



理學碩士 학위논문

실라놀 축합반응으로 가교한 고성능 투습 방수 수분산 폴리우레탄의 구조와 물성

High Performance Waterborne Polyurethane Crosslinked by Silanol Condensation Reaction for Waterproof Breathable Coating

蔚山大學校大學院

化學科

鄭恩在

실라놀 축합반응으로 가교한 고성능 투습 방수 수분산 폴리우레탄의 구조와 물성

High Performance Waterborne Polyurethane Crosslinked by Silanol Condensation Reaction 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

鄭恩在

禹成旻의 理學碩士 學位 論文을 認准함

審査委員 이 형 일 印

審査委員 윤 구 식 印

審査委員 정 한 모 印

蔚山大學校 大學院

2018年 1月

Contents

Contents	5
List of Tables	6
List of Scheme	7
List of Figures	8

Abstract	· 10
1. Introduction	• 11

2. Experimental 12
2.1. Materials 12
2.2. Preparation of PEG macromer 13
2.3. Synthesis of Waterborne Polyurethane 13
2.4. Analysis of Waterborne Polyurethane 15
2.5. Evaluation of water vapor permeability and water resistance 17

3. Results and discussion	18
3.1. Thermal properties	18
3.2. Mechanical properties	19
3.3. Physical properties	22

nclusion 23

References	· 25
------------	------

List of Tables

Table 1- Recipe for the preparation of waterborne polyurethanes. 28	3
Table 2- Mechanical properties of waterborne polyurethane. 29)
Table 3- Water swell and weight loss in water water vanor permeability, and water resistance of	f
Table 5- water swen and weight loss in water, water vapor perineability, and water resistance of	L
waterborne polyurethane. 30)

List of Scheme

Scheme. 1- The process to prepare PEG macromer		31
--	--	----

Scheme 2. The process to prepare waterborne polyurethane prepolymer with one isocyanate end and the other silane end. 32

Table 3- Scheme 3. (a) Chain extension of isocyanate terminal with ethylene diamine. (b) chainextension (or crosslinking) of silane terminal by hydrolysis and condensation reactions. (c) chainextension (or crosslinking) of silane terminal with hydrophilic silica.33

List of Figures

Fig. 1- DSC thermograms of (a) PTMG and (b) PEG macromer on cooling and second heating.
Fig. 2- DSC thermograms of (a) Silica-1 and (b) Silica-3 on cooling and second heating
Fig. 3- Dynamic mechanical properties of Silica-1 and Silica-3 measured from -100°C
Fig. 4- Dynamic mechanical properties of Silica Series
Fig. 5- Dynamic mechanical properties of DMPA Series
Fig. 6- Dynamic mechanical properties of PEG Series. 39

실라놀 축합반응으로 가교한 고성능 투습 방수 수분산 폴리우레탄의 구조와 물성

High Performance Waterborne Polyurethane Crosslinked by Silanol Condensation Reaction for Waterproof Breathable Coating

초록: Poly(ethylene glycol) (PEG) 사슬 말단에 두 개의 히드록실기를 가져 폴 리우레탄 반응에 참여할 수 있는 PEG macromer를 합성하고, 이를 사용하여 PEG 곁사슬이 부착되고, 실라놀 축합반응으로 가교된, 투습 방수 코팅 용 수 분산 폴리우레탄을 제조하고, 구조 변화에 따른 물성 변화를 조사 평가하였 다. 즉, 친수성의 PEG macromer를 변량하는 경우, 멜라민계 후가교제와 반응 하여 가교를 형성하는 디메틸올프로판산을 변량하는 경우, 그리고 가교제와 보강제로 작용할 수 있는 친수성 silica를 투입하는 경우들에서 투습도와 방 수능의 변화, 그리고 열적, 기계적, 물리적 성질의 변화를 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 polyurethane (WPU) for waterproof breathable coating, which has PEG side chains and is curable by silanol condensation reaction. 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 of WPU was investigated by substituting a part of 1,4-butanediol used as a chain extender with dimethylol propanoic acid, which can be crosslinked by reacting with a melamine type crosslinking agent. Further, the effect of additional hydrophilic silica, which acts as a crosslinker and as a reinforcing filler on the properties of WPU was examined.

폴리우레탄은 합성에 사용할 수 있는 다양한 단량체들이 상업화되어 있어 이들의 적절한 조합으로 광범위한 물성 설계가 가능하다. 예를 들면, 쇼아경 도 10A로부터 80D에 이르는, 즉 연한 고무로부터 딱딱한 플라스틱의 경도에 이르는 넓은 범위의 경도 설계가 가능하다. 또한, 폴리우레탄은 내마모성, 접 착성, 반발탄성, 내충격성 등 물성이 우수할 뿐 아니라 부드러운 촉감과 고 급스러운 질감을 준다. 따라서 폴리우레탄은 코팅제, 접착제, 실링제, 탄성체 등 다양한 용도로, 그리고, 발포 폼 등 다양한 형태로 우리 생활 주변에서 사용되고 있다.^{1,2} 또한, 적절한 단량체를 활용하여 친수성 혹은 소수성의 정 도를 조절하여 투습성, 발수성 등을 발현할 수도 있다.^{3,4}

의류에 방수 기능과 함께 투습 기능을 부여하면, 땀의 배출이 용이해져 쾌 적함을 유지할 수 있다. 투습 방수 기능의 발현을 위해서는 크기가 큰 물방 울은 통과할 수 없으나, 크기가 작은 수증기는 통과할 수 있게 하여야 한다. 이러한 기능을 부여하기 위해서는, 극세사로 치밀하게 직물를 짜거나, 미세 한 기공을 가지거나 투습도가 높은 고분자 물질을 코팅한다.⁵ 투습 방수 코 팅 고분자 재료로는 유기 용매에 용해시킨 폴리우레탄이 많이 사용되고 있 으나, 최근 휘발성 유기물질 발생에 대한 규제가 엄격해짐에 따라 수분산 폴 리우레탄으로 대체하려는 노력들이 진행되고 있다.^{1,2,6} 투습 방수 용 폴리우 레탄의 설계에는 투습도의 제고를 위해 poly(ethylene glycol) (PEG) 세그먼트를 다량 도입하는데, 이 PEG 세그먼트를 폴리우레탄의 주사슬에 도입하는 경우, 물 속에서 다량의 물을 흡수하여 점도가 크게 증가하면서 쉽게 겔화되는 문

제가 있다. 이러한 문제점은 PEG 세그먼트를 폴리우레탄의 곁사슬에 도입하 여 완화시킬 수 있다.^{7,8}

하지만, 투습 방수 폴리우레탄에는 친수성인 PEG 세그먼트가 많이 포함되 어 있어 내수성이 약하므로, 추가의 후가교를 도입하여 내수성을 향상시킬 필요가 있다.^{1,3} 수분산 폴리우레탄의 후가교에는 수분산을 위해 폴리우레탄 중에 도입되어 있는 카르복실산기와 추가로 투입한 후가교제 사이의 가교 반응을 이용하지만,⁹ 이 반응만으로는 내수성이 원하는 수준에 미치지 못할 수 있다. 본 연구에서는 PEG 세그먼트를 곁사슬에 갖는 투습 방수 수분산 폴리우레탄의 내수성 증대를 위하여 실란화합물과 친수성 실리카를 이용한 가교 반응을 활용하였다.¹⁰⁻¹² 즉, 폴리우레탄 예비중합체의 사슬 말단을 실란 화합물과 반응시킨 후, 이들 말단끼리 혹은 실리카 입자와 축합 반응하여 가 교를 형성하게 하고, 이러한 추가의 가교 반응이 수분산 폴리우레탄의 투습 방수 기능과 기계적, 물리적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

실 험

시약. 폴리테트라메틸렌글리콜 디올(PTMG, 2,000 g mol⁻¹, BASF)은 70 진공 에서, 폴리에틸렌글리콜 모노메틸 에테르(PEGME, 750 g mol⁻¹, 시그마-알드리 치)와 디에탄올아민(DEA, 시그마-알드리치) 그리고 이소포론 디이소시아네이 트(IPDI, 시그마-알드리치)는 45 진공에서, 디메틸올프로판산(DMPA, 시그마 -알드리치)은 60 진공에서 각각 48 시간 건조하여 사용하였다. 에틸렌디아

민(EDA, 시그마-알드리치), 1,4-butbutane(BD, 시그마-알드리치), 트리에틸아민 (TEA, 시그마-알드리치), 그리고 아세톤 (SK Chemicals)은 4 Å 분자체를 담구 어 탈수하여 사용하였다. 4,4'-Methylenebis(isocyanatocyclohexane) (H₁₂MDI, 시그 마-알드리치), (3-aminopropyl)triethoxysilane (APTES, 시그마-알드리치), hydrophilic fumed silica (Aerosil 200, Evonik Industries), 디부틸틴디라우레이트 (DBTL, 시그마-알드리치)는 공급받은 그대로 사용하였다. Methoxymethyl methylol melamine 타입의 가교제(crosslinker)인 Cymel P707 (80% 수용액, Cytec) 도 공급받은 그대로 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 1에 나타낸 방법으로 합성하였다.^{7,8} 즉, 1 mol의 IPDI와 1 mol의 PEGME를 45, 질소 분위기에서, DBTL 촉매 0.01 mol 존재 하에서 반응시켰다. 이어서 반응조의 온도를 50 로 높이고 1 mol의 DEA을 투입하여 1 시간 동안 반응시켜 PEG macromer를 제조하였다. 이 합성 반응의 설계는 IPDI에 있는 두 개의 이소시아네이트기의 반응성이 차이가 있어, Scheme 1에 나타낸 바와 같이 한 개의 이소시아네 이트기가 우선적으로 반응한다는 사실에 바탕을 두고 있다. 이러한 반응성의 차이는 촉매로 DBTL을 사용하는 경우 더 뚜렷해지는 것으로 보고된 바 있다.¹³

수분산 폴리우레탄의 합성. Scheme 2에 나타낸 방법으로, 상하 분리가 가능 하고 바닥이 둥근 1 L 용량의 4구 반응조를 사용하여 수분산 폴리우레탄을

합성하였다. 반응 중에는 교반기로 지속적으로 반응물을 혼합하였고, 질소 분위기를 유지하였다. 우선 PEG macromere, PTMG, DMPA, H12MDI, 그리고 촉 매인 DBTL(수분산 폴리우레탄 고형분 100 부 당 0.03 부)을 투입하고 75 에 서 4 시간 반응시켜 NCO기를 말단에 갖는 폴리우레탄 예비중합체(NCOterminated polyurethane prepolymer)를 합성하였다. 이 중합 과정에서 반응물의 점도가 과다하게 높으면 아세톤을 투입하여 교반이 어렵지 않은 수준으로 점도를 낮추었다. 처방으로부터 계산한 예비중합체의 분자량은 4,200~4,800 범위이다. 이어서 온도를 50 로 낮추고, APTES를 투입하여 1시간 반응을 시 켰다. 이 때 APTES의 양은 폴리우레탄 예비중합체 말단 수의 절반만큼 투입 하였다. 그리고, TEA를 투입하여 40 분간 교반하여 예비중합체 중에 포함되 어 있는 DMPA의 카르복실산기를 중화하였다. 다시 Aerosil 200을 투입하고 15 분 간 1000 rpm으로 교반하여 분산하였다. 이어서, 30 로 온도를 낮춘 후. 앞서 중화된 예비중합체는 자기 유화 기능이 있으므로, 물을 30 분 간에 걸 쳐 투입하면서 교반하여 예비중합체와 Aerosil 200 혼합물을 유화시켰다. 마지 막으로 EDA를 물 속에 10 wt% 농도로 녹여 투입하여, 상온에서 30 분 간 예 비중합체 사슬말단의 잔여 이소시아네이트기와 반응시켜 사슬 연장된 수분 산 폴리우레탄 제조를 완료하였다. 물의 양은 제조된 수분산 폴리우레탄 중 고형분의 함량이 30 wt%가 되도록 조절하였다. Table 1에 수분산 폴리우레탄의 제조에 사용한 처방을 나타내었다. Silica Series는 수분산 폴리우레탄 중 고형 분 함량 대비 Aerosil 200의 함량을 증량 시킨 일련의 시료들로, 마지막 숫자 는 수분산 폴리우레탄 고형분 100 부 당 Aerosil 200의 첨가량(parts per hundred

resin, phr)을 나타낸다. *DMPA Series*는 DMPA의 함량을 증량하면서 BD의 함량 을 감소시킨 시료들로 마지막 숫자는 DMPA의 함량을 나타낸다. *PEG Series*는 PEG macromer의 함량을 늘이면서 PTMG의 함량을 감소시킨 시료들로 마지막 숫자는 PEG macromer의 함량을 나타낸다. 모든 수분산 폴리우레탄의 제조에 는 후가교제인 P707을 동일하게 3 phr 사용하였다. Silica-1, DMPA-35, 그리고 PEG-30은 모두 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 3 phr 섞은 후 (Table 1), 테프론 용기에 붓고, 상온에서 24 시간, 40°C 에서 12 시간, 70°C에서 3 시간, 100°C에서 15 분, 그리고 150°C에서 5 분 간 건조 및 후가교 하여, 0.5 mm 두께의 필름 형태로 캐스팅하였다. 멜라민계 가 교제는 카르복실산기 혹은 히드록실기와 반응하여 가교를 형성하므로,^{14,15} 이 캐스팅 과정 중 수분산 폴리우레탄에 포함되어 있는 DMPA의 카르복실산기는 P707과 반응하여 가교를 형성할 수 있다. 또한, 폴리우레탄 예비중합체 말단에 부착된 APTES도 Scheme 3에 나타낸 바와 같이, 자기들끼리 혹은 Aerosil 200 표면의 히드록실기와 반응하여 사슬연장 혹은 가교될 수 있다.^{10,12} 수분산 폴리우레탄의 열적 성질들은 시차주사열량계(differential scanning calorimeter (DSC), TA Instruments, Q20)를 사용하여 측정하였다. 즉, 시료 5~6 mg 을 상온에서 기기에 투입하고, 200°C까지 승온한 후, -70°C까지 강온하고, 이

어서 다시 200℃까지 승온하였다. 승온 시에는 녹는점(Tm), 녹음열(△Hm) 등

결정의 녹음 거동을, 강온 시에는 결정화 온도(T_c), 결정화열(△H_c) 등 결정화 거동을 측정하였다. 승온 및 강온 속도는 20℃ min⁻¹로 하였다.

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

인장 물성은 23℃, 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 측정 에 사용하였다.

캐스팅한 필름이 물을 흡수하여 팽윤 되는 정도(water swell)는 두께 0.5 mm 인 필름 0.5 g을 30 mL의 23℃ 물에 담구어 1 일 간 방치한 후 무게 증가로 부터 평가하였다(식 (1)). 아래 식 (1)에서 wo는 건조 필름의 무게이고, wi은 물을 흡수하여 팽윤된 필름의 무게이다.

Water swell (%) =
$$\frac{w_1 - w_0}{w_0} \times 100$$
 (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 방 치한 후 무게 감소로부터 평가하였다(식 (2)). 아래 식 (2)에서 wo는 애초 건 조 필름의 무게이고, w2는 물에 담구었던 필름을 다시 건조하여 측정한 무게 이다.

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

투습도와 방수능의 평가. 제조된 수분산 폴리우레탄의 투습도(water vapor permeability)와 방수능(water resistance)은 50 데니아 굵기의 폴리에틸렌테레프 탈레이트(PET) 연신가연사를 188×116 threads in⁻² 밀도로 직조한 직포에 수성 폴리우레탄 고형분을 3.5±0.1 mg cm⁻² 코팅하여 평가하였다. 후가교제인 P707 이 첨가된 수분산 폴리우레탄을 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. 이어 서 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 의 한 역수법(inverted water method)으로 평가하였다. 즉, 지름이 70 mm이고 깊이 가 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. 이어 서 용기를 거꾸로 뒤집고, 32℃, 50% 상대습도 조건에서 1 시간 방치한 후 용 기 내부에 있는 물의 중량 감소를 측정하였다. 방치하는 동안 알루미늄 용기 를 가로질러 선속도 150 m min⁻¹로 공기가 흐르도록 팬을 지속적으로 가동하 였다. 투습도는 직포 단위 면적 당 단위 시간 동안 감소한 물의 양(g m² 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. 수

분산 폴리우레탄의 코팅된 면이 밖을 향하게 직포를 설치하고, 내부의 수압 을 서서히 증가시키면서, 수분산 폴리우레탄이 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, 그리 고 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 thermogram 을 나타내었는데, PTMG와 PEG 세그먼트의 결정화, 그리고 녹음에 의한 피크 가 Figure 1과 대비하여 약간 이동된 위치에서 나타남을 볼 수 있다. 한편, 캐 스팅한 수분산 폴리우레탄을 상온에서 DSC에 넣고 첫 번째 승온하는 과정 에서는 뚜렷한 Tm 피크를 관찰할 수 없었다 (Figure 2에 이 thermogram을 나 타내지는 않았음). 이 결과는 직포에 코팅하여 건조한 수분산 폴리우레탄은 연질 세그먼트, 경질 세그먼트 모두가 뚜렷한 결정 영역을 가지지 않음을 보 여준다. 한편, Figure 2를 보면 PTMG, PEG 두 세그먼트의 Tm 혹은 Tc가 겹쳐 나타남을 볼 수 있다. 그리고, Figure 2의 강온 시 결정화 거동을 보면, Tc가 Figure 1에서 보다 더 낮은 온도에서 관찰되는데, 이는 이들 세그먼트가 고분 자 사슬 중에 포함되어, 기동성(mobility)이 감소하여 결정화에 필요한 과냉각 정도(Tm - Tc)가 증가함을 보여준다. 또, △Hm와 △Hc는, Figure 2에서 관찰된 값들

이 Figure 1에서 관찰된 값에 폴리우레탄 중 각 세그먼트의 중량 분율을 곱하 여 더한 값보다 상대적으로 작은 값을 가지며, 이러한 경향은 Silica-3가 Aerosil 200의 투입량이 상대적으로 적은 Silica-1보다 더 뚜렷하다. 이 결과는 두 세그먼트가 폴리우레탄 사슬에 포함되는 경우, 사슬의 기동성 감소 그리 고 다른 세그먼트와의 혼합 등으로 인하여 결정화 정도가 감소하며, Aerosil 200 또한 이러한 변화를 증대시킴을 보여준다.

기계적 성질. Figure 3에 Silica-1과 Silica-3의 동적 기계적 물성을 -100℃ 부 터 승온하면서 측정하여 나타내었다. Figure 3(b)에서 보면 -100℃~-70℃ 범위 에서 PTMG 세그먼트의 유리전이에 의한 *tan* δ 피크가 넓게 관찰되며,^{5,16} -45℃ 부근에서는 PEG 세그먼트의 유리전이에 의한 피크가 구분되어 관찰됨 을 볼 수 있다.³

한편, Figure 3(b)에서 60°C 부근에서 크게 관찰되는 tan δ 피크는 수분산 폴 리우레탄 중 경질 세그먼트(hard segment)의 유리전이에 의한 피크일 수 있지 만, 앞의 Figure 2에 나타낸 DSC 측정에서 관찰한 바와 같이 PTMG 세그먼트 와 PEG 세그먼트의 녹음에 의한 기여가 함께 나타난 피크일 수도 있다 (-100°C로 냉각한 후 승온한 시료이므로). 이러한 복잡한 원인들에 의한 기여 를 단순화하기 위하여, 캐스팅한 필름이 저온으로 냉각하는 중 결정화하는 현상을 피하기 위해, 저온으로의 냉각 없이 -0°C 부터 170°C까지 바로 승온 하면서 *Silica Series*의 동적기계적 물성을 측정하여 Figure 4에 나타내었다. 왜 나하면, 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 경질세그먼트 의 유리전이만이 기여한 피크이기 때문이다.

Figure 4(a)에 나타낸 E' 거동을 보면, Aerosil 200의 함량이 증가할수록 E' 이 대체적으로 증가하는 거동을 보인다. 이는 Aerosil 200이 보강제 혹은 가교 제로 효과적으로 작용하기 때문으로 생각된다. 10,11 또, Figure 4(b)를 보면, Aerosil 200의 함량이 증가함에 따라, tan δ 피크 온도가 낮은 온도 쪽으로 이 동하면서, 피크의 높이는 더 높아짐을 볼 수 있다. 이는 Aerosil 200의 양이 증가하면 경질세그먼트 영역으로 녹아 들어온 연질세그먼트(soft segment, PTMG 혹은 PEG 세그먼트)의 양이 증가하여 경질 세그먼트 영역의 유리전 이온도가 감소하면서, 사슬의 기동성이 증가함을 보여준다. 한편, Figure 3(b)를 보면, Silica-3의 PTMG 영역과 PEG 영역의 $tan \delta$ 피크 위치가 Silica-1에 비해 상대적으로 약간 낮은 온도에서 나타남을 볼 수 있다. 이는 PTMG 혹은 PEG 영역으로 녹아 들어온 경질 세그먼트의 양이 감소하였음을 시사한다. 따라서 이상의 tan δ 피크 거동으로부터 PTMG, PEG, 그리고 경질세그먼트는 상분리 된 별도의 영역을 형성하며, 첨가된 Aerosil 200은 경질 세그먼트가 연질 세그 먼트 영역으로 녹아 들어가는 정도를 감소시키고, 연질 세그먼트가 경질세그 먼트 영역으로 녹아 들어가는 정도는 증가시킴을 보여준다.

Figure 5에는 *DMPA Series*의 동적 기계적 성질들을 비교하여 나타내었다. Figure 5(a)를 보면 BD가 감소하고 DMPA가 증가함에 따라 전반적으로 *E'* 값 이 증가하는 경향을 보인다. DMPA는 P707과 반응하여 가교를 형성하므로 이 러한 가교형성 정도의 증가가 *E'* 값 증가의 중요 원인으로 생각된다.^{15,17,18} 한

편, Figure 5(b)를 보면, *tan δ* 피크 온도가 DMPA 양이 증가함에 따라 대체적으로 높은 온도로 이동하는데, 이 역시 가교도의 증가가 중요 원인으로 판단된다.

Figure 6에는 *PEG Series*의 동적 기계적 성질을 비교하여 나타내었다. Figure 6(a)에 나타낸 *E'* 거동을 보면, PTMG 세그먼트의 함량이 감소하면서 PEG macromer의 함량이 증가함에 따라, *E'*이 대체적으로 증가하는 거동을 보인다. 이는 폴리우레탄 주사슬에 긴 길이의 연질세그먼트인 PTMG가 포함되어 있는 경우보다는, 짧은 길이의 PEG macromer 말단이 포함된 경우가 사슬의 강 직성이 증가하기 때문으로 생각된다. 또, Figure 6(b)를 보면, 경질세그먼트의 유리전이에 의한 *tan* δ 피크 온도가 PEG macromer의 양이 증가함에 따라 높은 온도로 이동함을 볼 수 있다. 이 역시 앞에서 기술한 바와 같이 사슬의 강직성 증가가 중요한 원인으로 생각된다.

Table 2에 수분산 폴리우레탄의 인장 물성을 요약하여 나타내었다. Silica Series의 경우는 Aerosil 200의 양이 증가함에 따라 모듈러스는 증가하나, 신도 는 감소하고 인장강도와 증가했다 감소하는 경향을 보인다. 이러한 결과는 작은 변형에서 측정된 모듈러스에는 Aerosil 200의 보강제 혹은 가교제로서의 역할이 중요한 인자로 작용하나(앞의 DMA 측정 결과에서 설명한 바와 같 이), 큰 변형에서는 Aerosil 200의 보강제 혹은 가교제로의 역할이 사슬의 외 릭 방향으로의 재배치를 방해하여, 신도의 감소, 그리고 인장강도의 일부 감 소를 초래하는 것으로 생각된다.^{10,11} 한편, *DMPA Series*의 경우는 DMPA 양이 증가함에 따라 모듈러스, 인장강도, 신도 모두가 대체적으로 증가하나, DMPA

양이 많은 경우 신도가 약간 감소하는 경향을 보인다. 이러한 결과는 DMPA 증가에 따른 가교도의 증가가 모듈러스와 인장강도를 증가시키며(앞의 DMA 측정 결과에서 설명한 바와 같이), 가교도가 과다한 경우 사슬의 재배치가 어려워져 신도 감소가 일어남을 보여준다. *PEG Series*의 경우는, PTMG의 양을 감소시키면서 PEC macromer의 양을 늘임에 따라 모듈러스와 인장강도는 증 가하는데 비해 신도는 크게 감소함을 볼 수 있다. 이는 앞의 DMA 측정 결 과에서 설명한 바와 같이 주사슬에 긴 길이의 연질세그먼트인 PTMG가 포함 되어 있는 경우보다는, 짧은 길이의 PEG macromer 말단이 포함된 경우가 사 슬의 강직성이 상대적으로 증가하기 때문으로 생각된다.

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. *Silica Series*에서 보면, Aerosil 200의 함량이 증가하면 water swell과 weight loss가 모두 감소함을 볼 수 있으며, 이는 Aerosil 200 첨가에 의한 가교도 증가가 중요 원인으로 생각된다. *DMPA Series*의 경우도 DMPA의 함량이 증가할수록 water swell과 weight loss 모두 감소하며, 이 또한 DMPA 증량에 따른 가교 정도의 증가에 기인하는 것으로 판단된다. 한편 *PEG Series*의 경우는 PEG macromer의 함량이 증가할수록 water swell과 weight loss 모두가 증가한다. 이는 증량된 PEG 세그먼트에 의한 친수성의 증가가 중요 원인으로 판단된다.

투습도와 내수압. 수분산 폴리우레탄의 투습도와 내수압을 평가한 결과를 Table 3에 나타내었다. *Silica Series*의 경우, Aerosil 200의 첨가량이 증가함에 따

라 내수압이 증가하면서 투습도가 감소하는 경향을 보인다. 이러한 결과는 Aerosil 200에 의한 가교도의 증가가 중요 원인으로 생각된다. 또한, 앞의 Figure 4의 결과에서 본 바와 같이, Aerosil 200의 첨가량이 증가하면, 연질 세 그먼트가 경질 세그먼트 영역으로 녹아 들어가는 정도가 증가하므로, 수증기 통과 경로가 감소하여, 투습도가 감소하면서 내수압이 증가한 것도 한 원인 으로 생각된다. 또한, *DMPA Series*도 DMPA의 함량이 증가할수록 내수압이 증 가하면서 투습도가 감소하는데, 이 또한 DMPA에 의한 가교도의 증가가 원 인으로 생각된다. 한편, *PEG Series*의 경우는 PEG macromer의 함량이 증가하면 투습도가 증가하는데 이는 친수성인 PEG 세그먼트의 함량 증대에 기인하는 것으로 생각된다. 하지만, 내수압은 증가했다 감소하는 경향을 보인다. 이와 같은 변화는 폴리우레탄 주사슬에 긴 길이의 연질세그먼트인 PTMG가 포함 되어 있는 경우보다는, 짧은 길이의 PEG macromer 말단이 포함되면 강직성이 증가하여 내수압을 증가시키는 효과와 친수성의 PEG 세그먼트에 의한 내수 압의 감소 효과가 함께 경쟁적으로 발현되기 때문으로 생각된다.

결 론

수분산 폴리우레탄에 Aerosil 200을 첨가하는 경우 모듈러스, 내수성(water swell과 weight loss), 내수압이 증가하면서, 신도와 투습도가 감소하였다. 이는 Aerosil 200이 보강제 혹은 가교제로 효과적으로 작용함을 보여준다. 한편 경

질세그먼트의 tanδ 피크 온도는 낮은 온도로 이동하고, 높이는 증가하였는데, 이는 연질 세그먼트가 경질 세그먼트 영역으로 녹아 들어오는 정도가 Aerosil 200 투입으로 증가함을 보여준다.

DMPA를 증량한 경우는 모듈러스, 내수성, 내수압이 증가하면서, 투습도가 감소하고, *tan δ* 피크 온도는 높은 온도로 이동하였다. 이러한 변화는 폴리우 레탄 중에 포함된 DMPA가 후가교제인 P707과 반응하여 형성하는 가교 정도 가 증가함에 기인한다.

친수성인 PEG macromer를 증량한 경우는 내수성이 감소하면서 투습도가 증가하였다. 하지만 모듈러스와 인장강도가 증가하면서 신도가 감소하고, tan δ 피크 온도는 높은 온도로 이동하였다. 이러한 변화는 주사슬에 긴 길이의 연질세그먼트인 PTMG 대신 짧은 길이의 PEG macromer 말단이 포함되어 사 슬의 강직성이 상대적으로 증가하였기 때문이다.

참고문 헌

1. 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).

2. F. Zhang, X. Wei, and Z. Xiao, Study on high-solid content Si/PU polyurethane dispersion with PES/PPG composite soft segment, *J. Appl. Polym. Sci.*, **127**, 1730-1738 (2013)

3. 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).

4. F. Yang, L. Zhu, D. Han, R. Cao, W. Li, Y. Chen, X. Wang, and L. Ning, Preparation and failure behavior of fluorine-containing acrylic polyurethane coating, *Prog. Org. Coat.*, **90**, 455-462 (2016).

5. 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).

6. J. Li, X. Zhang, Z. Liu, W. Li, and J. Dai, Studies on waterborne polyurethanes based on new medium length fluorinated diols, *J. Fluor. Chem.*, **175**, 12-17 (2015).

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

8. 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).

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

10. 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).

11. X. Lai, Y. Shen, L. Wang, and Z. Li, Preparation and performance of waterborne polyurethane/nanosilica hybrid materials, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, **50**, 740-747 (2011).

12. C. Fu, X. Hu, Z. Yang, L. Shen, and Z. Zheng, Preparation and properties of waterborne bio-based polyurethane/siloxane cross-linked films by an in situ sol-gel process, *Prog. Org. Coat.*, **84**, 18-27 (2015).

13. 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).

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

15. 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).

16. 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).

17. 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).

18. 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).

Sample	PTI	MG	PEG M	acromer	DM	IPA	1,4-	BD	ED	A	H ₁₂]	MDI	APT	ES	TEA	Aerosil 200	P707
	mol	wt%	mol	wt%	mol	wt%	mol	wt%	mol	wt%	mol	wt%	mol	wt%	(mol)	(phr)	(phr)
Silica Series																	
Silica-0	0.020	36.89	0.030	29.80	0.028	3.50	0	0	0.0114	0.63	0.101	24.50	0.0229	4.68	0.0188	0	3
Silica-1	0.020	36.89	0.030	29.80	0.028	3.50	0	0	0.0114	0.63	0.101	24.50	0.0229	4.68	0.0188	1	3
Silica-2	0.020	36.89	0.030	29.80	0.028	3.50	0	0	0.0114	0.63	0.101	24.50	0.0229	4.68	0.0188	2	3
Silica-3	0.020	36.89	0.030	29.80	0.028	3.50	0	0	0.0114	0.63	0.101	24.50	0.0229	4.68	0.0188	3	3
DMPA Series																	
DMPA-05	0.020	37.24	0.030	30.09	0.004	0.50	0.024	2.00	0.0116	0.65	0.101	24.74	0.0232	4.78	0.0027	1	3
DMPA-10	0.020	37.18	0.030	30.04	0.008	1.00	0.020	1.67	0.0116	0.65	0.101	24.69	0.0232	4.77	0.0053	1	3
DMPA-20	0.020	37.05	0.030	29.94	0.016	2.00	0.012	1.00	0.0116	0.65	0.101	24.60	0.0232	4.76	0.0107	1	3
DMPA-35	0.020	36.89	0.030	29.80	0.028	3.50	0	0	0.0114	0.63	0.101	24.50	0.0229	4.68	0.0188	1	3
PEG Series																	
PEG-24	0.025	44.28	0.025	23.85	0.029	3.50	0	0	0.0109	0.58	0.101	23.52	0.0218	4.27	0.0195	1	3
PEG-27	0.023	40.66	0.028	26.77	0.029	3.50	0	0	0.0112	0.61	0.101	24.00	0.0223	4.46	0.0191	1	3
PEG-30	0.020	36.89	0.030	29.80	0.028	3.50	0	0	0.0114	0.63	0.101	24.50	0.0229	4.68	0.0188	1	3
PEG-33	0.018	33.00	0.033	33.01	0.028	3.50	0.001	0.08	0.0115	0.64	0.101	25.04	0.0226	4.73	0.0183	1	3

Table 1. Recipe for the preparation of waterborne polyurethanes

Sample	Tensile properties						
-	Modulus (MPa)	Tensile strength	Elongation at break $\binom{9}{2}$				
	(IVII a)	(IVII a)	(70)				
Silica Series							
Silica-0	29.4	9.1	235				
Silica-1	33.9	13.5	172				
Silica-2	55.0	12.7	163				
Silica-3	91.2	12.4	136				
DMPA Series							
DMPA-05	26.3	7.6	99				
DMPA-10	30.5	8.6	126				
DMPA-20	31.5	11.0	226				
DMPA-35	33.9	13.5	172				
PEG Series							
PEG-24	26.3	12.5	302				
PEG-27	30.1	12.7	268				
PEG-30	33.9	13.5	172				
PEG-33	61.9	14.2	138				

Table 2. Mechanical properties of waterborne polyurethane

Sample	Water swell (%)	Weight loss (%)	Water resistance (mmH ₂ O)	Water vapor permeability (g m ⁻² h ⁻¹)		
Silica Series						
Silica-0	20.2	15.2	5900	5200		
Silica-1	18.9	11.2	7230	4950		
Silica-2	17.0	10.1	7350	4740		
Silica-3	16.1	9.3	7550	4400		
DMPA Series						
DMPA-05	31.3	14.4	5480	6100		
DMPA-10	25.6	13.0	6000	5700		
DMPA-20	23.5	12.6	6980	5300		
DMPA-35	18.9	11.2	7230	4950		
PEG Series						
PEG-24	15.2	9.3	6900	4680		
PEG-27	16.3	10.0	7200	4820		
PEG-30	18.9	11.2	7230	4950		
PEG-33	26.9	15.4	6800	5420		

Table 3. Water swell and weight loss in water, water vapor permeability, and water

resistance of waterborne polyurethane



Scheme 1. The process to prepare PEG macromer.



Emulsion of neutralized one end silane capped NCO-terminated prepolymer

Scheme 2. The process to prepare waterborne polyurethane prepolymer with one isocyanate end and the other silane end.



Scheme 3. (a) Chain extension of isocyanate terminal with ethylene diamine. (b) Chain extension (or crosslinking) of silane terminal by hydrolysis and condensation reactions.(c) Chain extension (or crosslinking) of silane terminal with hydrophilic silica.



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-3 on cooling and second heating.



Figure 3. Dynamic mechanical properties of Silica-1 and Silica-3 measured from -100 .



Figure 4. Dynamic mechanical properties of Silica Series



Figure 5. Dynamic mechanical properties of DMPA Series.



Figure 6. Dynamic mechanical properties of PEG Series.