적으로 높게 나타남을 볼 수 있다. 또, 유리전이온도 이상 온도 영역에서의 온도 증가에 따른 E' 의 감소와 $\tan \delta$ 의 증가가 가교에 의해 더디게 진행됨을 볼 수 있다.

Figure 5에 PEG Series의 동적기계적 성질을 측정된 결과를 나타내었다. PTMG 세그먼트의 함량이 감소하면서 PEG 세그먼트의 함량이 증가함에 따라, Figure 5(b)를 보면, 경질세그먼트의 유리전이에 의한 $\tan \delta$ 피크 온도는 일정한 변화 경향을 보이지 않으나, 피크의 높이는 PEG 세그먼트의 함량이 증가함에 따라 더 높아짐을 볼 수 있다. 이는 경질세그먼트의 유리전이온도 영역에서 경질세그먼트가 움직일 때 주사슬에 포함된 PEG macromer 말단도 움직이며, 이 말단에 결사슬로 부착되어 있는 PEG 세그먼트도 함께 움직이면서 외부에서 주어진 기계적 에너지가 열로 변환되는 정도를 증가시킴을 보여준다. 한편, Figure 5(a)와 Table 2에 나타낸 E' 거동을 보면, 경질 세그먼트의 유리전이온도 보다 많이 낮은 20°C 부근에서는 PEG 세그먼트의 함량이 증가할수록 E' 이 대체적으로 증가하는 거동을 보인다. 이는 폴리우레탄 주사슬에 긴 길이의 연질세그먼트인 PTMG가 포함되어 있는 경우보다는, 짧은 길이의 PEG macromer 말단이 포함된 경우가 사슬의 강직성이 증가하기 때문으로 생각된다. 하지만 유리전이온도에 근접하면서 E' 의 변화가 PEG 함량에 따른 일정한 경향을 보이지 않는다. 이는 결사슬로 부착되어 있는 PEG 세그먼트가 유리전이온도가 가까운 온도 영역에서 경질세그먼트의 상분리, 기동성, 응집성 등에 복잡한 영향을 주기 때문으로 생각된다.

Figure 6에는 *DMPA Series*의 동적 기계적 성질들을 비교하여 나타내었다. EDA가 DMPA로 교체되는 양이 증가함에 따라 전반적으로 유리전이온도는 낮은 온도로, E' 값은 감소하는 경향을 보인다. EDA는 상대적으로 수소결합이 강한 우레아 결합을 형성하는데 비해 DMPA는 우레탄 결합을 형성하며, EDA는 화학적 구조의 대칭성과 규칙성이 좋아 경질세그먼트의 응집성 측면에서 유리하므로, EDA 함량 증가(DMPA 함량 감소)에 따라 유리전이온도와 E' 이 증가한 것으로 생각 된다.¹² 한편, DMPA-05의 경우 120°C 이상에서의 E' 의 감소가 다른 시료들에 비해 더 뚜렷하며, 유리전이 온도 이상에서의 $\tan \delta$ 값도 훨씬 큰 값을 가진다. 이는 DMPA는 P707과 반응하여 가교를 형성하는데, DMPA-05는 DMPA의 함량이 많이 적어 가교 정도가 적기 때문으로 판단 된다.¹⁵

Figure 7에는 *TMXDI Series*의 동적 기계적 성질을 비교하여 나타내었다. 전반적으로 H_{12} MDI가 TMXDI로 교체되는 양이 증가함에 따라, 낮은 온도 영역에서는 $\tan \delta$ 값이 커짐을 볼 수 있다. 이는 일부 연질 세그먼트가 경질세그먼트 영역으로 녹아 들어오는 정도가 증가하였음을 시사한다. 또, TMXDI의 양이 증가함에 따라 E' 값이 감소하고, 유리전이온도 이상에서 $\tan \delta$ 의 값이 크게 증가함을 볼 수 있다. 특히 TMXDI-7은 유리전이온도가 다른 시료들에 비해 크게 감소하면서 120°C 이상에서의 E' 감소가 뚜렷함을 볼 수 있다. 이러한 결과들은 대칭적 구조를 가진 H_{12} MDI가 비대칭적 구조의 TMXDI로 교체됨에 따라 경질세그먼트의 응집성이 감소하고, 연질 세그먼트가 경질세그먼트 영역으로 녹아 들어온 정도가 증가하였기 때문으로 생각된다.

Table 2에 수분산 폴리우레탄의 인장 물성을 요약하여 나타내었다. *PEG Series*에

서 보면, PEG-31(NC)에 비해 후가교 된 PEG-31이 추가의 가교에 의해 더 큰 모듈러스와 인장강도를, 그리고 더 작은 신도 값을 가짐을 볼 수 있다. 또, PTMG 중 일부를 PEG macromer로 교체하는 양이 증가함에 따라, 모듈러스와 인장강도는 증가하고, 신도는 감소함을 볼 수 있다. 이는 앞의 DMA 측정 결과에서 설명한 바와 같이, 폴리우레탄 주사슬에 긴 길이의 연질세그먼트인 PTMG 대신, 짧은 길이의 PEG macromer 말단이 포함된 경우 사슬의 강직성을 증가하기 때문으로 생각된다. *DMPA Series*의 경우는 EDA 중 일부를 DMPA로 교체하는 양이 증가함에 따라 모듈러스는 감소하나, 인장강도와 신도는 증가함을 볼 수 있다. 이러한 결과는 작은 변형에서 측정된 모듈러스에는 경질세그먼트 영역의 응집력이 중요한 인자로 작용하나 (앞의 DMA 측정 결과에서 설명한 바와 같이), 큰 변형에서 측정된 인장강도와 신도에는 DMPA 양의 증가에 따른 가교 정도의 증가가 물성에 더 큰 영향을 미친 결과로 생각된다.¹⁶ 한편, *TMXDI Series*의 경우는, H₁₂MDI의 양을 감소시키면서 TMXDI의 양을 늘임에 따라 모듈러스와 인장강도는 감소하는데 비해 신도는 크게 증가함을 볼 수 있다. 이러한 결과는 비대칭적 구조의 TMXDI의 양이 증가함에 따라 경질 세그먼트 영역의 응집력이 감소하면서, 외력에 의한 사슬의 재배치가 용이해진 결과로 판단된다. 이상의 DMA와 인장 물성의 측정 결과를 보면, TMXDI를 혼합 사용하면 연한 촉감을 증진시킬 수 있으나, 기계적 물성의 전반적인 감소가 유발됨을 알 수 있다.

물리적 성질. 수분산 폴리우레탄을 물에 담구어 방치했을 때 물을 흡수하는 정도 (water swell, 식(1))와 물에 녹아 들어가는 정도(weight loss, 식(2))를 평가하여 Table 3에 나타내었다. *PEG Series*에서 보면, PEG-31 보다는 PEG-31(NC)이 water swell과 weight loss 모두 현저히 큰 값을 가짐을 볼 수 있다. 이 결과는 내수성을 증대시키기

위해서는 후가교가 필수적으로 필요함을 보여준다. 또한, 예측되는 바와 같이 친수성인 PEG macromer의 함량이 증가함에 따라 water swell과 weight loss 모두가 증가함을 볼 수 있다. *DMPA Series*의 경우도 DMPA의 함량이 증가함에 따라 두 값 모두가 증가한다. 이는 친수성인 DMPA 함량이 증가하는 경우 친수성이 증가하여, 가교 증대에 의한 이들 물성의 감소 효과보다는 우선적으로 작용한 것으로 판단된다.¹⁷ 또, *TMXDI Series*에서 TMXDI를 증량한 경우도 두 값 모두가 증가함을 볼 수 있다. 이는 경질 세그먼트 영역의 응집성이 감소하였기 때문으로 생각된다.

투습도와 내수압. 수분산 폴리우레탄의 투습도와 내수압을 평가한 결과를 Table 3에 나타내었다. *PEG Series*의 경우, 후가교 된 PEG-31이 후가교 되지 않은 PEG-31(NC) 보다 내수압은 더 높은 반면 낮은 투습도를 가짐을 볼 수 있다. 또, 친수성의 PEG macromer의 함량이 증가하면서 내수압은 감소하면서 투습도는 증가한다. *DMPA Series*를 보면, DMPA의 양이 증가하면 내수압이 증가하나 투습도는 감소한다. 이러한 결과는 DMPA의 증량에 따른 친수성 증대 효과 보다는 DMPA의 가교에 의한 내수압 증가, 투습도 감소 효과가 더 크게 나타남을 보여준다.⁹ 한편, *TMXDI Series*에서는 TMXDI의 함량이 증가함에 따라 내수압은 증가하나 투습도는 감소하는 경향을 보인다. 이러한 결과는 앞에서 DMA 측정 결과에서 보았듯이, 일부 연질 세그먼트가 경질 세그먼트 영역으로 녹아 들어와, 수증기 통과 경로가 감소하여 투습도가 감소하면서 내수압이 증가한 것으로 생각된다.

결 론

수분산 폴리우레탄에 포함된 PTMG 세그먼트를 친수성이 큰 PEG macromer로 교체하는 경우, 모듈러스와 인장강도가 증가하였다. 이는 폴리우레탄 주사슬에 긴 길이의 연질세그먼트인 PTMG 대신 짧은 길이의 PEG macromer 말단이 포함되어 사슬의 강직성이 증가하기 때문이다. 또한, PEG 세그먼트에 의한 친수성 증가로 물을 흡수하는 정도와 물에 녹아들어가는 정도가 증가하였으며, 투습도는 증가하나 내수압이 감소하였다. 한편, 수분산 폴리우레탄을 P707로 후가교하는 경우, 기계적 강도와 내수압은 향상되었으나 신도와 투습도는 감소하였다.

수분산 폴리우레탄 제조에서 사슬 연장제로 사용된 EDA 중 일부를 친수성의 DMPA로 교체하는 경우, 경질 세그먼트 영역의 응집력은 감소하는 반면 후가교점을 제공하는 DMPA에 의한 가교도 증가에 기인하는 물성 변화를 관찰할 수 있었다. 즉, 작은 변형에서 측정되는 모듈러스는 감소하였으나, 큰 변형에서 측정되는 인장강도와 신도는 증가하였다. 전자의 변화는 경질 세그먼트 영역의 응집력 감소가, 후자의 변화는 가교 정도의 증가가 우선적으로 물성에 영향을 미쳤기 때문으로 판단된다. 또, DMPA 증가에 의해 물을 흡수하는 정도와 물에 녹아들어가는 정도는 증가하였으나, 투습도는 감소하고 내수압은 증가하였다. 이 경우도, 전자의 변화는 경질 세그먼트 영역의 응집력 감소가, 후자의 변화는 가교 정도의 증가가 우선적으로 물성 변화에 영향을 미친 것으로 판단된다.

H₁₂MDI 중 일부를 TMXDI로 교체하는 경우, 모듈러스와 인장강도는 감소하는 반면 신도는 증가하였다. 이는 대칭적 구조의 H₁₂MDI가 비대칭적 구조의 TMXDI로 교체됨에 따라 경질 세그먼트 영역의 응집력이 감소하였기 때문이다. 이러한 응집

력의 감소는 수분산 폴리우레탄이 물을 흡수하는 정도와 물에 녹아 들어가는 정도를 증가시켰다. 또, 투습도는 감소하고 내수압은 증가하였는데, 이는 연질 세그먼트 중 일부가 경질 세그먼트 영역으로 녹아 들어가는 정도가 증가해, 수증기 통과 경로를 효과적으로 제공해야 할 연질 세그먼트의 양이 감소하였기 때문이다.

참 고 문 헌

1. J.-K. Yun, H.-J. Yoo, and H.-D. Kim, Preparation and properties of waterborne polyurethane-urea/sodium alginate blends for high water vapor permeable coating materials, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 1168-1176 (2007).
2. Q. B. Meng, S.-I. Lee, C. Nah, and Y.-S. Lee, Preparation of waterborne polyurethanes using an amphiphilic diol for breathable waterproof textile coatings, *Prog. Org. Coat.*, **66**, 382-386 (2009).
3. Web site of Paint & Coatings Industry (PCI); <http://www.pcimag.com/articles/82796-novel-breathable-polyurethane-dispersions>, Novel, breathable polyurethane dispersions (accessed: October 2nd, 2017).
4. H.-C. Tsai, P.-D. Hong, and M.-S. Yen, Preparation and physical properties of nonionic aqueous polyurethane coatings containing different side chain PEGME length, *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 2266-2273 (2008).
5. S. M. Seyed Mohaghegh, M. Barikani, and A. A. Entezami, The effect of grafted poly(ethylene glycol monomethyl ether) on particle size and viscosity of aqueous polyurethane dispersions, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **276**, 95-99 (2006).
6. B. Li, D. Peng, N. Zhao, Q. Mu, and J. Li, The physical properties of nonionic waterborne polyurethane with a polyether as side chain, *J. Appl. Polym. Sci.*, **127**, 1848-1852 (2013).
7. J. H. Jeong, Y. C. Han, J. H. Yang, D. S. Kwak, and H. M. Jeong, Waterborne polyurethane modified with poly(ethylene glycol) macromer for waterproof breathable coating, *Prog. Org.*

Coat., **103**, 69-73 (2017).

8. M.-S. Yen and S.-C. Kuo, PCL-PEG-PCL triblock copolydiol-based waterborne polyurethane.

I. Effect of the soft-segment composition on the structure and physical properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 883-892 (1997).

9. E.-Y. Kim, J.-H. Lee, D.-J. Lee, Y.-H. Lee, J.-H. Lee, and H.-D. Kim, Synthesis and properties of highly hydrophilic waterborne polyurethane-ureas containing various hardner content for waterproof breathable fabrics, *J. Appl. Polym. Sci.*, **129**, 1745-1751 (2013).

10. R. Lomölder, F. Plogmann, and P. Speler, Selectivity of isophorone diisocyanate in the urethane reaction influence of temperature, catalysis, and reaction partners, *J. Coat. Technol.*, **69**, 51 (1997).

11. J.-K. Yun, H.-J. Yoo, and H.-D. Kim, Preparation and properties of waterborne polyurethane-urea/poly(vinyl alcohol) blends for high water vapor permeable coating materials, *Macromol. Res.*, **15**, 22-30 (2007).

12. C. S. Paik Sung, C. B. Hu, and C. S. Wu, Properties of segmented poly(urethaneureas) based on 2,4-toluene diisocyanate. 1. Thermal transition, X-ray studies, and comparison with segmented poly(urethanes), *Macromolecules*, **13**, 111-116 (1980).

13. R. G. Coogan, Post-crosslinking of water-borne urethanes, *Prog. Org. Coat.*, **32**, 51-63 (1997).

14. M. M. Rahman, E.-Y. Kim, J. Y. Kwon, H.-J. Yoo, and H.-D. Kim, Cross-linking reaction of waterborne polyurethane adhesives containing different amount of ionic groups with hexamethoxymethyl melamine, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **28**, 47-54 (2007).

15. J. Y. Kwon, M. M. Rahman, and H. D. Kim, Preparation and properties of crosslinkable

waterborne polyurethanes containing aminoplast-Effect of curing condition, *Fiber. Polym.*, **7**, 95-104 (2006).

16. Y. Xia and R. C. Larock, Castor-oil-based waterborne polyurethane dispersions cured with an aziridine-based crosslinker, *Macromol. Mater. Eng.*, **296**, 703-709 (2011).

17. G. N. Manvi and R. N. Jagtap, Effect of DMPA content of polyurethane dispersion on coating properties, *J. Dispersion Sci. Technol.*, **31**, 1376-1382 (2010).

Table 1. Recipe for the preparation of waterborne polyurethanes

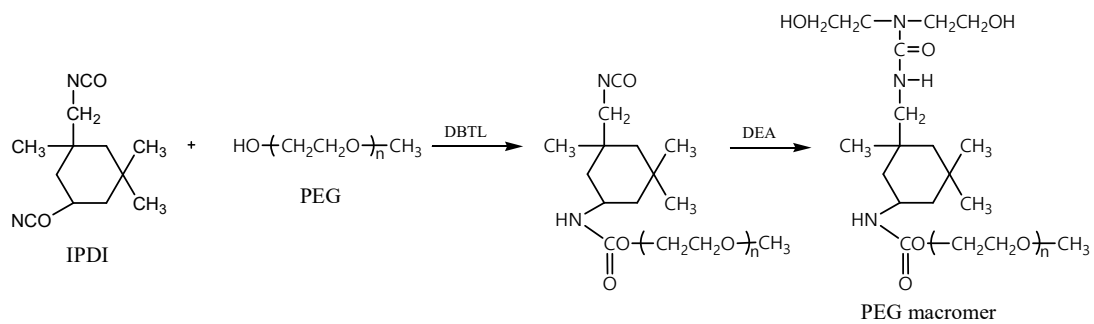
Sample	PTMG		PEG macromer		DMPA		EDA		H ₁₂ MDI		TMXDI		TEA (mol)	P707 (phr)
	mol	wt%	mol	wt%	mol	wt%	mol	wt%	mol	wt%	mol	wt%		
<i>PEG Series</i>														
PEG-25	0.050	46.62	0.050	25.12	0.020	1.25	0.080	2.24	0.2025	24.77	0	0	0.020	1
PEG-28	0.045	42.89	0.055	28.24	0.020	1.25	0.080	2.30	0.2025	25.32	0	0	0.020	1
PEG-31	0.040	38.99	0.060	31.50	0.019	1.25	0.081	2.37	0.2025	25.89	0	0	0.019	1
PEG-35	0.035	34.90	0.065	34.92	0.019	1.25	0.081	2.43	0.2025	26.49	0	0	0.019	1
PEG-31(NC)	0.040	38.99	0.060	31.50	0.019	1.25	0.081	2.37	0.2025	25.89	0	0	0.019	0
<i>DMPA Series</i>														
DMPA-05	0.040	39.15	0.060	31.63	0.008	0.50	0.092	2.72	0.2025	26.00	0	0	0.008	1
DMPA-12	0.040	38.99	0.060	31.50	0.019	1.25	0.081	2.37	0.2025	25.89	0	0	0.019	1
DMPA-20	0.040	38.82	0.060	31.38	0.031	2.00	0.069	2.02	0.2025	25.78	0	0	0.031	1
DMPA-27	0.040	38.66	0.060	31.24	0.042	2.75	0.058	1.67	0.2025	25.68	0	0	0.042	1
<i>TMXDI Series</i>														
TMXDI-0	0.040	38.99	0.060	31.50	0.019	1.25	0.081	2.37	0.2025	25.89	0	0	0.019	1
TMXDI-2	0.040	39.06	0.060	31.56	0.019	1.25	0.081	2.37	0.1823	23.34	0.0202	2.42	0.019	1
TMXDI-5	0.040	39.13	0.060	31.62	0.019	1.25	0.081	2.38	0.1620	20.79	0.0405	4.84	0.019	1
TMXDI-7	0.040	39.20	0.060	31.67	0.019	1.25	0.081	2.38	0.1418	18.22	0.0607	7.27	0.019	1

Table 2. Mechanical properties of waterborne polyurethane

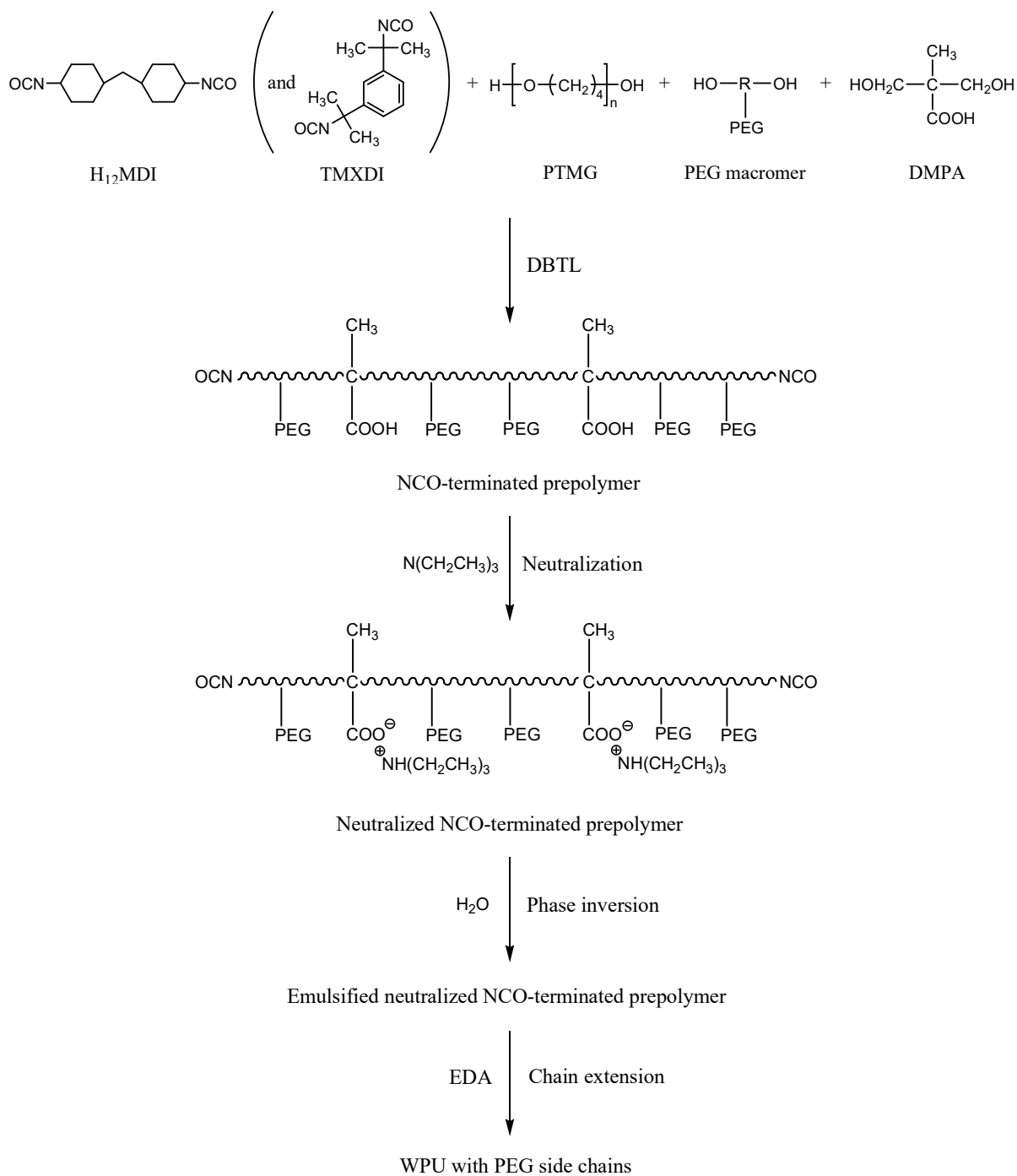
Sample	DMA	Tensile properties		
	E' at 20°C (MPa)	Modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
<i>PEG Series</i>				
PEG-25	94.7	33.7	8.89	662
PEG-28	101.7	36.1	9.33	609
PEG-31	100.2	39.1	9.84	578
PEG-35	143.8	50.7	10.80	525
PEG-31(NC)	73.1	21.7	8.47	849
<i>DMPA Series</i>				
DMPA-05	110.8	47.7	9.24	544
DMPA-12	100.2	39.1	9.84	578
DMPA-20	91.4	37.2	11.62	622
DMPA-27	64.9	32.4	12.87	691
<i>TMXDI Series</i>				
TMXDI-0	100.2	39.1	9.84	578
TMXDI-2	55.0	28.4	9.09	1020
TMXDI-5	34.0	16.6	7.71	1420
TMXDI-7	16.1	10.3	5.65	1554

Table 3. Water swell and weight loss in water, water vapor permeability, and water resistance of waterborne polyurethane

Sample	Water swell (%)	Weight loss (%)	Water vapor permeability (g m ⁻² h ⁻¹)	Water resistance (mmH ₂ O)
<i>PEG Series</i>				
PEG-25	15.3	5.5	6,550	6,950
PEG-28	17.1	6.7	6,800	6,830
PEG-31	21.3	8.2	7,050	6,620
PEG-35	23.6	8.8	7,550	5,990
PEG-31(NC)	25.2	9.4	8,230	5,300
<i>DMPA Series</i>				
DMPA-05	20.4	8.1	6,490	6,340
DMPA-12	21.3	8.2	7,050	6,620
DMPA-20	22.8	8.6	6,860	7,400
DMPA-27	25.6	8.8	5,990	7,590
<i>TMXDI Series</i>				
TMXDI-0	21.3	8.2	7,050	6,620
TMXDI-2	23.0	9.4	6,800	7,180
TMXDI-5	26.4	10.1	6,680	7,260
TMXDI-7	30.3	10.8	6,210	7,500



Scheme 1. The process to prepare PEG macromer.



Scheme 2. The reaction scheme to prepare waterborne polyurethane having PEG side chains.

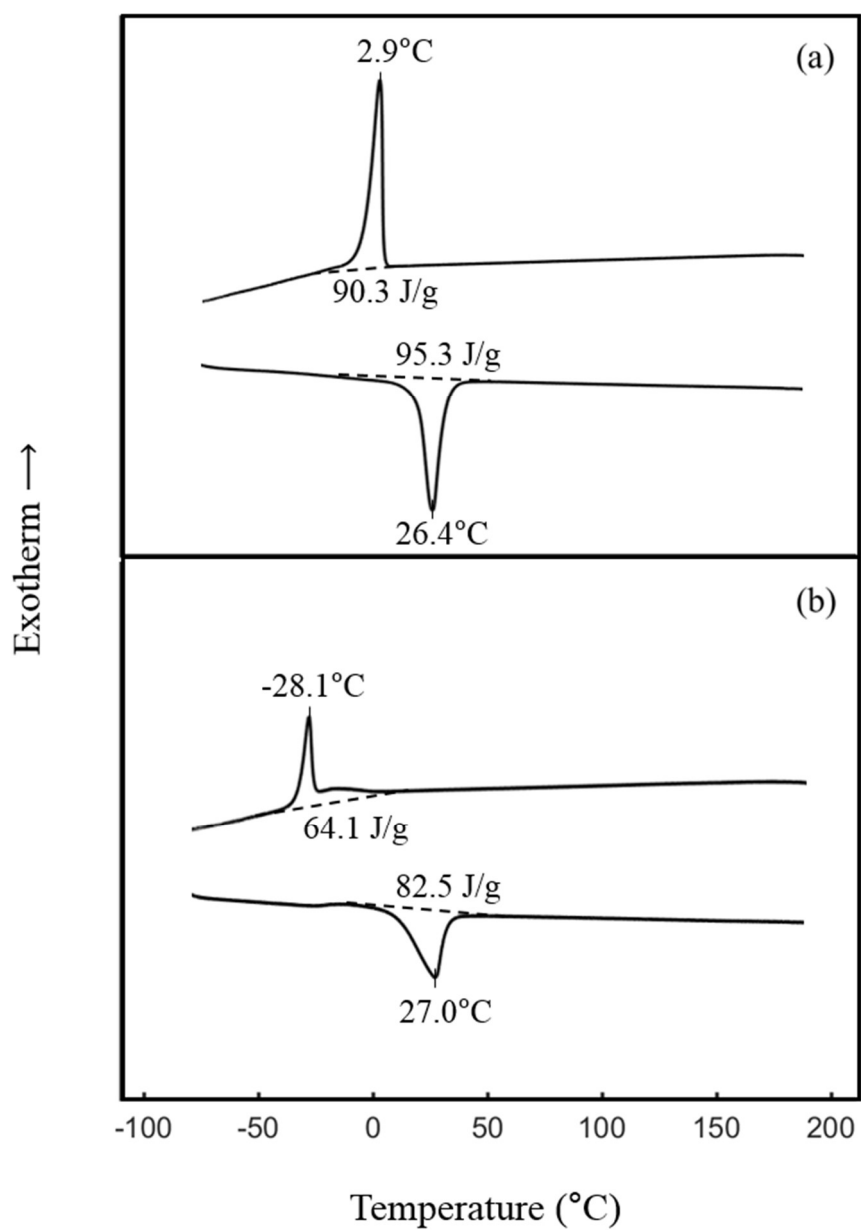


Figure 1. DSC thermograms of (a) PTMG and (b) PEG macromer on cooling and second heating.

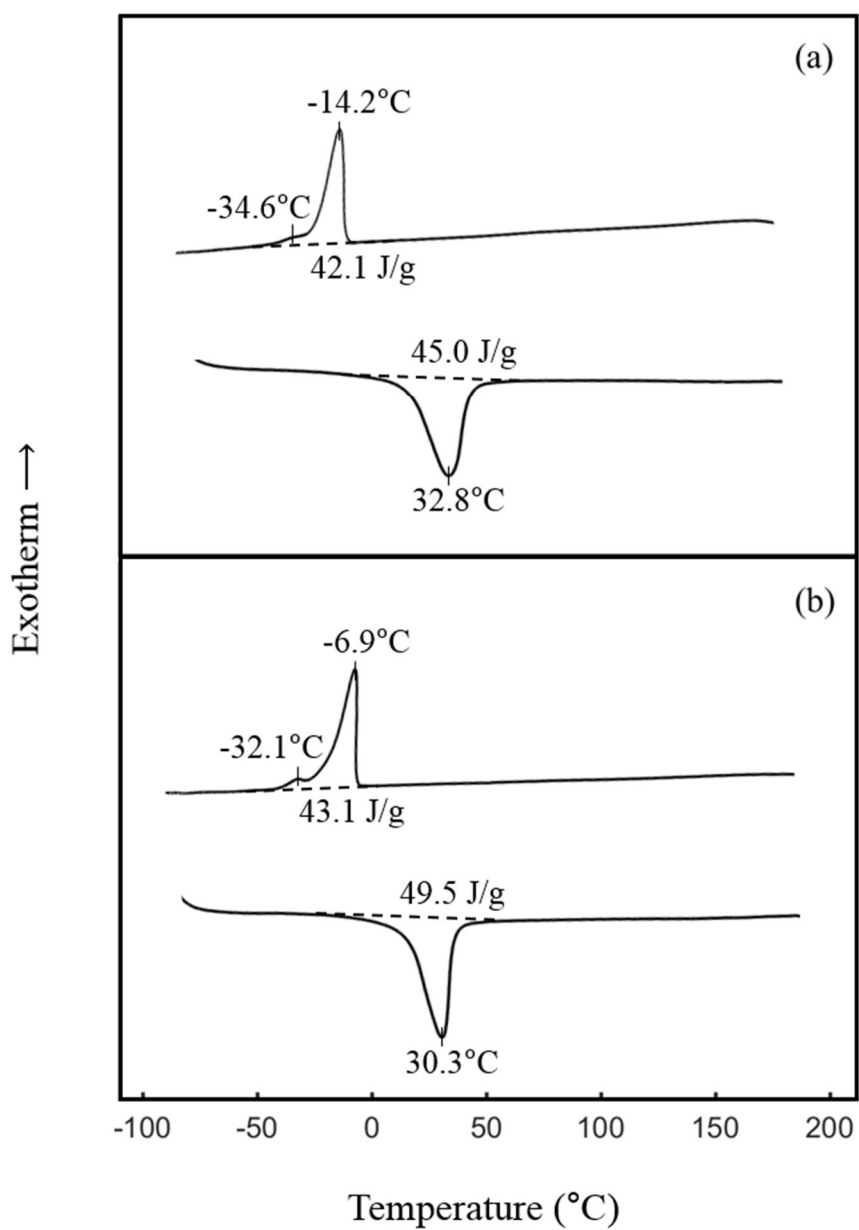


Figure 2. DSC thermograms of (a) PEG-31(NC) and (b) PEG-31 on cooling and second heating.

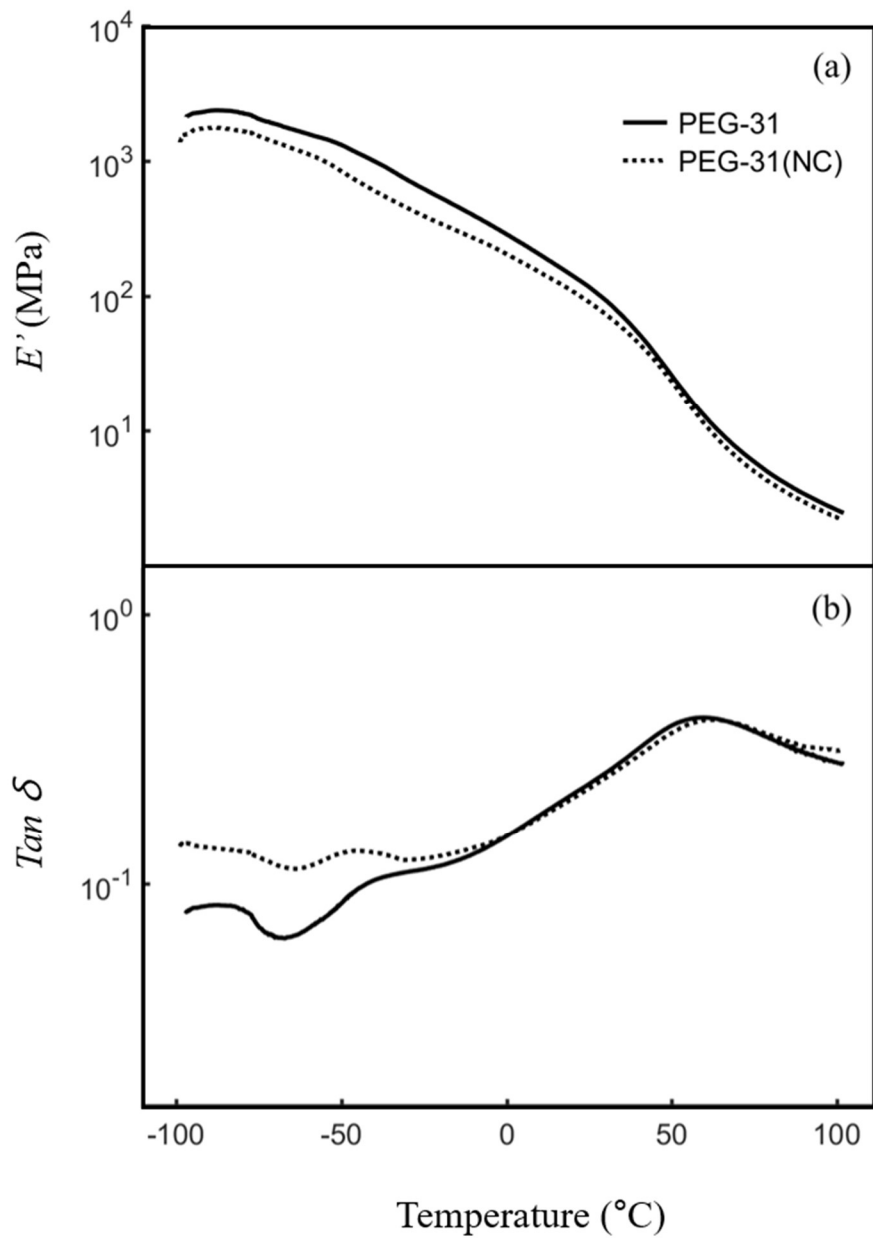


Figure 3. Dynamic mechanical properties of PEG-31 and PEG-31(NC) measured from -100 °C .

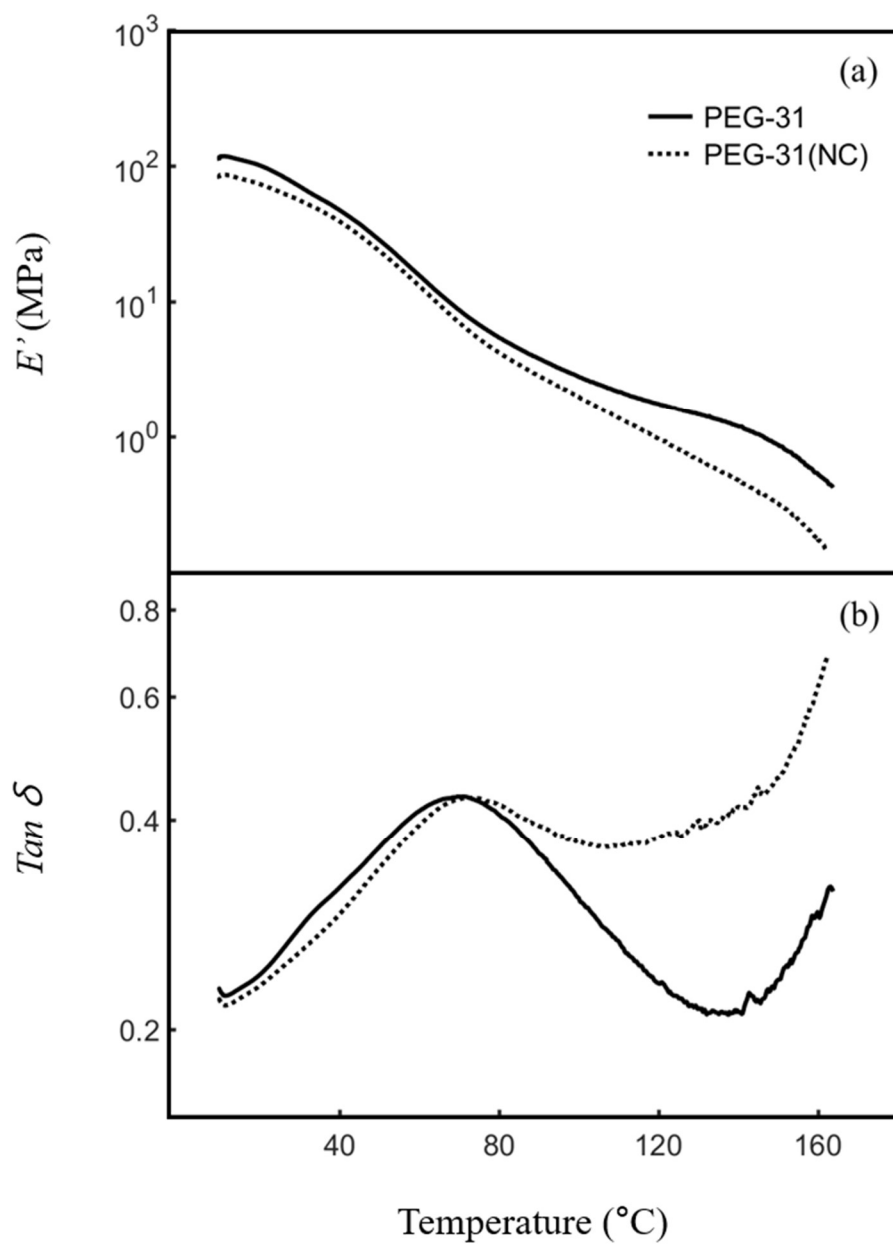


Figure 4. Dynamic mechanical properties of PEG-31 and PEG-31(NC) measured from 10°C.

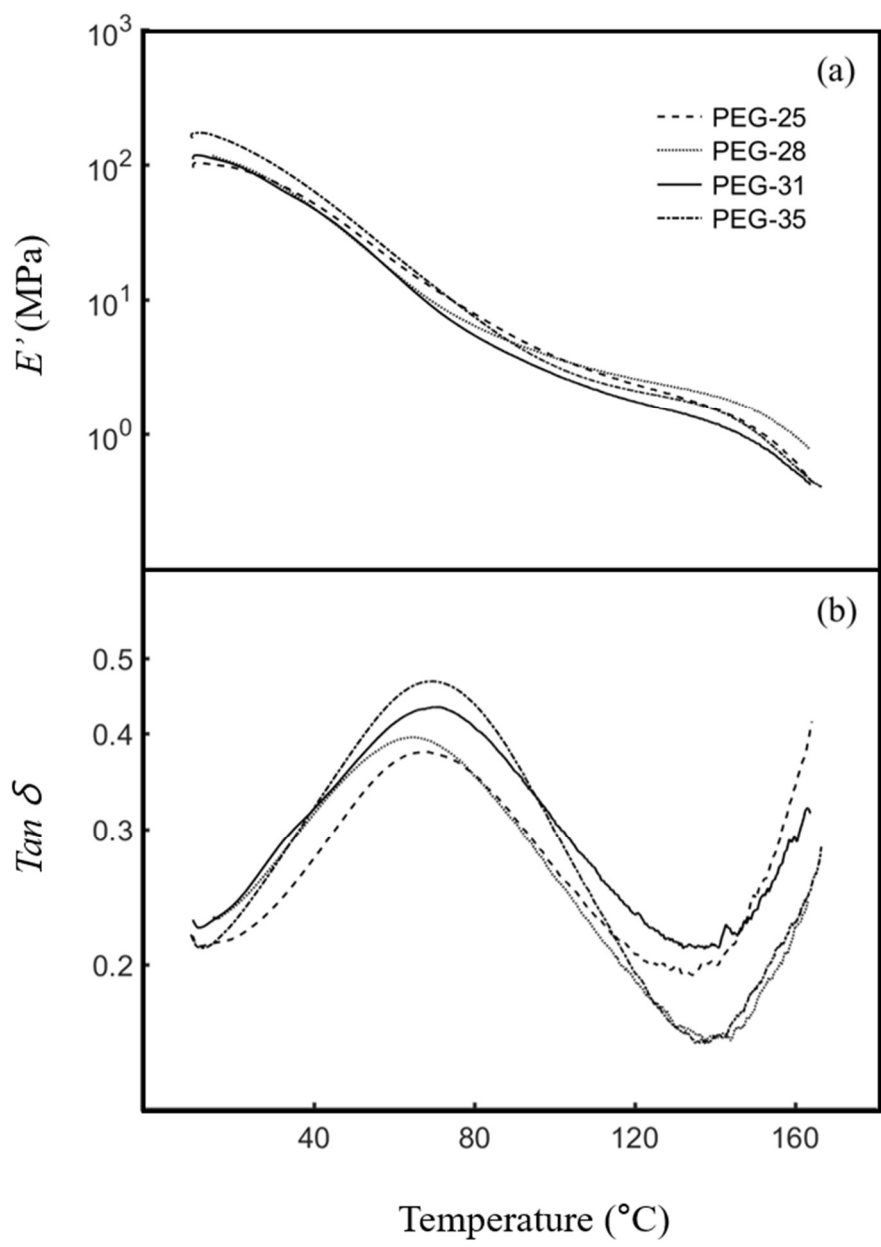


Figure 5. Dynamic mechanical properties of *PEG Series*.

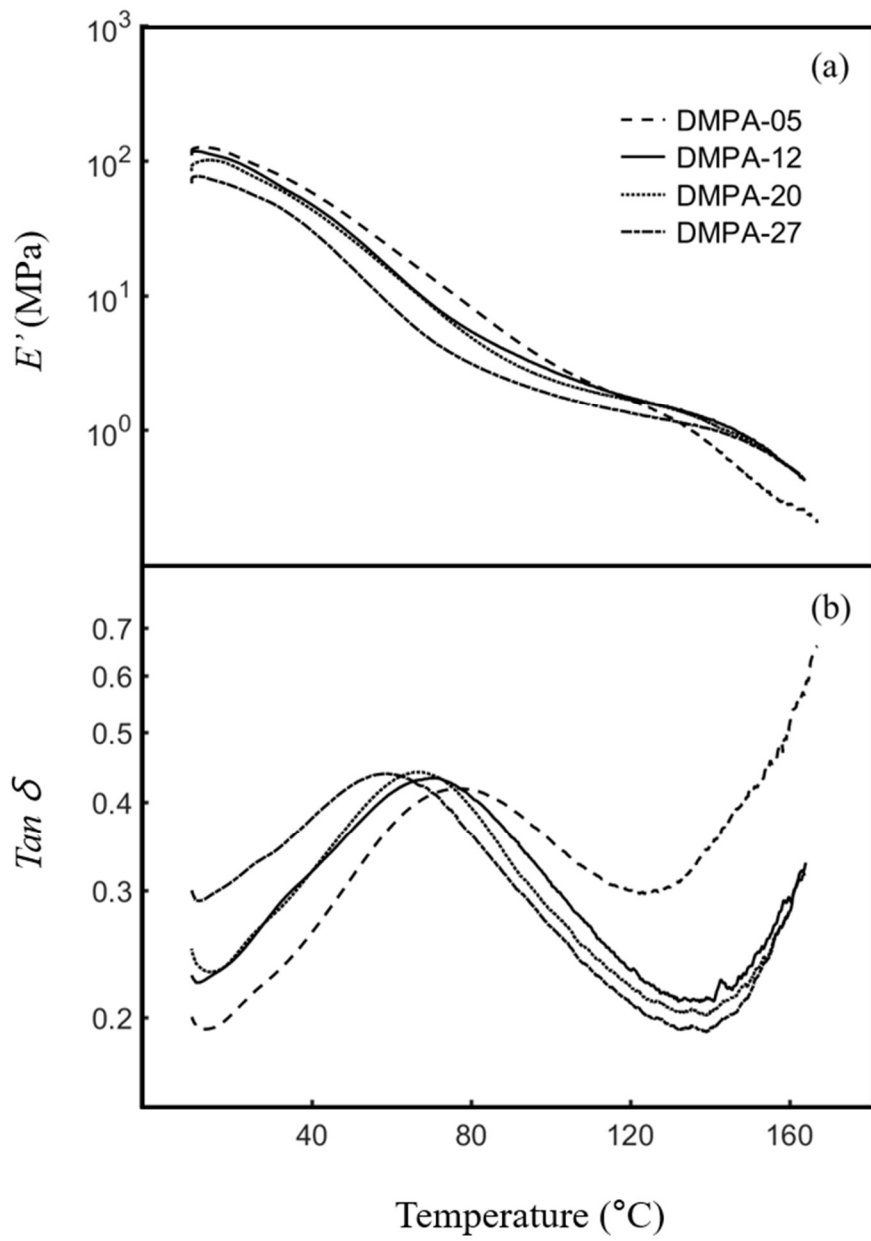


Figure 6. Dynamic mechanical properties of *DMPA Series*.

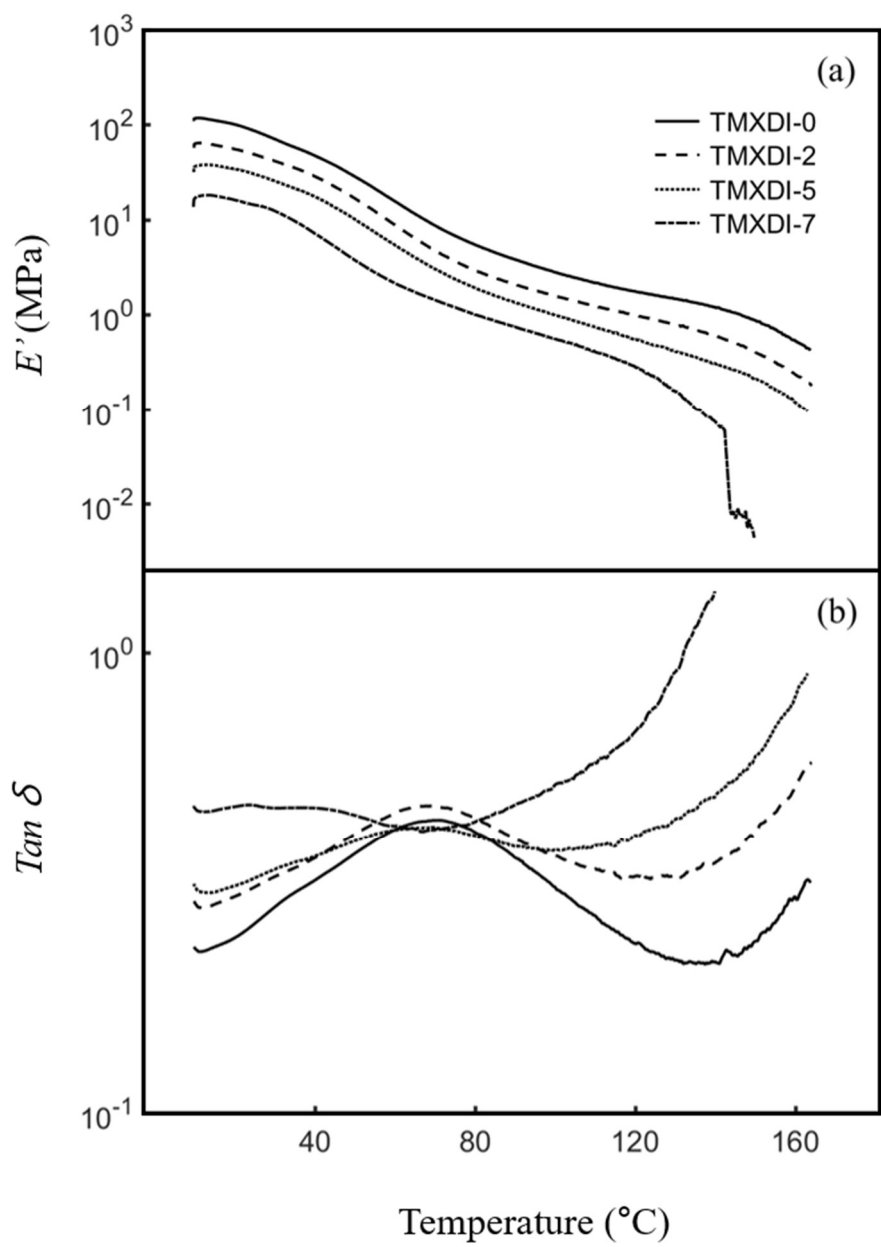


Figure 7. Dynamic mechanical properties of *TMXDI Series*.