

Polysiloxane을 함유하는 Polyurethane Coating 재료의 합성

유영미 · 김공수* · 전용철* · 강석호* · 신재섭
충북대학교 화학과, *충북대학교 공업화학과

Synthesis of Polyurethane Coating Materials Containing Polysiloxane

Young-Mi Yoo and Kong-Soo Kim*, Yong-Chul Chun*, Seog-Ho Kang*, Jae-Sup Shin

Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea

*Department of Industrial Chemical Engineering,

Chungbuk National University, Cheongju 360-763, Korea

ABSTRACT

Polydimethylsiloxane(PDMS)-containing polyurethane coating materials were synthesized because PDMS-based elastomers have unique properties including an extremely low glass transition temperature, good thermal and oxidative stability, and good dielectric properties. In this experiment a vinyl copolymer which consisted of vinyl chloride, vinyl acetate, vinyl alcohol, and maleic acid was used, and Coronate L was used as a polyisocyanate. PDMS-containing polyurethane was synthesized from polydimethylsiloxane, MDI, and 1,4-butanediol. Films were casted by reaction of vinyl copolymer, Coronate L, and PDMS-containing polyurethane. Thickness of the films were 150-170 μ m and the films were characterized by IR, DSC, and Instron.

I. 서 론

Polyurethane coating은 film의 강도, 화학적 저항성, 빛과 기후에 대한 안정성 등의 장점을 갖고 있다. 본 연구는 자성도료로 쓰이는 polyurethane coating 재료에 관한 연구이다.

자성도료에 쓰이는 기본 고분자 재료로 지금까지는 nitrocellulose를 주로 사용하여 왔는데 접착력이 다른 수지에 비해 다소 떨어지고 화재 위험성 및 폭발성 등의 단점을 가지고 있다. 현재는 nitrocellulose와 더불어 경도가 우수하며 자성체의 분산성을 향상시

키는 성질을 갖는 vinyl계 공중합체가 주로 사용되고 있다. 이 vinyl계 공중합체로는 vinyl chloride와 vinyl acetate로 부터 합성된 공중합체가 주류를 이루고 있으며 여기에 hydroxyl기와 carboxyl기를 첨가하여 다양한 용도로 사용되고 있다. 본 실험에서 사용한 vinyl 공중합체는 vinyl chloride, vinyl acetate, vinyl alcohol, maleic acid로 구성되어 있으며 이 공중합체는 자체 구조 내에 hydroxyl기와 carboxyl기 모두를 함유하고 있기 때문에 자성체에 대한 분산성이 뛰어나고 물성이 우수해 특히 video tape용으로 좋으며 nitrocellulose보다 가격도 저렴하기 때문에 현재 국

내에서는 대부분 nitrocellulose를 대체하여 사용하고 있다.

본 실험에서는 polyisocyanate로 coronate L를 사용하였다. 또한 이 Polyurethane coating system에 polydimethylsiloxane(PDMS)를 함유하는 polyurethane 공중합체^{1~15)}를 합성하여 첨가한 후, poly(tetramethylene glycol) (PTMG)를 함유하는 polyurethane 공중합체가 첨가된 경우와의 물성의 차이를 비교 검토하였다. PDMS를 도입한 이유는 silicon elastomer가 높은 온도에서도 열과 UV에 안정하고, 낮은 온도에서도 유연하며, 기체 투과성이 높고, hydrophobic한 점등 우수한 성질을 많이 갖고 있기 때문이다.^{16, 17)}

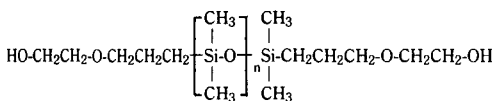
II. 실험

1. 시 약

본 연구에 사용된 vinyl 공중합체는 vinyl chloride (VC), vinyl acetate (VAc), vinyl alcohol(VA), maleic acid(MA)로 구성되어 있으며 각 성분의 무게 비율은 VC가 86%, VAc가 8.5%, VA가 5.0%, MA가 0.5%이고, 평균 분자량은 33,000인 Union Carbide의 UCM-527을 사용하였다.

Polyisocyanate로 사용된 Coronate L은 trimethylolpropane과 toluene diisocyanate(TDI)의 반응으로부터 합성되어지는데 Japan Polyurethane 제품을 사용하였다.

Hydroxy-terminated polydimethylsiloxane (PDMS)는 분자량이 1800인 Shin-Etsu Chemical 제품을 사용하였다.



Hydroxy-terminated poly(tetramethylene glycol) (PTMG)는 Aldrich Chemical 제품을 70°C, 진공하에서 수분을 제거한 후 사용하였다.

4,4-diphenylmethane diisocyanate(MDI)와 1,4-butanediol(BD)은 Tokyo Kasei 제품을 감압하에서 증류하여 사용하였다. Polyurethane 합성의 촉매로 사용한 dibutyltin dilaurate는 Tokyo Kasei 제품을 사용하였다.

반응 용매로 사용된 methyl ethyl ketone(MEK), tetrahydrofuran(THF), *N,N*-dimethylacetamide (DMAc)는 CaH₂로 환류시킨 후 진공 또는 대기 중에서 분별 증류하여 사용하였다.

2. 기 기

Infrared spectrum은 JASCO IR-100 IR spectrophotometer를 이용하여 얻었으며 이때 시료로는 3~5 중량 % 농도의 용액을 solvent cast하여 제조한 film을 사용하였다. 분자량을 측정하기 위해 사용한 gel permeation chromatography는 dimethylformamide (DMF)를 용매로하여 Styragel column이 장착된 Waters HPLC model 510을 사용하였는데 0.5g/dl 농도의 고분자 용액을 0.8ml/min의 유속으로 홀러 RI detector로 검출하여 평균 분자량을 구하였다. Differential scanning calorimetry는 Thermal analyzer Dupont 9900을 이용하여 질소 기류하에서 수행하였으며 heating rate는 20°C/min으로 하였고 DSC scan은 -100°C에서 시작하였다. 인장강도와 신장율은 INSTRON 1011을 사용하여 측정하였는데 crosshead speed는 300mm/min으로 하였으며 사용한 시료는 10 wt% 용액을 solvent cast하여 제조 하였으며 시료의 두께는 150~170μm이고 크기는 10mm×40mm이었다.

3. PDMS-Polyurethane과 PTMG-Polyurethane의 합성

PDMS-Polyurethane(PDMS-PU)의 합성은 dropping funnel, condensor, gas 유입관, 온도계가 장착된 4구 flask를 준비한 후, 20ml의 THF/DMAc (3/1, v/v) cosolvent를 사용하여 상온에서 질소 기

류하에서 $1.377\text{g}/(5.50 \times 10^{-3}\text{mol})$ 의 MDI를 용해시킨 다음, $2.0 \times 10^3\text{g}$ 의 dibutyltin dilaurate를 넣고 $5.0\text{g}(2.75 \times 10^{-3}\text{mol})$ 의 PDMS(분자량: 1800)를 25 ml의 위의 cosolvent에 녹여 한 방울씩 천천히 가한다. PDMS 용액을 모두 가한 후 50°C 에서 2시간 동안 반응시켜 말단기가 모두 isocyanate인 PDMS-prepolymer를 얻었다. 그리고 chain extender인 1,4-butanediol $0.248\text{g}(2.75 \times 10^{-3}\text{mol})$ 을 20ml의 위의 cosolvent에 녹여 한 방울씩 천천히 가한다. 1,4-Butanediol을 모두 가한 후, 같은 온도에서 5시간 동안 반응시켜 PDMS-PU를 합성하였다. 합성된 PDMS-PU는 70°C 의 증류수에서 침전시켰고, 미반응 monomer들을 제거하기 위하여 isopropanol로 여러번 세척한 후, 50°C 의 진공 오븐에서 건조시켰다. 반응물의 몰비를 변화시켜서 PDMS, MDI, BD의 몰비가 1:2:1인 것과 1:4:3인 것 두가지의 polyurethane을 합성하였다.

PTMG-Polyurethane(PTMG-PU)의 합성은 위의 PDMS-PU의 합성과 같은 방법으로 하였으며, 다만 반응온도는 60°C 이고 반응 시간은 3시간이었으며 반응 용매로는 DMAc를 사용하였다. PTMG-PU도 PDMS-PU와 똑같이 반응물의 몰비를 변화시켜 PTMG, MDI, BD의 몰비가 1:2:1인 것과 1:4:3인 것 두가지의 Polyurethane을 합성하였다.

4. A Series의 합성

Vinyl 공중합체 2.5g을 30ml의 MEK에 상온에서 교반시키면서 녹인 후, vinyl 공중합체의 hydroxyl기와 Coronate L의 isocyanate기의 몰비를 기준으로 해서 1:1로부터 Coronate L의 양을 0.1 몰 차이로 감소 또는 증가시켜가면서 Coronate L을 vinyl 공중합체의 용액에 가해서 A series를 합성하였다. 이때 Coronate L의 양은 0.962g, 1.071g, 1.180g, 1.290g, 1.399g, 1.508g, 1.618g, 1.723g으로 변화시켜 A1에서 부터 A7까지를 합성하였다. 비닐 공중합체 용액에 Coronate L을 가한 후 10 분동안 잘 교반시킨

다음, 가로 세로 각각이 10cm로 주위를 막은 유리판 위에 이 반응물을 부어 일정한 온도에서 12시간 동안 반응시켰다. 반응 온도는 각각 25, 50, 80°C 로 하였다.

5. S Series와 G Series의 합성

PDMS-PU를 함유하는 S Series를 얻기 위해 다음의 방법으로 합성하였다. 비닐 공중합체 2.5g을 MEK (30 ml)에 녹이고, PDMS-PU를 MEK/THF (1/1, v/v) cosolvent에 녹여서 이것을 함께 넣어 교반시키면서 혼합한다. 여기에 Coronate L을 vinyl 공중합체와의 몰비가 1:1이 되게 가한다. 이때 vinyl 공중합체와 PDMS-PU의 무게 비를 3:1에서 1:3까지 변화시키면서 S series를 합성하였다. 이때의 PDMS-PU는 앞에서 합성한 PDMS:MDI:BD의 몰비가 1:2:1인 것과 1:4:3인 것을 사용하였다.

PTMG-PU를 함유하는 G series도 역시 S series와 같은 방법으로 합성하여 vinyl 공중합체와 PTMG-based PU의 무게 비를 2:1에서 1:2까지 변화시켜 G series를 얻었다. 이때 반응온도는 모두 50°C 에서 진행시켰다.

III. 결과 및 고찰

Vinyl 공중합체와 Coronate L을 반응시켜 얻은 A Series는 Vinyl 공중합체의 hydroxyl기와 Coronate L의 isocyanate기의 몰비가 1:1일 때를 A4라 하고 이것을 기준으로 하여 Coronate L의 양을 감소, 또는 증가시켜 얻은 것을 A1에서 A7으로 나타내었다.

PDMS 또는 PTMG를 함유하는 S Series 및 S Series를 얻기 위해 합성한 PDMS-PU 및 PTMG-PU의 특성을 Table 1에 나타내었다. PDMS:MDI:BD의 몰비를 1:2:1로 반응시켜 합성된 PDMS-PU를 PDMS-PU-2로 나타내었고 PDMS:MDI:BD의 몰비를 1:4:3으로 반응시켜 합성된 PDMS-PU를

Table 1. Characterization of polyurethane materials

Sample Code	Molar ratio			Hard segment ^{a)} Weight percent (%)	Weight ratio Polyol : Hard	Yield (%)	Molecular ^{b)} Weight
	Polyol	MDI	BD				
PDMS-PU-2	1	2	1	24.5	1 : 0.32	93.2	7.4×10^4
PDMS-PU-4	1	4	3	41.1	1 : 0.75	91.6	3.5×10^4
PTMG-PU-2	1	2	1	22.8	1 : 0.30	78.7	3.0×10^4
PTMG-PU-4	1	4	3	43.0	1 : 0.75	93.6	6.2×10^4

a) Including MDI and BD.

b) Peak value of GPC curve referenced to polystyrene standards.
(0.5g/dl, DMF solution)**Table 2.** Composition of S series and G Series

Sample Code	Weight ratio		Sample Code	Weight ratio	
	Vinyl copolymer	PDMS-PU		Vinyl copolymer	PTMG-PU
S2-3-1	3	1			
S2-2-1	2	1			
S2-1-1	1	1			
S2-1-2	1	2			
S2-1-3	1	3			
S4-3-1	3	1			
S4-2-1	2	1	G4-2-1	2	1
S4-1-1	1	1	G4-1-1	1	1
S4-1-2	1	2	G4-1-2	1	2
S4-1-3	1	3			

PDMS-PU-4로 나타내었다. PTMG-PU의 경우도 같은 방법으로 표시하였다. PDMS-PU 및 PTMG-PU 모두 높은 수율로 합성되었다. polystyrene을 기준으로 하고 DMF에 0.5g/dl의 농도로하여 GPC를 사용해 분자량을 측정한 결과, 평균 분자량은 30,000에서 74,000정도였다.

S Series는 Coronate L에 vinyl 공중합체와 PDMS-PU를 함께 반응시킨 것을 말하며 Table 2에서 보는 바와 같이 vinyl 공중합체와 PDMS-PU의 무게비를 3 : 1에서 1 : 3변화시키면서 합성하여 필름 형태의 S Series를 제조하였다. 이때 PDMS-PU-2를 사용한 것을 S2라고 하고 PDMS-PU-4를 사용한 것을 S4라고 하였다. 예를들어 vinyl 공중합체와 PDMS-PU-2의

무게 비를 3 : 1로 합성한 것을 S2-3-1이라 표시하였다.

G Series는 Coronate L에 vinyl 공중합체와 PTMG-PU를 함께 반응시킨 것을 말하며 vinyl 공중합체와 PTMG-PU의 무게 비를 2 : 1에서 1 : 2로 변화시켜가면서 제조하였다. 이것 또한 PTMG-PU-2를 사용한 것을 G2라고 하고 PTMG-PU-4를 사용한 것을 G4라고 표시하였다. 예를들어 vinyl 공중합체와 PTMG-PU-2의 무게비를 2 : 1로 합성한 것을 G2-2-1이라고 표시하였다.

Fig. 1에 대표적인 생성물들의 IR spectrum이 나타나 있다. IR 스펙트럼을 살펴보면, 2270cm^{-1} 에서의 isocyanate기에 의한 band가 사라지고, 3330cm^{-1} (N-

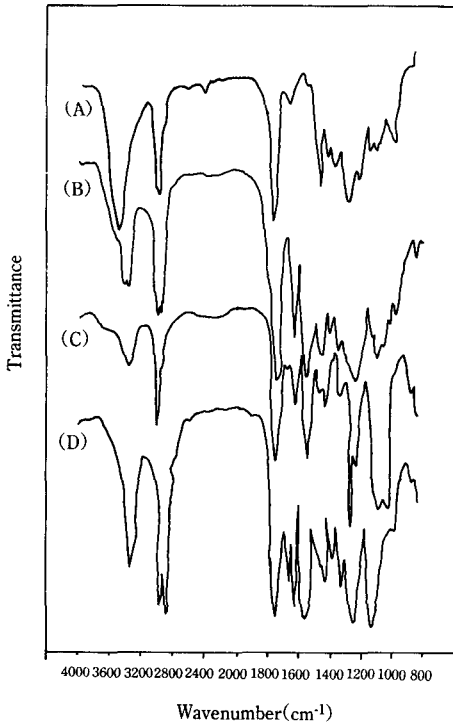


Fig. 1. IR spectra of the polymers. (A) vinyl copolymer (B) A series (C) S2 (D) G2.

H stretch)와 1720cm^{-1} (C=O stretch)에 우레탄기에 의한 강한 흡수band가 나타나며, S Series의 IR spectrum에서는 1020cm^{-1} 와 1090cm^{-1} 에서 강한 Si-O-Si의 stretching band가 나타나는 것으로 보아 PDMS가 함유된 polyurethane이 얻어졌음을 확인할 수 있었다.

질소 기류하에서 액체 질소를 사용하여 -100°C 까지 내린 후 매분당 20°C 로 가열하여 얻은 DSC 측정 결과가 Fig. 2에 나타나 있다. 이 결과를 보면 vinyl 공중합체의 T_g 가 66°C 에서 나타나고 T_m 이 227°C 에서 나타났다. 또한 A series, S series, G series 모두에서도 $62\sim 66^{\circ}\text{C}$ 에서 T_g 가 나타났고, $262\sim 264^{\circ}\text{C}$ 에서 T_m 이 나타남을 알 수 있었다. 그리고 G Series의 DSC 측정 결과가 Fig. 3에 나타나 있다. 이 결과를 보면 20°C 에서 soft segment인 PTMG의 T_m 이 나타나고 263°C 에서 hard segment의 T_m 이 관찰되었다. 이러한 열분석 결과가 Table 3에 정리되어 있다.

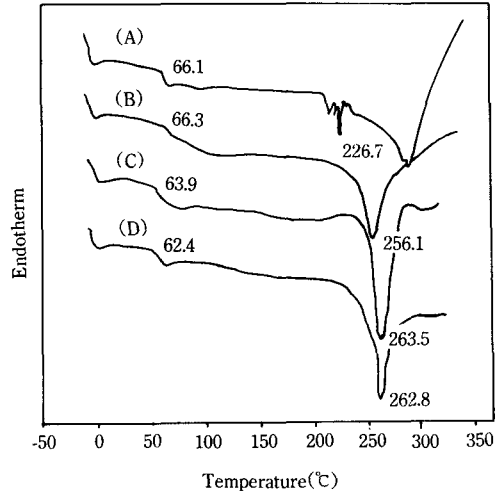


Fig. 2. DSC curves of the polymers. (A) vinyl copolymer (B) A series (C) S2 (D) S4.

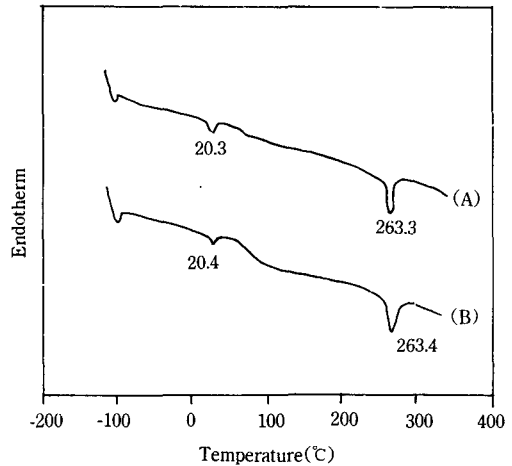
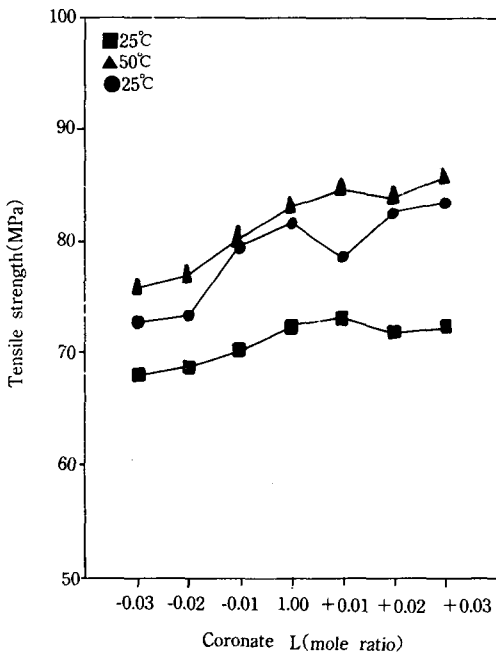


Fig. 3. DSC curves of G2 (A) and G4 (B).

Fig. 4는 반응온도를 각각 25°C , 50°C , 80°C 로 변화시키면서 합성한 A series의 인장 강도를 그래프로 나타낸 것이다. 그래프를 살펴보면 vinyl 공중합체를 기준으로 Coronate L의 양이 증가함에 따라 인장강도가 증가하는 경향을 보이지만, vinyl 공중합체와 Coronate L의 작용기의 몰 비가 1:1인 이후에는 그렇게 큰 변화를 보이지 않았다. 그리고 반응온도에 따라 약간의 차이를 보여주었는데 반응온

Table 3. DSC date of polyurethane coating materials

Sample Code	T _g (°C)	T _m (°C)
Vinyl copolymer	66.1	226.7
A4	66.3	256.1
PDMS-PU-2	-117.5	
PDMS-PU-4	-116.9	212.1
S2	63.9	263.5
S4	62.4	262.8
PTMG-PU-2	-76.5	29.2
PTMG-PU-4	-75.6	28.4, 283.9
G2	66.3	20.3, 263.3
G4	66.6	20.4, 263.4

**Fig. 4.** Tensile strength of A series.

도가 50°C일 때가 25°C와 80°C일 때와 비교해 볼때 인장강도값이 높았다. 인장강도 값과 신장율값을 Table 4에 정리하여 나타내었다.

한편 PDMS-PU를 함유하는 S series의 인장강도 그래프를 Fig. 5에 나타내었고 Fig. 6에 PTMG-PU를

Table 4. Tensile strength and elongation at break of A series

Sample ^{a)}	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
25°C		
A1	67.93	1.90
A2	68.67	2.20
A3	70.28	2.07
A4	72.51	2.08
A5	73.35	1.98
A6	71.96	2.08
A7	72.49	1.85
50°C		
A1	75.77	1.85
A2	76.97	2.17
A3	80.23	2.01
A4	83.21	1.80
A5	84.77	1.76
A6	84.09	1.77
A7	85.86	1.75
80°C		
A1	72.70	2.10
A2	73.42	1.80
A3	79.69	1.60
A4	81.79	1.95
A5	78.63	1.85
A6	82.68	1.72
A7	83.67	1.70

a) Thickness : 150~170 μ m, Size : 10 \times 40mm²

Cross-head speed : 300mm/min.

함유하는 G series의 인장강도를 나타내었다. 그래프를 보면 vinyl 공중합체의 양이 감소 할수록 인장강도가 작아짐을 알 수 있다. 즉, Fig. 5에서는 PDMS-PU의 양이, 그리고 Fig. 6에서는 PTMG-PU의 양이 증가할수록 인장강도가 감소되었다. 또한 hard segment의 함량이 더 높은 S4가 S2보다, 그리고 G4가 G2보다 높은 인장강도를 가짐을 알 수 있었다. 인장강도 값과 신장율 값을 Table 5에 정리하여 나타내었다. Table 5를 보면 신장율은 인장강도와는

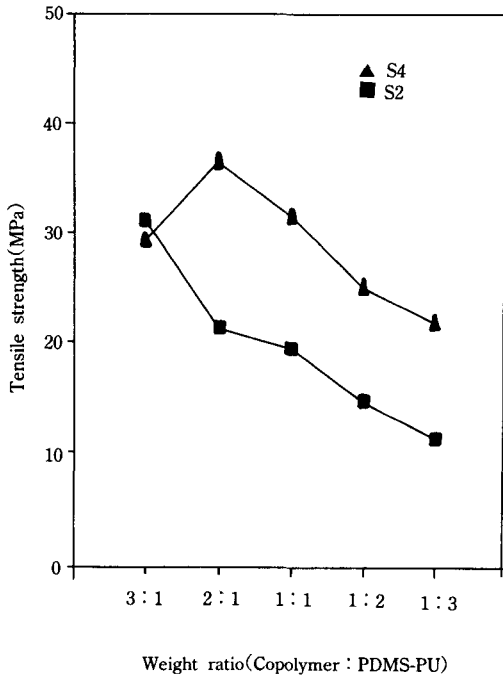


Fig. 5. Tensile strength of S series.

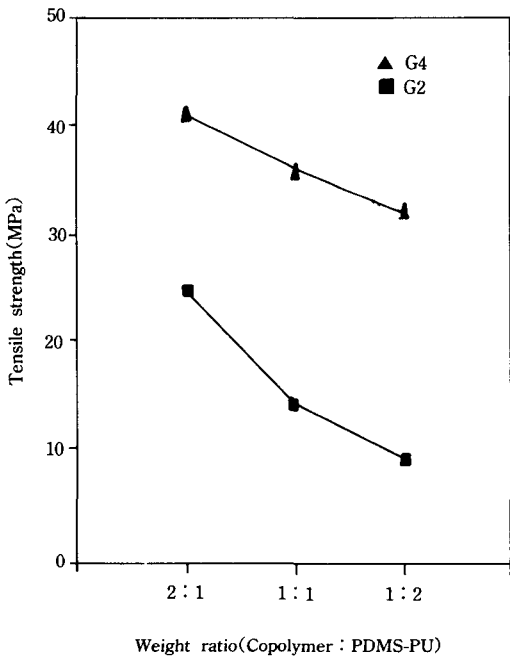


Fig. 6. Tensile strength of G series.

Table 5. Tensile strength and elongation at break of S series and G series

Sample ^{a)}	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
PDMS-PU-2	7.50	20.53
S2-3-1	37.90	2.50
S2-2-1	29.63	3.40
S2-1-1	23.30	4.85
S2-1-2	15.63	6.40
S2-1-3	11.72	7.70
PDMS-PU-4	11.35	22.70
S4-3-1	32.32	3.90
S4-2-1	34.51	7.05
S4-1-1	31.79	7.18
S4-1-2	26.33	7.85
S4-1-3	21.11	9.73
PTMG-PU-2	5.62	0.78
G2-2-1	24.75	24.23
G2-1-1	14.64	28.20
G2-1-2	9.80	34.60
PTMG-PU-4	12.47	114.17
G4-2-1	41.00	39.93
G4-1-1	36.15	61.90
G4-1-2	30.20	84.55

a) Thickness : 150~170 μ m, Size : 10 \times 40mm²
Cross-head speed : 300mm/min.

달리 vinyl 공중합체의 양이 감소함에 따라 더 좋아짐을 알 수 있다. 즉, 인장강도와 신장율은 서로 반비례하는 경향을 보이고 있다.

IV. 결 론

Polydimethylsiloxane을 polyurethane coating 재료를 도입하여 유연성과 신장율이 우수한 coating 재료를 합성할 수 있었다.

감사의 말씀 : 본 연구의 수행에 많은 도움을 주신 금성사 마그네테크사업부 청주공장 연구소의 김병호 연구원님과 이효원 연구원님에게 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. X. Yu, M. R. Nagarajan, T. G. Grasel, P. E. Gibson, and S. L. Copper, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 2319 (1958).
2. L. A. Kosenko, V. Y. Kotomkin, Y. Kercha, and Y. P. Lebedev, *Polym. Sci. USSR*, **23**, 2486 (1981).
3. G. Greber and S. Jager, *Die Makromol. Chem.*, **57**, 150 (1962).
4. K. A. Andrianov and L. I. Makarova, *Polym. Sci. USSR*, **3**, 767 (1961).
5. I. Yilgor, A. K. Shaaban, W. P. Steckle, J. D. Tyagi, G. L. Wilkes, and J. E. McGrath, *Polymer* **25**, 1800 (1984).
6. D. Tyagi, I. Yilgor, J. E. McGrath, and G. L. Wilkes, *Polymer*, **25**, 1807 (1984).
7. T. L. Smith, *Rubber Chem. Technol.*, **51**, 225 (1978).
8. J. R. Ebdon, D. J. Hounston, and P. G. Klein, *Polymer*, **25**, 1633 (1984).
9. J. P. Pascault and Y. Camberlin, *Polym. Commun.*, **27**, 230 (1986).
10. P. Knaub, Y. Camberlin, and J. E. Gerard, *Polymer*, **29**, 1365 (1988).
11. I. Yilgor, J. S. Riffle, G. L. Wilkes, and J. E. McGrath, *Polym. Bull.*, **8**, 535 (1985).
12. I. Yilgor, J. S. Riffle, W. P. Steckle, J. A. K. Bantia, and J. E. McGrath, *Polym. Preprint*, **25**, 124 (1984).
13. D. Tyagi, I. Yilgor, G. L. Wilkes, and J. E. McGrath, *Polymer Preprint*, **24**, 39 (1983).
14. P. M. Sormani, R. J. Minton, I. Yilgor, P. J. Andolino-Brandt, J. S. Riffle, C. Tran, and J. E. McGrath, *Polymer Preprint*, **25**, 227 (1984).
15. T. A. Speckhard, G. V. Strate, P. E. Gibson, and S. L. Copper, *Polym. Eng. Sci.*, **23**, 337 (1983).
16. A. Braley, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A4**, 529 (1970).
17. L. L. Duc, L. P. Blanchard, and S. L. Malhotra, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A14**, 389 (1980).