creative commons

COMMONS DEED

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

dCollection

[UCI]I804:48009-200000012305

理學碩士 학위논문

UV로 가교한 poly(ethylene glycol) 곁사슬을 갖는 투습 방수 수분산 폴리우레탄의 구조와 물성

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

蔚 山 大 學 校 大 學 院

化 學 科

申 玹 政

UV로 가교한 poly(ethylene glycol) 곁사슬을 갖는 투습 방수 수분산 폴리우레탄의 구조와 물성

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

지도교수 정 한 모

이 論文을 理學碩士 學位 論文으로 제출함

2018年 1月

蔚山大學校 大學院

化 學 科

申 玹 政

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 3
List of Tables 4
List of Scheme 5
List of Figures 6

Abstract 8
1. Introduction 9

2. Experimental 11
2.1. Materials 11
2.2. Preparation of PEG macromer 11
2.3. Synthesis of Waterborne Polyurethane 14
2.4. Analysis of Waterborne Polyurethane 18
2.5. Evaluation of water vapor permeability and water resistance 19

3. Results and discussion 20
3.1. Thermal properties 20
3.2. Mechanical properties 24
3.3. Physical properties 37
3.4. Water vapor permeability and water resistance 37

4. Conclusion 40

References 42

List of Tables

Table 1- Recipe for the preparation of waterborne polyurethanes. 17

Table 2- Tensile properties of waterborne polyurethane. 36

Table 3- Water swell and weight loss in water, water vapor permeability, and water resistance of waterborne polyurethane. 39

List of Scheme

Scheme. 1- The process to prepare PEG macromer. 13

Scheme 2- The reaction scheme to prepare UV-cured waterborne polyurethane having PEG side chains. 16

List of Figures

Fig. 1- DSC thermograms of (a) PTMG and (b) PEG macromer on cooling and second heating. 22

Fig. 2- DSC thermograms of (a) Silica-1 and (b) Silica-5 on cooling and second heating. 23

Fig. 3- Dynamic mechanical properties of Silica-1 and Silica-5 measured from -100℃. 26

Fig. 4- Dynamic mechanical properties of PETA Series 28

Fig. 5- Dynamic mechanical properties of Silica Series. 30

Fig. 6- Dynamic mechanical properties of EDA Series. 32

Fig. 7- Dynamic mechanical properties of BD Series. 34

초록: Poly(ethylene glycol) (PEG) 사슬 한쪽 말단에 두 개의 히드록실기를 갖는 PEG 마크로머를 활용하여, PEG 세그먼트를 곁사슬로 갖는 폴리우레탄 예비 중합체를 제조하였다. 이 예비 중합체의 말단을 2-hydroxyethyl acrylate (HEA)로 capping 하여 자외선으로 경화하는 투습 방수 수분산 폴리우레탄을 제조하고 투습도, 방수능 등의 성능, 그리고 열적, 기계적, 물리적 물성들을 평가하였다. 즉, 후가교제로 pentaerythritol tetraacrylate, 혹은 표면에 비닐기를 갖는 소수성 실리카(Aerosil R711)을 첨가하는 경우, 가교 정도의 변화 또는 필러 보강이 미치는 영향을 조사하였다. 또, HEA 중 일부를 1,4-부탄디올 혹은 에틸렌디아민으로 대체하여 가교도를 감소시키면서 경질세그먼트 영역을 보강하는 경우의 변화도 조사하였다.

Abstract: A polyurethane prepolymer having a poly (ethylene glycol) (PEG) segment as a side chain was prepared with a PEG macromer having two hydroxyl groups at one end of the PEG chain. The ends of this prepolymer were capped with 2-hydroxyethyl acrylate to prepare a UV-curable waterproof breathable waterborne polyurethane, and the performance, such as water vapor permeability and water resistance, and thermal, mechanical and physical properties of the WPU was evaluated. That is, the effect of crosslinking degree or filler reinforcement was investigated by adding pentaerythritol tetraacrylate or hydrophobic silica (Aerosil R711) having vinyl groups on its surface as a post-crosslinking agent or a reinforcing agent. In addition, the effect of replacing a part of HEA with 1,4-butanediol or ethylenediamine to strengthen the hard segment domain while reducing the degree of cross-linking was investigated.

서 론

폴리우레탄은 제조에 활용할 수 있는 많은 종류의 단량체들이 상업화되어 있으므로, 이들을 다양한 방법으로 조합하면, 넓은 범위에 걸쳐 우수한 물성과 기능을 설계할 수 있어, 우리 생활 주변의 여러 가지 용도에서 활용되고 있다.[1,2] 또, 폴리우레탄 특유의 연질세그먼트와 경질세그먼트의 상분리 거동을 미세 조절하면 세밀한 물성의 조율도 가능하다.[3,4] 예를 들면, 아주 연한 고무의 물성에서부터 매우 딱딱한 플라스틱의 물성에 이르기까지 넓은 범위에 걸친, 즉, 쇼아경도 10A로부터 80D에 이르는 경도 설계가 가능하다. 또한 폴리우레탄은 내마모성, 접착성, 내충격성, 반발탄성, 내구성 등 기계적 물성이 우수할 뿐만 아니라, 고급스런 외양과 섬세하고 부드러운 인간 친화적인 촉감을 준다. 또한, 분자설계의 다양성을 활용하여 오염방지, 방수, 투습 등 필요한 기능들을 용이하게 부여할 수도 있다.[5-8] 그러므로, 폴리우레탄은 재료 표면의 외관 및 촉감 개선, 손상 방지, 특수 기능 부여 등을 위한 코팅제로도 효과적으로 활용되고 있다.[9,10]

휘발성 유기물에 대한 규제가 강화됨에 따라 유성 폴리우레탄 코팅제를 수성으로 대체하고자하는 노력들이 진행되고 있다. 하지만, 수성 폴리우레탄은 아직 유성에 비해 물성, 내구성, 공정의 효율성 등에서 개선해야 할 점들이 많다. 예를 들면, 수성 폴리우레탄은 친수성기를 가지고 있으므로 내수성이 약하다. 또, 물은 피착체와의 친화성이 유기용매에 비해 떨어지므로 도막과 피착체 사이의 접착이 강하지 못한 문제, 그리고 저비점의 유기용매에 비해 물은 쉽게 휘발 제거되지 않으므로 공정 효율이 떨어지는 문제 등이 있다.[11,12]

투습 방수 코팅은 크기가 큰 물방울의 통과는 막지만 크기가 작은 수증기는

통과할 수 있게 하므로, 방수 기능을 가지면서도 땀이 쉽게 배출되어 쾌적함을 유지하게 한다. 투습 방수용 폴리우레탄의 설계에는 투습도를 증대시키기 위하여 poly(ethylene glycol) (PEG) 세그먼트를 도입하는 것이 일반적이다. 하지만 PEG 세그먼트가 주 사슬에 많이 포함된 폴리우레탄을 물속에 분산시키면, 다량의 물을 흡수하여 점도가 증가하면서 쉽게 겔화하는 문제가 발생한다. 이러한 문제점은 PEG 세그먼트를 주사슬이 아닌 곁사슬에 도입하여 완화시킬 수 있다.[13,14] 하지만 친수성의 PEG 세그먼트가 내수성을 약하게 하는 문제는 추가의 개선책을 필요로 하며, 가교도 증대가 한 방안이 될 수 있다.

자외선 가교 공정은 여타의 가교 공정에 비해 생산성, 에너지 효율 등이 우수하므로 공업적으로 선호되는 공정이다.[10,15] 또, 자외선 가교 폴리우레탄 조성물은 말단에 이중결합을 갖는 아크릴화 폴리우레탄 올리고머, 광개시제, 그리고 추가의 가교제 등이 중요 성분으로 포함되므로, 올리고머의 분자량, 가교제 등을 변량하여 가교 정도를 유연하게 조절할 수 있는 장점이 있다. 따라서 수성 폴리우레탄 기술과 자외선 가교 기술을 조합한 공정 설계가 많은 연구자들에 의해 지속적으로 보고되고 있다.[10,16-19]

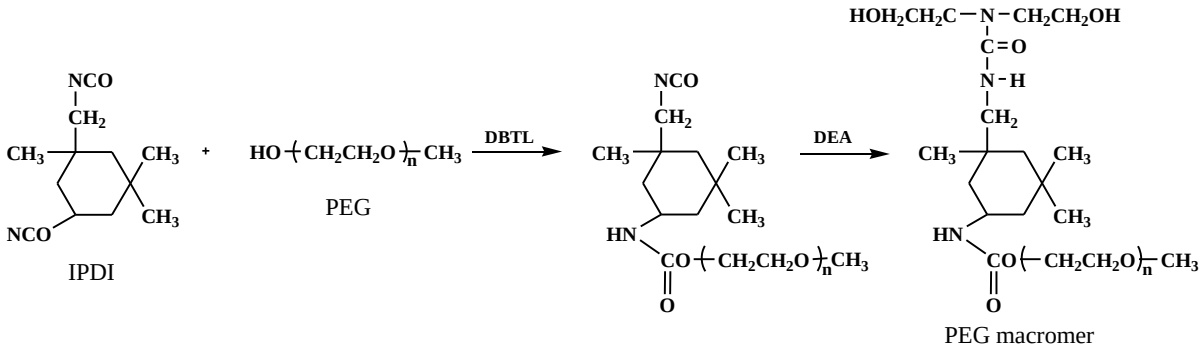
투습 방수 수분산 폴리우레탄의 설계에 자외선 가교 기술을 조합한 연구 결과가 공개 논문으로 보고된 바는 본 연구자의 조사 범위에서는 없었다. 따라서, 본 논문에서는 PEG 세그먼트를 곁사슬에 갖는 투습 방수용 수분산 폴리우레탄의 제조에 자외선 가교 기술을 조합하는 경우, 내수압, 투습도 등 투습 방수용 재료로서의 성능, 그리고 기타 물리적 성질들의 변화를 조사하고 결과를 보고하였다.

실 험

시약. 폴리테트라메틸렌글리콜 디올(PTMG, 2,000 g/mol, BASF)은 90℃ 진공에서, 폴리에틸렌글리콜 모노메틸 에테르(PEG, 750 g/mol, 시그마-알드리치), 디에탄올아민(DEA, 시그마-알드리치), 1,4-butanediol(1,4-BD, 시그마-알드리치), 그리고 이소포론 디이소시아네이트(IPDI, 시그마-알드리치)는 45℃ 진공에서 각각 48 시간 동안 건조하여 사용하였다. 4,4'-Methylenebis(isocyanatocyclohexane)(H_{12}MDI, 시그마-알드리치), 2-hydroxyethyl acrylate(HEA, 시그마-알드리치), pentaerythritol tetraacrylate(PETA, 시그마-알드리치), 디부틸틴디라우레이트(DBTL, 시그마-알드리치), hydrophobic fumed silica (Aerosil R711, Evonik Industries), 그리고 2-hydroxy-2-methylpropiophenone(시그마-알드리치)은 공급받은 그대로 사용하였다. 에틸렌디아민(EDA, 시그마-알드리치), 아세톤(SK Chemicals)은 4 Å 분자체를 담구어 탈수하여 사용하였다.

PEG macromer의 합성. PEG 사슬의 한 쪽 말단은 메틸기로 블록킹되어 있고, 다른 한 쪽 말단에는 두 개의 히드록실기를 가져 폴리우레탄 반응에 참여하여 PEG 곁사슬을 만드는 PEG macromer는 *Scheme 1*에 나타낸 방법으로 합성하였다.[3,4] 즉, 1 mol의 IPDI와 1 mol의 PEG를 40℃, 질소 분위기에서, DBTL 촉매 0.01 mol 존재 하에서 반응시켰다. 이어서 반응조의 온도를 50℃ 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 1*에 나타낸 바와 같이 한 개의 이소시아네이트기가 우선적으로 반응한다는 사실에 바

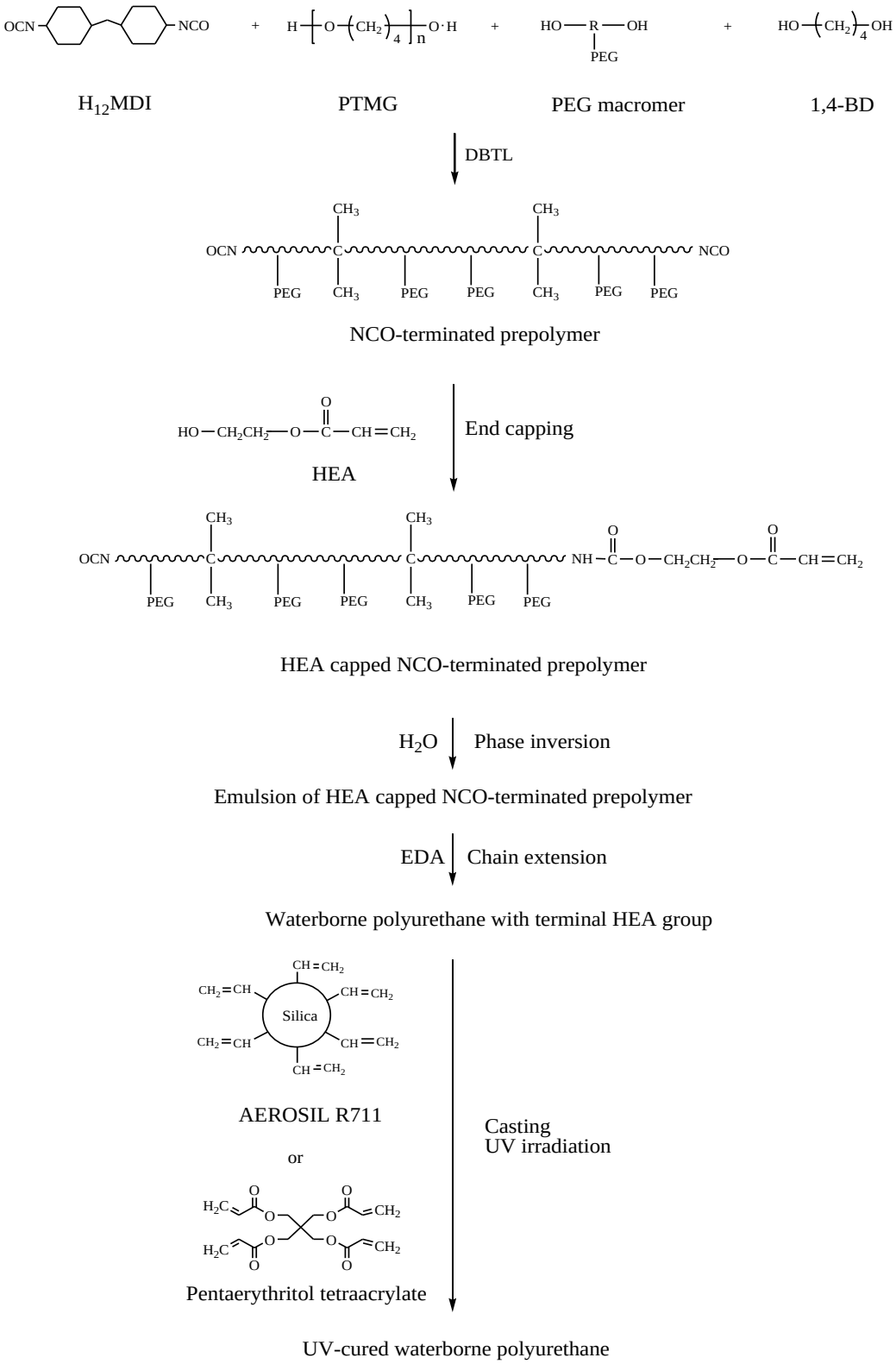
탕을 두고 있다. 이러한 반응성의 차이는 촉매로 DBTL을 사용하는 경우 더 뚜렷해지는 것으로 보고된 바 있다.[20]



Scheme 1. The process to prepare PEG macromer.

수분산 폴리우레탄의 합성. *Scheme 2*에 나타낸 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, 그리고 PTMG 투입하고 교반하여 잘 혼합한 후, H_{12}MDI를 투입하고, DBTL을 촉매로 사용하여(수분산 폴리우레탄 고형분 100 부 당 0.03 부) 80℃ 에서 5 시간 반응시켰다. 이어서 온도를 35℃ 로 낮추고, 1,4-BD를 투입하여 NCO기를 말단에 갖는 폴리우레탄 예비중합체(NCO-terminated polyurethane prepolymer)를 합성하였다. 이 중합 과정에서 반응물의 점도가 과다하게 높으면 아세톤을 투입하여 교반이 어렵지 않은 수준으로 점도를 낮추었다. 이후 HEA를 투입하여 70℃에서 2시간 반응시켜, 말단 NCO 기 중 일부(혹은 전부)가 HEA로 capping된 예비중합체(HEA capped NCO-terminated prepolymer)를 합성하였다. 이 예비중합체는 PEG 세그먼트를 곁사슬로 많이 가지고 있어 자기유화 기능이 있으므로, 물을 30 분 간에 걸쳐 투입하면서 교반하여 예비중합체를 유화시켰다. 마지막으로 EDA를 10 wt% 농도로 물에 녹여 투입하고 상온에서 30 분 간 반응시켜 EDA로 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. *PETA Series*는 이중결합을 네 개 가져 자외선 조사에 의해 가교점으로 작용할 수 있는 PETA를 변량한 시료들로 시료 명 마지막의 숫자는 수분산 폴리우레탄 고형분 100 부 당 PETA의 첨가량(parts per hundred resin, phr)이다. *Silica Series*는 표면에 비닐기를 가져 자외선 조사에 의해 가교점으로 작용할 수 있는 Aerosil R711을 첨가한 시료들로 시료 명

마지막의 숫자는 수분산 폴리우레탄 고형분 100 부 당 Aerosil R711의 첨가량(phr)이다. *EDA Series*는 예비중합체의 이소시아네트 말단 중 일부를 HEA로 capping하지 않고 남겨서 나중에 수분산 후 EDA로 사슬 연장한 시료들로, HEA를 감량하면서 EDA를 늘인 것들이다. EDA-4와 PETA-5는 동일한 처방의 동일 시료이다. *PETA Series*, *Silica Series*, *EDA Series* 모두에서 수분산하기 전 예비중합체의 분자량은 동일하게 1930이 되도록 처방을 조절하였다. *BD Series*는 1,4-BD의 함량을 늘여 수분산하기 전 예비중합체의 분자량을 증가시킨 시료들로, 처방으로부터 계산한 BD-0, BD-2, BD-3의 수분산하기 전 예비중합체의 분자량은 각각 1930, 4000, 6000 이다. 분자량이 커짐에 따라 양 말단의 capping에 사용된 HEA 양이 감소하였다. BD-0와 EDA-0는 동일한 처방의 동일 시료이다. *EDA Series*와 *BD Series*의 시료 명 끝 숫자는 시료에 포함된 BD 혹은 EDA의 대략적인 함량을 나타낸다.



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

Table 1. Recipe for the preparation of waterborne polyurethanes

Sample	PTMG		PEG Macromer		BD		EDA		$H_{12}MDI$		HEA		PETA	Silica
	mol	wt %	mol	wt %	mol	wt %	mol	wt %	mol	wt %	mol	wt %	phr	phr
PETA Series														
PETA-1	0.08	37.50	0.12	30.30	0	0	0.137	3.86	0.405	24.90	0.063	3.43	1	-
PETA-3	0.08	37.50	0.12	30.30	0	0	0.137	3.86	0.405	24.90	0.063	3.43	3	-
PETA-5	0.08	37.50	0.12	30.30	0	0	0.137	3.86	0.405	24.90	0.063	3.43	5	-
PETA-7	0.08	37.50	0.12	30.30	0	0	0.137	3.86	0.405	24.90	0.063	3.43	7	-
Silica Series														
Silica-1	0.08	37.50	0.12	30.30	0	0	0.137	3.86	0.405	24.90	0.063	3.43	-	1
Silica-3	0.08	37.50	0.12	30.30	0	0	0.137	3.86	0.405	24.90	0.063	3.43	-	3
Silica-5	0.08	37.50	0.12	30.30	0	0	0.137	3.86	0.405	24.90	0.063	3.43	-	5
EDA Series														
EDA-0	0.08	36.20	0.12	29.25	0	0	0	0	0.405	24.04	0.2	10.51	5	-
EDA-3	0.08	37.18	0.12	30.04	0	0	0.1038	2.90	0.405	24.69	0.096	5.19	5	-
EDA-4	0.08	37.50	0.12	30.30	0	0	0.137	3.86	0.405	24.90	0.063	3.43	5	-
BD Series														
BD-0	0.08	36.20	0.12	29.25	0	0	0	0	0.405	24.04	0.2	10.51	5	-
BD-2	0.08	37.45	0.12	30.27	0.1038	2.19	0	0	0.405	24.87	0.096	5.22	5	-
BD-3	0.08	37.87	0.12	30.60	0.137	2.92	0	0	0.405	25.15	0.063	3.46	5	-

수분산 폴리우레탄의 분석. 중합된 수분산 폴리우레탄은 물성 측정을 위하여 필름 형태로 캐스팅하였다. 즉, 중합된 수분산 폴리우레탄에 후가교제인 PETA 혹은 AEROSIL R711을 투입하여 섞고, 광개시제인 2-hydroxy-2-methylpropiophenone를 1 phr 첨가하여 교반한 후(Table 1), 테프론 용기에 붓고, 상온에서 12 시간, 40℃에서 24 시간, 70℃에서 2 시간 건조 후, 30 분간 자외선(253.7 nm, 20 Watt)을 조사하여 0.5 mm 두께의 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℃까지 승온한 후, -70℃까지 강온하고, 이어서 다시 200℃까지 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℃ min^{-1}로 하였다.

온도에 따른 기계적 물성의 변화는 동적기계적 분석기(dynamic mechanical analyzer (DMA), TA Instruments, Q80)로 진폭 10 μm, 진동수 1 Hz 의 조건으로 5℃ min^{-1}로 승온하면서 인장모드로 측정하였다.

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

캐스팅된 필름이 물을 흡수하여 팽윤 되는 정도(water swell)는 두께 0.5 mm인 필름 0.5 g을 30 mL의 23℃ 물에 담구어 1 일 간 방치한 후, 무게 증가로부터 평

가하였다(식 (1)). 아래 식 (1)에서 w_o는 건조 필름의 무게이고, w_1은 물을 흡수하여 팽윤된 필름의 무게이다.

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

또, 캐스팅된 필름 성분 중 물에 녹아 들어가는 정도(weight loss in water)는 두께 0.5 mm인 필름 0.5 g을 30 mL의 23℃ 물에 담구어 1 일 간 방치한 후 무게 감소로부터 평가하였다(식 (2)). 아래 식 (2)에서 w_o는 애초 건조 필름의 무게이고, w_2는 물에 담구었던 필름을 다시 건조하고 측정한 무게이다.

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

투습도와 방수능의 평가. 제조된 수분산 폴리우레탄의 투습도(water vapor permeability)와 방수능(water resistance)은 50 데니아 굵기의 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 연신 가연사를 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℃ 에서 3 분간, 그리고 150℃ 에서 5 분간 건조한 후, 자외선을 조사하여(253.7 nm, 20 Watt)

가교시켰다.

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 폴리우레탄이 코팅된 직포로, 코팅된 면이 아래 쪽, 즉 용기 내부로 향하게 하여 덮어씌운 뒤 개스킷과 나사로 죄어서 고정하였다. 이어서 용기를 거꾸로 뒤집고, 32℃, 50% 상대습도 조건에서 1 시간 방치한 후 용기 내부 물의 중량감소를 측정하였다. 방치하는 동안 알루미늄 용기를 가로질러 선속도 150 m min^{-1}로 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℃에서 평가하였다. 즉, 수분산 폴리우레탄이 코팅된 면이 밖을 향하게 직포를 설치하고, 내부의 수압을 서서히 증가시키면서, 수분산 폴리우레탄이 코팅된 면 쪽으로 새어 나온 물 방울이 세 개가 될 때의 압력(mmH_2O)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 thermogram들을 나타내었는데, PTMG와 PEG 세그먼트의 결정화 피크는 Figure 1과 대비하여 낮은 온도로 이동한 위치에서 구분되어 나타남을 볼 수 있다. 이는 이들 세그먼트가 고분자 사슬 중에 포함되어, 기동성(mobility)이 감소하여 결정화에 필요한 과냉각 정도 (T_m - T_c)가 증가함을 보여준다. 그러나 T_m은 두 성분의 T_m 위치가 비슷하여 겹쳐 나타남을 볼 수 있다. 또, ΔH_c은 Figure 2에서 관찰된 값들이 Figure 1에서 관찰된 값에 수분산 폴리우레탄 중 각 세그먼트의 중량 분율을 곱한 값보다 작은 값을 가지며, ΔH_m는 Figure 1에서 관찰된 값에 각 세그먼트의 중량 분율을 곱하여 더한 값보다 Figure 2에서 관찰된 값들이 상대적으로 작은 값을 가진다. 이 결과는 두 세그먼트가 폴리우레탄 사슬에 포함되는 경우, 사슬의 기동성 감소 그리고 다른 세그먼트와의 혼합 등으로 인하여 결정화 정도와 속도가 감소함을 보여준다. 한편, 캐스팅한 수분산 폴리우레탄을 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.

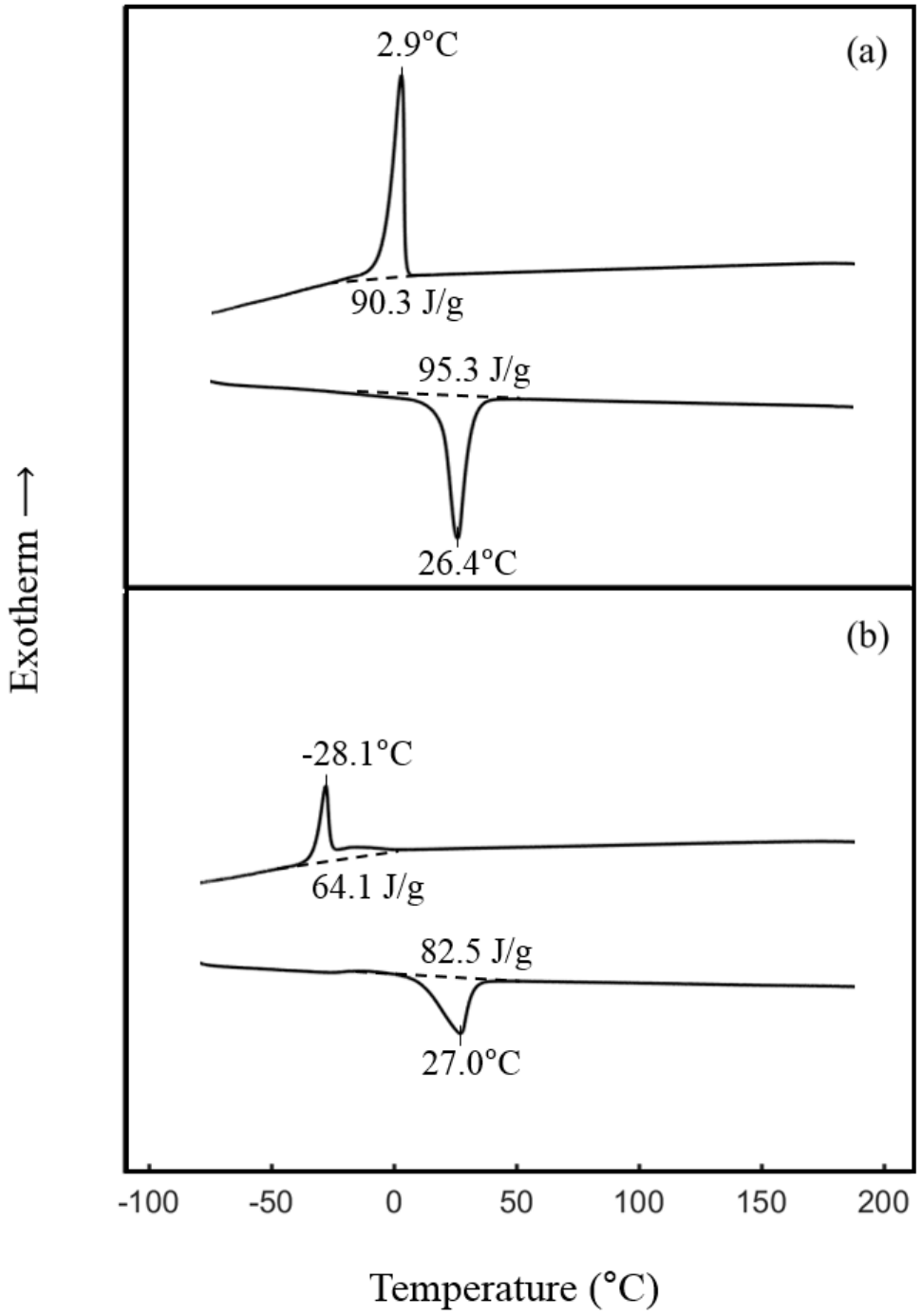


Figure 1. DSC thermograms of (a) PTMG and (b) PEG macromer on cooling and second heating.

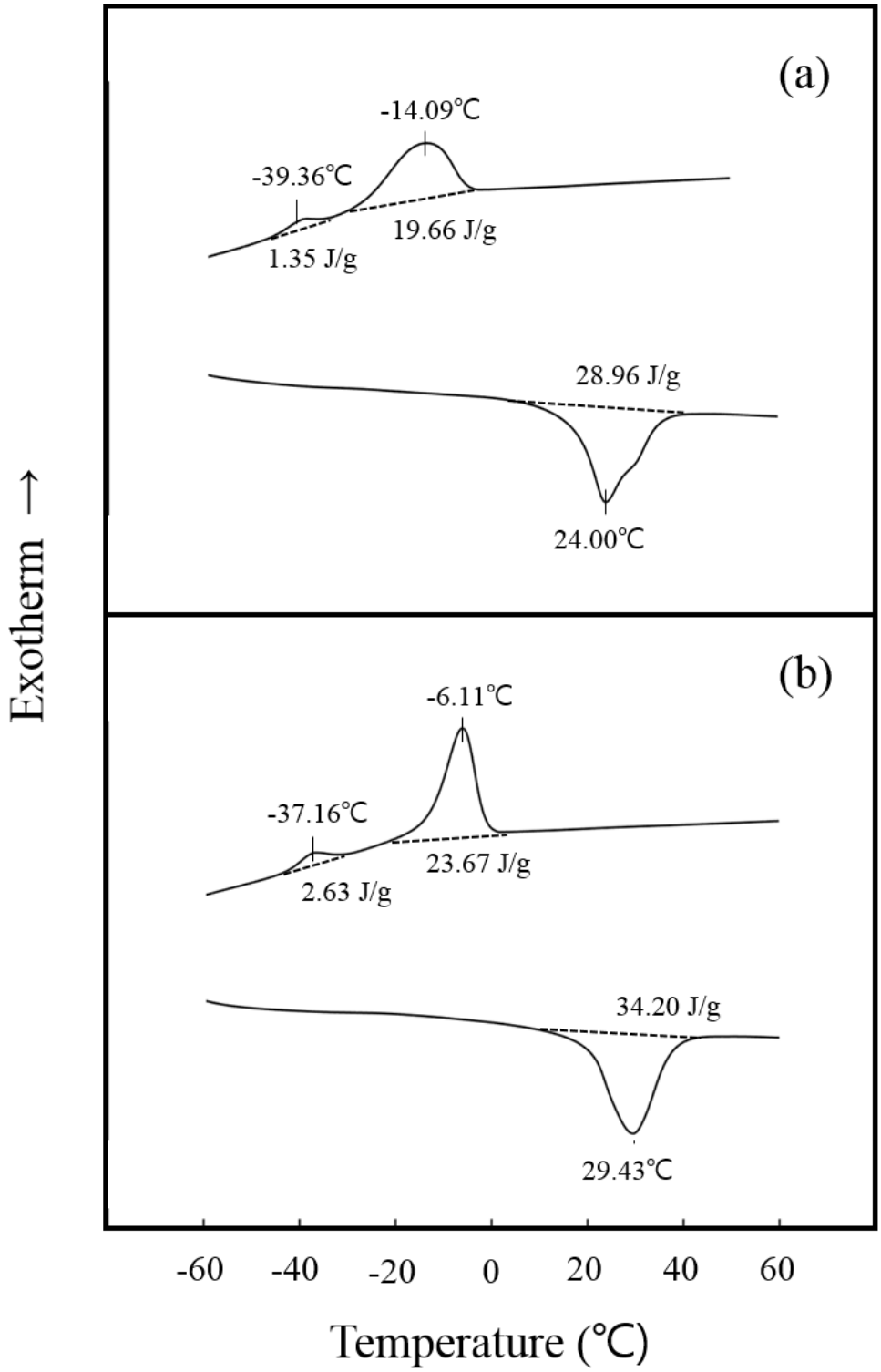


Figure 2. DSC thermograms of (a) Silica-1 and (b) Silica-5 on cooling and second heating.

기계적 성질. Figure 3에 PETA-3과 PETA-7의 동적 기계적 물성을 -100℃ 부터 승온하면서 측정하여 나타내었다. Figure 3(a)를 보면, PETA-7의 storage tensile modudus(E') 값이 전 온도 영역에서 PETA-3의 E' 값보다 큰 값을 가짐을 알 수 있다. 이는 PETA가 가교제로서 효과적으로 작용함을 보여 준다.[21] Figure 3(b)에서 보면 -90℃ ~ -50℃ 범위에서 PTMG 세그먼트의 유리전이에 의한 피크가 넓게 나타나며,[22,23] -40℃ ~ -10℃ 부근에서는 PEG 세그먼트의 유리전이에 의한 피크가 구분되어 나타남을 볼 수 있다.[8]

한편, Figure 3(b)에서 60℃ 부근에서 크게 관찰되는 *tan δ* 피크는 수분산 폴리우레탄 중 경질 세그먼트(hard segment)의 유리전이에 의한 피크인 것으로 판단되지만, 또 다른 가능성으로, 앞의 Figure 2에 나타낸 DSC 측정에서 관찰한 바와 같이 PTMG 세그먼트와 PEG 세그먼트의 녹음에 기인하는 피크일 수도 있다 (-100℃로 냉각한 후 승온한 시료이므로). 이러한 복잡한 원인들에 의한 기여를 단순화하기 위하여, 캐스팅한 필름이 저온으로 냉각하는 중 결정화하는 현상을 피하기 위해, 저온으로의 냉각 없이 -0℃ 부터 170℃까지 바로 승온하면서, *PETA Series*의 동적기계적 물성을 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 60℃ 부근에서의 피크는 경질세그먼트의 유리전이만이 기여한 피크이기 때문이다.

Figure 3(b)에서 PETA-3과 PETA-7의 *tan δ* 값을 비교해 보면, -40℃ ~ -10℃ 부근에서는 관찰되는 PEG 세그먼트의 유리전이에 의한 피크는 PETA-7의 피크가

PETA-3의 피크보다 상대적으로 높이가 낮아지면서 낮은 온도로 이동함을 볼 수 있다. 또, Figure 3(b)와 Figure 4(b)에서 경질세그먼트의 tan δ 피크를 비교해 보면 PETA-7의 피크가 PETA-3의 피크보다 상대적으로 높이가 낮아지면서 낮은 온도로 이동함을 볼 수 있다. 이러한 낮은 온도로의 이동은 증량된 PETA가 PEG 세그먼트가 경질 세그먼트 영역으로 녹아 들어가는 정도를 증가시킴을 보여준다. 또한, Figure 3(b)에서 -40℃ 이상의 전 온도 영역에서 PETA-7의 tan δ 값이 PETA-3보다 상대적으로 더 작다. 이러한 결과는 PEG 세그먼트와 경질 세그먼트의 기동성이 가교 증가에 의해 감소함을 보여 준다.[21] 하지만, -100℃ ~ -70℃ 범위에서 관찰되는 PTMG 세그먼트의 유리전이에 의한 tan δ 피크는 PETA-7이 PETA-3보다 약간 더 높게 나타남을 볼 수 있다. 이는 가교제로 사용한 PETA가 극성이 큰 PEG 세그먼트나 경질 세그먼트와는 혼화성이 좋으나 극성이 작은 PTMG 세그먼트와는 혼화성이 좋지 못하기 때문에 PTMG의 상분리 정도가 상대적으로 증가하였기 때문으로 판단된다.[21]

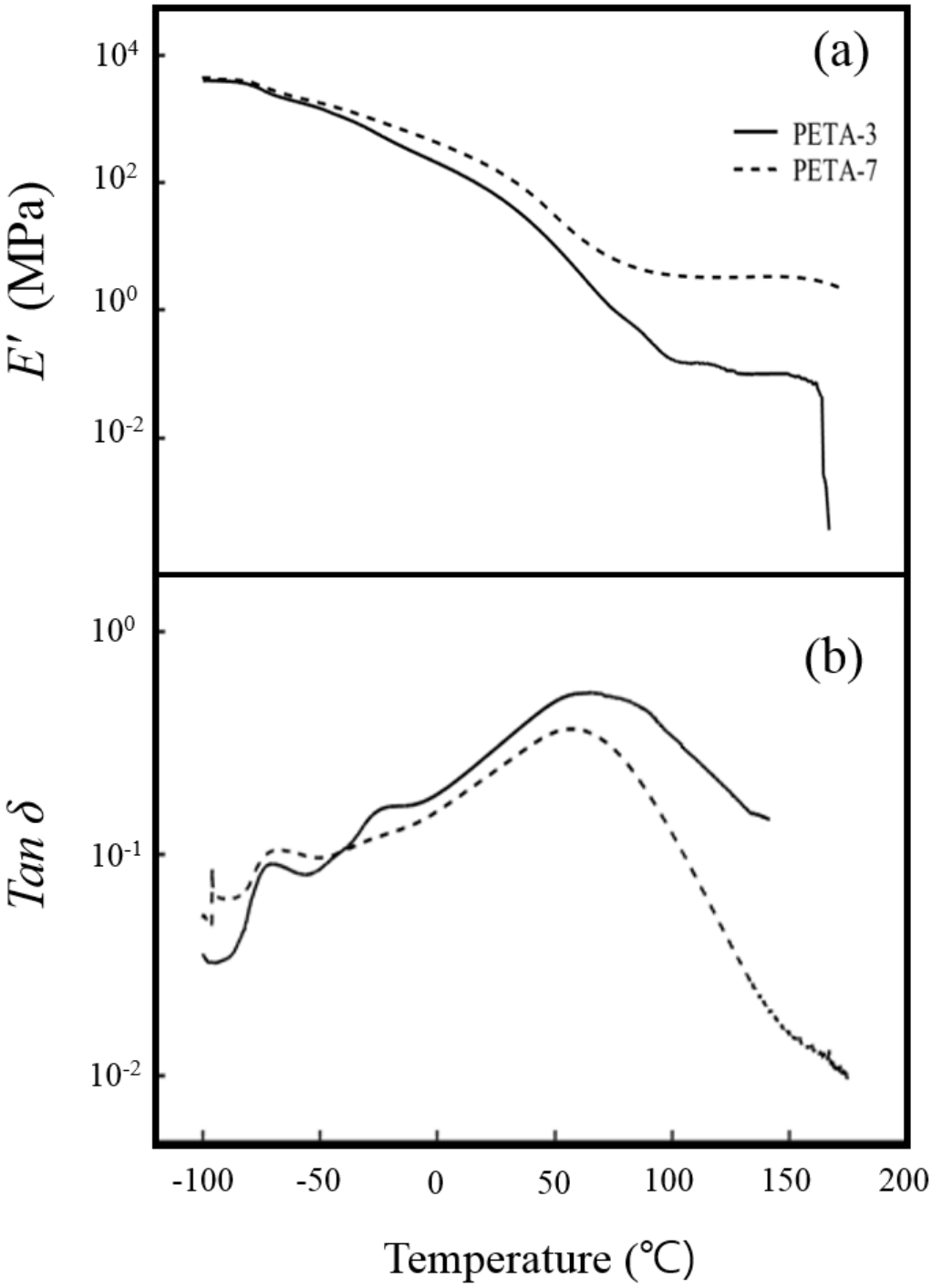


Figure 3. Dynamic mechanical properties of PETA-3 and PETA-7 measured from -100℃

또, Figure 4(a)를 보면, 전 온도 영역에서 PETA의 첨가량이 증가함에 따라 E' 값이 증가하면서 경질세그먼트의 유리전이온도 이상에서 관찰되는 고무상 평탄 영역(rubbery plateau region)이 더 높은 온도까지 유지됨을 볼 수 있다. 이는 PETA가 가교제로서 효과적으로 작용함을 보여 준다.[21]

한편, 이상의 DMA 측정 결과는 수분산 폴리우레탄의 구성하는 PTMG 세그먼트, PEG 세그먼트, 그리고 경질 세그먼트가 별도의 독립적인 영역을 형성하는 상분리 구조를 가짐을 알려준다.

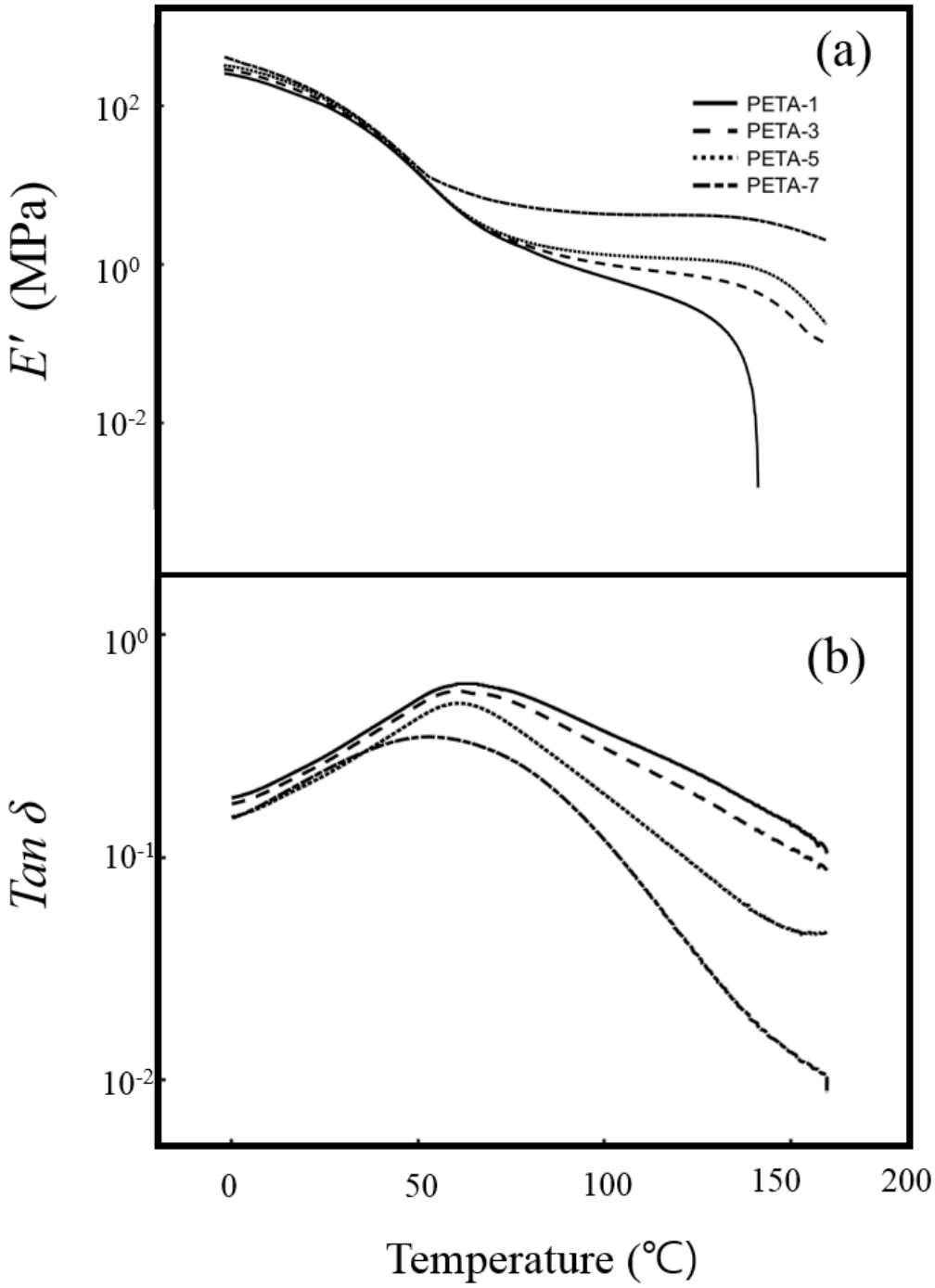


Figure 4. Dynamic mechanical properties of *PETA Series*

Figure 5에는 *Silica Series*의 동적 기계적 성질들을 비교하여 나타내었는데, Aerosil R711의 함량이 증가할수록 E'이 유리전이온도 영역을 제외한 전 온도 영역에서 증가하는 경향을 보인다. 이는 Aerosil R711의 보강제 및 가교제로의 기여에 의한 것으로 판단된다.[24-26] 또, Aerosil R711의 함량이 증가할수록 고무상 평탄영역의 E'이 약간 증가하면서 더 높은 온도까지 유지됨을 볼 수 있다. 이는 Aerosil R711에 의한 보강 혹은 가교 효과에 기인하는 것이다.[27] 한편, Silica-3과 Silica-5의 $\tan\delta$ 피크는 Silica-1의 $\tan\delta$ 피크에 비해 낮은 온도 쪽으로 이동되어 나타남을 볼 수 있다. 이러한 이동은 연질 세그먼트가 경질세그먼트 영역으로 녹아 들어가는 정도를 Aerosil R711이 증가시킴을 보여준다. 앞의 Figure 2에서 수분산 폴리우레탄 중에 포함된 연질세그먼트인 PTMG 세그먼트와 PEG 세그먼트의 ΔH_c 값들이 Figure 1에 나타낸 중합 전 원료 물질들의 ΔH_c 값들에 수분산 폴리우레탄 중 각 세그먼트의 중량 분율을 곱한 값 보다 많이 감소하며, 이러한 감소가 PTMG 세그먼트보다는 PEG 세그먼트에서 더 뚜렷하게 나타남을 볼 수 있었다. 이상의 결과들은 경질세그먼트 영역으로 녹아 들어간 연질 세그먼트는, 상대적으로 극성이 커 극성이 큰 경질세그먼트와 혼화성이 좋은 PEG 세그먼트일 가능성이 큼을 시사한다.

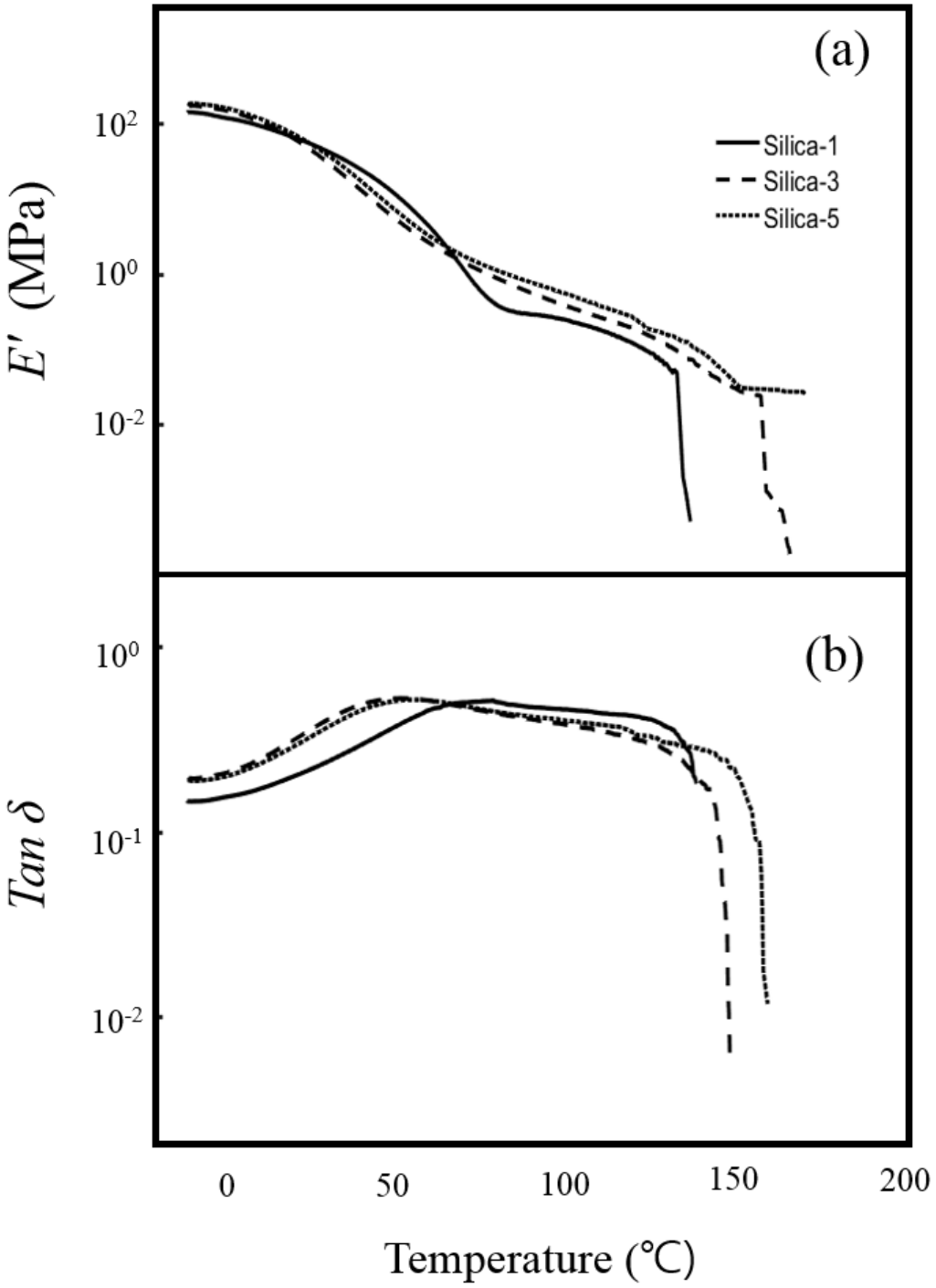


Figure 5. Dynamic mechanical properties of *Silica Series*

Figure 6에 *EDA Series*의 동적 기계적 성질들을 비교하여 나타내었는데, 유리전이 온도 이상의 고무상 평탄영역에서의 E' 값이 HEA가 EDA로 대체됨에 따라 감소함을 볼 수 있다. 고무상 평탄영역에서의 E' 값은 가교도가 증가하여 가교점을 연결하는 사슬의 분자량이 감소할수록 증가하므로,[21,28] 이 결과는 HEA가 증가하는 경우 가교도가 증가함을 보여준다. 또, EDA-4의 고무상 평탄영역이 다른 두 시료에 비해 상대적으로 낮은 온도까지만 유지된다. 이 또한 EDA 증량에 따른 가교도의 감소를 보여준다. 하지만, 유리전이온도 보다 낮은 온도 영역에서는 HEA 혹은 EDA 함량 변화에 따른 E'의 변화가 뚜렷한 경향이 보이지 않는다. EDA는 수소결합이 강한 우레아 결합을 형성하고, 화학적 구조의 대칭성과 규칙성이 좋아 경질세그먼트들의 응집을 증대시키므로, 유리전이온도 이하의 유리상 영역에서는 EDA 증량에 의한 경질 세그먼트 영역의 보강 및 응집성 강화 효과와 HEA 감소에 의한 가교도 감소 효과가 경쟁적으로 작용하여, E' 변화에서 일정한 경향이 뚜렷이 보이지 않는 것으로 생각된다. 그리고, 유리전이온도에서의 $\tan\delta$ 피크의 높이는 EDA의 함량이 증가하여(HEA의 함량이 감소하여) 가교도가 감소할수록 증가함을 볼 수 있다(Figure 6(b)). 이는 가교도가 감소할수록 사슬의 기동성이 증가하여 외부에서 반복적으로 부가하는 기계적 에너지가 열에너지로 전환되는 정도가 커지기 때문으로 판단된다.

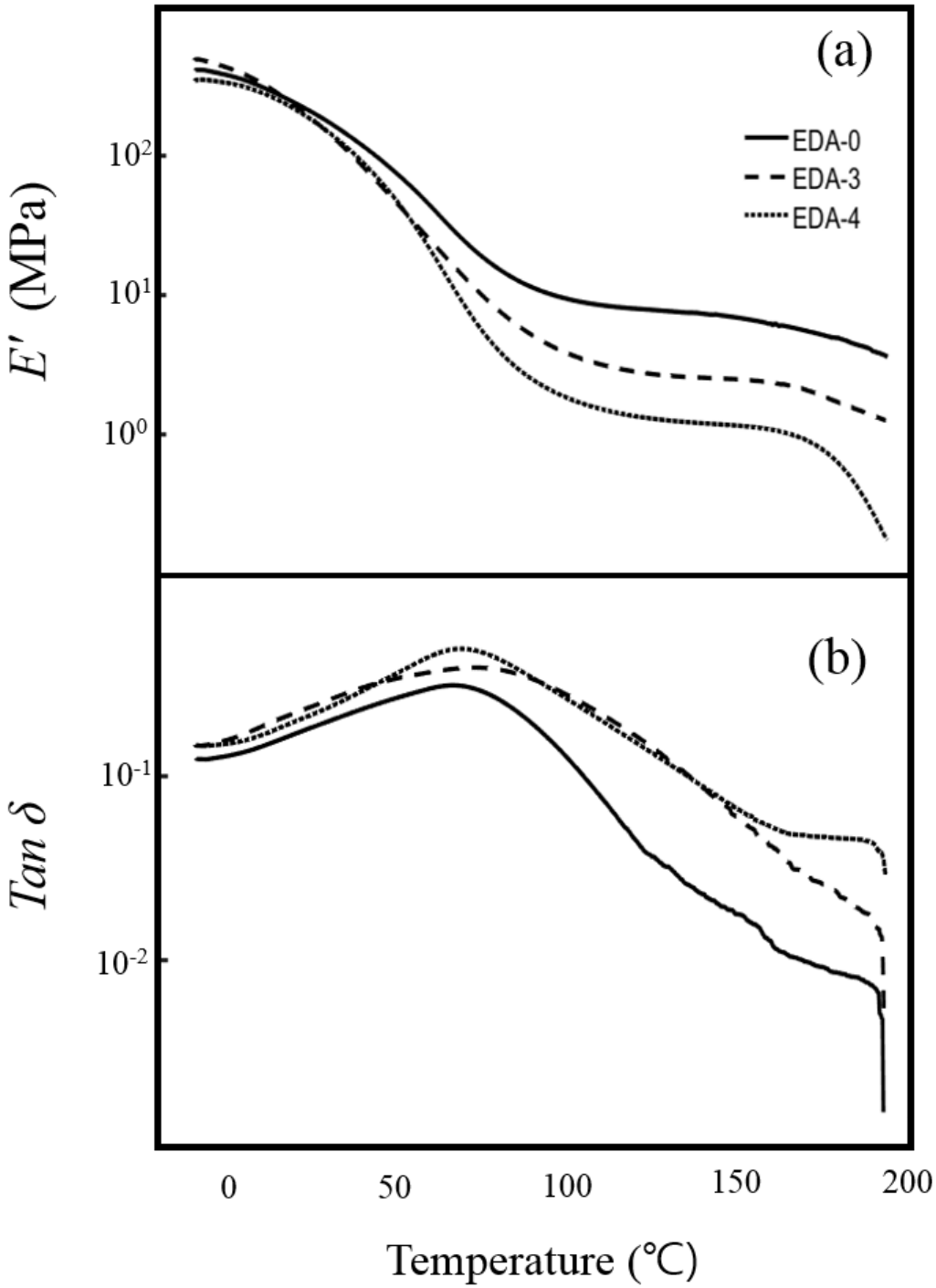


Figure 6. Dynamic mechanical properties of *EDA Series*

Figure 7에는 *BD Series*의 동적 기계적 성질을 나타내었다. 유리전이온도 보다 낮은 온도 영역에서는 HEA 양이 감소하면서 BD 양이 증가함에 따른 E'의 뚜렷한 변화 경향이 보이지 않는다(앞의 *EDA Series*와 같이). 이는 HEA 증량에 따른 가교도 증대 효과와 BD 증량에 따른 경질 세그먼트 보강 효과가 상충하기 때문으로 생각된다. 하지만, 유리전이온도에 근접하면서부터 E' 값이 전 온도 영역에서 HEA 감량에 의해 감소함을 볼 수 있다(Figure 7(a)). 이는 HEA 양이 감소함에 따라 가교 정도가 감소한 것이 주 원인으로 작용하기 때문으로 판단 된다.[28] 또, $\tan\delta$ 피크 온도가 HEA 양이 감소함에 따라 낮은 온도 영역으로 이동함을 볼 수 있는데(Figure 7(b)), 이 또한 가교도의 감소에 의해 유리전이온도가 감소하였기 때문으로 생각된다.[28]

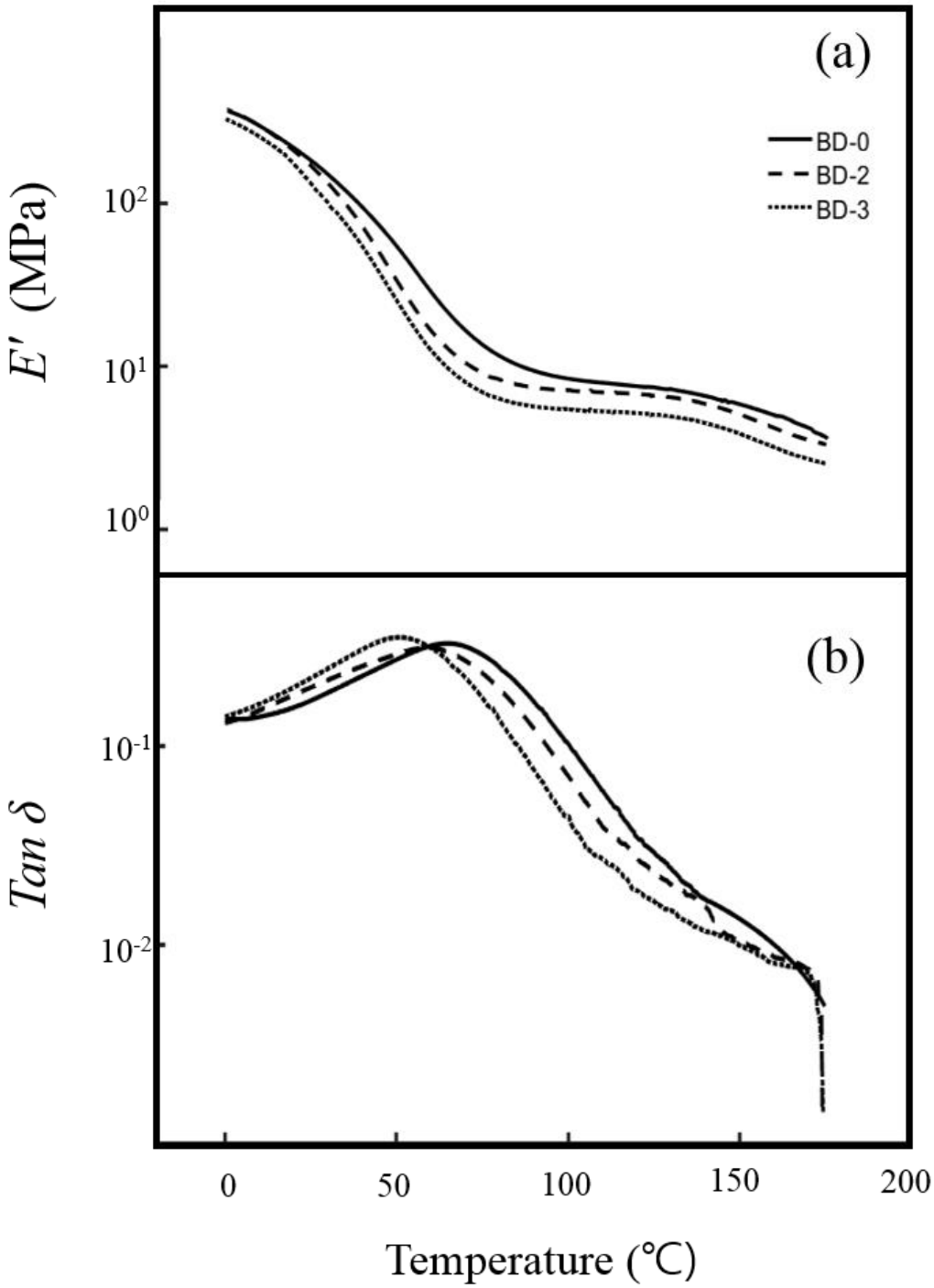


Figure 7. Dynamic mechanical properties of *BD Series*

Table 2에 수분산 폴리우레탄의 인장 물성들을 요약하여 나타내었다. *PETA Series*의 경우 가교제로 사용한 PETA의 첨가량이 증가함에 따라 가교도 증가에 따라 모듈러스와 인장강도가 증가하며 신도는 감소하는 경향을 보인다.[21,28] 하지만, *Silica Series*의 경우는 Aerosil R711 첨가량이 증가함에 따라 작은 변형에서의 물성인 모듈러스는 증가하나(앞의 *E'*과 같은 경향으로), 큰 변형에서의 물성인 인장강도와 신율은 뚜렷한 변화를 보이지 않았다. 이러한 결과는 Aerosil R711이 보강효과는 발현하지만, 가교효과는 분자 수준으로 분산되어 있는 PETA만큼 뚜렷하지 않음을 보여준다. 왜냐하면 가교도가 증가하는 경우 큰 변형에서의 사슬의 재배치가 제한 받아 신도의 큰 감소가 일어날 것으로 예상되기 때문이다.[27] *EDA Series*의 경우는 HEA가 EDA로 치환됨에 따라, 모듈러스와 인장 강도는 증가하나 신도는 감소하는 경향을 보인다. 이는 앞에서 기술한 바와 같이 HEA 감소에 의한 가교도 감소 효과와 EDA 증가에 따른 경질 세그먼트의 보강 및 응집 증가 효과가 상충되면서 EDA에 의한 경질 세그먼트 보강 증가가 더 크게 기여하기 때문으로 생각된다. *BD Series*의 경우 HEA가 BD로 치환됨에 따라 모듈러스와 인장강도는 증가하고, 신율은 뚜렷한 변화가 없다. 이는 HEA 감소에 의한 가교도 감소 효과 보다는 BD 증가에 따른 경질 세그먼트 보강 효과가 더 크게 나타난 결과로 생각된다.

Table 2. Tensile properties of waterborne polyurethane

Sample	Tensile properties		
	Modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
PETA Series			
PETA-1	31.48	6.02	121
PETA-3	42.95	7.06	94
PETA-5	80.10	8.15	44
PETA-7	91.85	9.23	32
Silica Series			
Silica-1	33.08	3.79	187
Silica-3	50.07	3.61	185
Silica-5	67.06	3.43	184
EDA Series			
EDA-0	42.80	7.98	64
EDA-3	54.50	8.02	58
EDA-4	80.10	8.15	44
BD Series			
BD-0	42.80	7.98	64
BD-2	51.57	8.69	65
BD-3	77.21	10.34	63

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. *PETA Series*에서 보면, PETA 첨가량이 증가하면 water swell은 증가하나, weight loss는 감소한다. 친수성 구조의 PETA 첨가로 water swell이 증가하고,[21] PETA 증량에 의한 가교도 증가가 weight loss 감소의 중요 원인으로 생각된다.[8] *Silica Series*의 경우는 Aerosil R711의 증량에 의해 water swell과 weight loss 모두가 약간 감소한다. 이것은 Aerosil R711이 소수성이고,[24] 또 앞에서 기술한 바와 같이 가교 형성에는 큰 기여를 하지 못하였기 때문으로 판단된다. *EDA Series*에서는 HEA 대신 EDA의 함량이 증가함에 따라 water swell과 weight loss 모두가 증가하는데, water swell의 증가는, 가교도 감소와 HEA 보다 EDA가 극성이 큰 것이 중요 원인들로 생각되며, weight loss의 증가는 가교도의 감소에 기인하는 것으로 판단된다. *BD Series*의 경우 HEA 대신 BD의 함량이 증가함에 따라 water swell은 증가하나, weight loss는 약간 감소한다. Water swell의 증가는 가교도 감소가 중요 원인으로 생각되며, weight loss의 작은 감소는 가교도 감소 보다는 BD에 의한 경질 세그먼트 증강 효과가 상대적으로 조금 더 크기 때문으로 생각된다.

투습도와 방수능. 수분산 폴리우레탄의 투습도와 내수압을 평가한 결과를 Table 3에 나타내었다. *PETA Series*의 경우, PETA의 함량이 증가함에 따라 가교도가 증가하여 내수압은 증가하나 투습도가 감소함을 볼 수 있다.[8] *Silica Series*의 경우, Aerosil R711의 함량이 증가함에 내수압이 증가하나, PETA 만큼은 효과적이지 못하다. 이는 앞에서 기술한 바와 같이 Aerosil R711의 가교 증대가 PETA 만큼 효과적이지 못하기 때문으로 생각된다. 그리고 Aerosil R711 증량에 의한 투습도의 감

소는, 앞에서 기술한 바와 같이 Aerosil R711 증량에 의해 PEG 세그먼트가 경질 세그먼트 영역으로 녹아 들어가는 정도를 증가시켜 수증기가 통과할 수 있는 유효한 통로가 감소한 것과 Aerosil R711의 소수성이 중요한 원인들로 생각된다. 한편 *EDA Series*와 *BD Series*에서 EDA-0, 그리고 동일 시료인 BD-0는 직포에 균일하게 코팅이 되지 않아 내수압과 투습도를 측정하지 못하였다. 이 두 Series 모두에서 HEA 대신 EDA 혹은 BD를 교체하면 내수압이 증가하고 투습도가 감소한다. 이러한 결과들은 내수압 증대, 그리고 투습도 감소에 가교도 보다는 경질 세그먼트의 보강이 더 우선적으로 기여하였음을 보여준다.

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_2O)
PETA Series				
PETA-1	22.3	16.3	11000	3200
PETA-3	26.6	15.3	8000	5000
PETA-5	30.0	14.5	7800	7200
PETA-7	31.5	12.2	7500	7800
Silica Series				
Silica-1	29.2	16.3	10000	3000
Silica-3	26.7	15.5	8800	3900
Silica-5	25.8	14.6	7000	4000
EDA Series				
EDA-0	11.9	8.0	-	-
EDA-3	23.3	15.8	9600	6000
EDA-4	30.0	14.5	7800	7200
BD Series				
BD-0	11.9	8.0	-	-
BD-2	13.4	5.8	6800	4000
BD-3	20.2	4.7	5500	4600

결 론

네 개의 비닐기를 가져 자외선 조사에 의해 가교점을 형성할 수 있는 PETA를 증량하는 경우, 가교도 증대에 따라 모듈러스와 인장강도는 증가하고 신도는 감소하였다. 또, 가교도 증대에 따라 물 속에서의 weight loss는 감소하였지만, 친수성 구조인 PETA의 증량으로 water swell은 증가하였다. 또 PETA의 증량은 PEG 세그먼트의 경질 세그먼트 영역으로 녹아 들어가는 정도를 증가시켰다. 이상의 PETA 증량에 따른 가교도와 상혼합 정도의 변화는 내수압을 증가시킨 반면, 투습도를 감소시켰다.

표면에 비닐기를 가진 소수성의 Aerosil R711을 증량하는 경우, 보강효과에 의해 모듈러스가 증가하였으나, 신도의 변화는 뚜렷하지 않았다. 이는 Aerosil R711에 의한 가교도의 증대가 PETA 만큼 효과적이지 못함을 보여주었다. 따라서 water swell과 weight loss에서도 뚜렷한 변화가 관찰되지 않았다. 한편, 소수성 필러인 Aerosil R711의 증량에 의해 보강 증진 효과로 내수압은 증가하고, 투습도는 감소하였다.

HEA 중 일부를 EDA 혹은 BD로 교체하여 경질 세그먼트 영역을 보강하는 대신 가교도를 감소시킨 경우, 유리전이온도 이하에서 인장실험으로 측정한 모듈러스가 증가하였다. 이는 가교도 감소 효과보다는 경질 세그먼트 보강 효과가 우선적으로 나타난 결과로 판단된다. 하지만, 유리전이 온도 이상 영역에서는, DMA로 측정한 모듈러스가 오히려 감소하였다. 이는 경질 세그먼트 영역의 보강 효과보다는 가교도 감소 효과가 우선적으로 나타난 결과로 판단된다. 한편, water swell

과 weight loss은 가교도 감소로 증가하였다. 그리고 경질 세그먼트 영역의 보강은 내수압을 증대시켰으나 투습도는 감소시켰다.

참 고 문 헌

1. B. K. Kim and S. H. Paik, UV-curable poly(ethylene glcol)-based polyurethane acrylate hydrogel, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **37**, 2703-2709 (1999).

2. H. Xu, F. Qiu, Y. Wang, W. Wu, D. Yang, and Q. Guo, UV-curable waterborne polyurethane-acrylate: preparation, characterization, and properties, *Prog. Org. Coat.*, **73**, 47-53 (2012).

3. L. Jiao, P. Zhaoqi, and G. Yun, Study on the morphology structure and properties of aqueous polyurethane modified by poly(dimethyl siloxane), *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 3037-3046 (2007).

4. M. Bassi, C. Tonelli, and A. D. Meo, Glass transition behavior of microphase segregated polyurethane based on PFPE and IPDI. A calorimetric study, *Macromolecules*, **36**, 8015-8023 (2003).

5. H. J. Naghash, I. Mohammadidehcheshmeh, and M. Mehrnia, Synthesis and characterization of a novel hydroxy terminated polydimethylsiloxane and its application in the waterborne polysiloxane-urethane dispersion for potential marine coatings. *Polym. Adv. Technol*., **24**, 307-317 (2013).

6. M. M. Rahman, H.-H. Chun, and H. Park, Waterborne polysiloxane-urethane-urea for potential marine coatings, *J. Coat. Technol. Res*., **8**, 389-399 (2011).

7. J.-M. Park, Y.-H. Lee, H. Park, and H.-D. Kim, Preparation and properties of UV-curable fluorinated polyurethane acrylates, *J. Appl. Polym. Sci.*, 131, DOI: 10.1002/app.40603 (2014)

8. 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).

9. R. Udagama, E. Degrandi-Contraires, C. Creton, C. Graillat, T. F. L. McKenna, and E. Bourgeat-Lami, Synthesis of acrylic-polyurethane hybrid latexes by miniemulsion polymerization and their pressure-sensitive adhesive applications, *Macromolecules*, **44**, 2632-2642 (2011).

10. J. Xu, X. Rong, T. Chi, M. Wang, Y. Wang, D. Yang, and F. Qiu, Preparation, characterization of UV-curable waterborne polyurethane-acrylate and application in metal iron surface protection, *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**, 3142-3152 (2013)

11. X. Zhong, J. Lin, Z. Wang, C. Xiao, H. Yang, J. Wang, and X. Wu, Preparation of a crosslinked coating containing fluorinated water-dispersible polyurethane particles, *Prog. Org. Coat.*, **99**, 216-222 (2016).

12. H. Fu, C. Yan, W. Zhou, and H. Huang, Nano-SiO_2/fluorinated waterborne polyurethane nanocomposite adhesive for laminated films, *J. Ind. Eng. Chem.*, 20, 1623-1632 (2014).

13. Web site of Paint & Coatings Industry (PCI); http://www.pcimag.com/articles/82796-novel-breathable-polyurethane-dispersions, Novel, breathable polyurethane disperions (accessed October 2nd, 2017).

14. 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).

15. S. K. Lee, S. H. Yoon, I. Chung, A. Hartwig, B. K. Kim, Waterborne polyurethane nanocomposites having shape memory effects, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **49**, 634-641 (2011).

16. E. S. Jang, S. B. Khan, J. Seo, Y. H. Nam, W. J. Choi, K. Akhtar, and H. Han, Synthesis and characterization of novel UV-curable polyurethane-clay nanohybrid: Influence of organically modified layered silicates on the properties of polyurethane, *Prog. Org. Coat.*, **71**, 36-42 (2011).

17. T. Zhang, W. Wu, X. Wang, and Y. Mu, Effect of average functionality on properties of UV-curable waterborne polyurethane-acrylate, *Prog. Org. Coat.*, **68**, 201-207 (2010).

18. X. Luo, P. Zhang, R. Liu, W. Li, B. Ge, and M. Cao, Preparation and physical properties of functionalized graphene/waterborne polyurethane UV-curing composites by click chemistry, *Polym. Int.*, **65**, 415-422 (2016).

19. O. Llorente, M. J. Fernández-Berridi, A. González, and L. Irusta, Study of the crosslinking process of waterborne UV curable polyurethane acrylates, *Prog. Org. Coat.*, **99**, 437-442 (2016).

20. 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).

21. B. K. Kum, K. H. Lee, and H. D. Kim, Preparation and properties of UV-curable polyurethane acrylates, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 799-805 (1996).

22. 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).

23. 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).

24. B. S. Kim, S. H. Park, and B. K. Kim, Nanosilica-reinforced UV-cured polyurethane dispersion, *Colloid Polym. Sci.*, **284**, 1067-1072 (2006).

25. C. Lv, L. Hu, Y. Yang, H. Li, C. Huang, and X. Liu, Waterborne UV-curable acrylate/silica nanocomposites for thermochromic coatings, *RSC Adv.*, 5, 25730-25737 (2015).

26. W. C. Lin, C. H. Yang, T. L. Wang, Y. T. Shieh, and W. J. Chen, Hybrid thin films derived from UV-curable acrylate-modified waterborne polyurethane and monodispersed colloidal silica, *Express Polym. Lett.*, **6**, 2-13 (2012).

27. H. T. Jeon, M. K. Jang, B. K. Kim, and K. H. Kim, Synthesis and characterizations of waterborne polyurethane-silica hybrid using sol-gel process, *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.*, **302**, 559-567 (2007).

28. B. U. Ahn, S. K. Lee, S. K. Lee, H. M. Jeong, B. K. Kim, High performance UV curable polyurethane dispersions by incorporating multifunctional extender, *Prog. Org. Coat.*, **60**, 17-23 (2007).