



## Effect of NCO/OH Ratio and Chain Extender Content on Properties of Polycarbonate Diol-based Waterborne Polyurethane

Eun-jin Kim<sup>\*,\*\*</sup>, Yong Rok Kwon<sup>\*,\*\*</sup>, Young-Wook Chang<sup>\*\*</sup>, and Dong Hyun Kim<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>Materials & Component Convergence R&D Department, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH), 143, Hangeul-ro, Sangnok-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do, 15588, Republic of Korea

<sup>\*\*</sup>Department of Material Chemical Engineering, Hanyang University, 55, Hangeul-ro, Sangnok-gu, Ansan-si, Gyeonggi-do, 15588, Republic of Korea

(Received January 24, 2022, Revised February 8, 2022, Accepted February 11, 2022)

**Abstract:** Polycarbonate diol-based waterborne polyurethane (WPU) was prepared by prepolymer mixing process. The prepolymer mixture contained the polycarbonate diol, isophorone diisocyanate (IPDI), dimethylol propionic acid, triethylamine, and ethylenediamine (EDA). The NCO/OH ratio in the prepolymer was adjusted by controlling the molar ratio of IPDI, and its effects on the properties of WPU were studied. The structure of WPU was characterized by fourier transform infrared spectroscopy. The average particle size increased and viscosity decreased with increasing NCO/OH ratio and EDA content in WPU. The reduced phase separation between soft and hard segments increased glass transition temperature. The reduction in the thermal decomposition temperature could be attributed to the low bond energy of urethane and urea groups, which constituted the hard segment. Additionally, the polyurethane chain mobility was restricted, elongation decreased, and tensile strength increased. The hydrogen bond between the hard segments formed a dense structure that hindered water absorption.

**Keywords:** waterborne polyurethane, NCO/OH ratio, polycarbonate diol, chain extender, ethylenediamine

### Introduction

유계 폴리우레탄은 다양한 물성 및 기능성으로 인해 도료, 접착제, 코팅, 섬유, 플라스틱, 고무, 단열재 등 여러 분야에서 응용 및 개발되었다.<sup>1,2</sup> 용도에 따라 적절한 용매를 선정하거나 혼합 용매의 조성비를 변화시켜서 원하는 특성을 조절할 수 있어 높은 성능 및 형태로 발전해왔다. 사용 용매로는 DMF, THF, toluene, acetone, MEK, NMP 등이 있으며, 일반적으로 제조 공정에서 유해 물질인 휘발성 유기화합물(volatile organic compound, VOC)이 방출된다.<sup>3-5</sup> 이러한, 유해 VOC 방출을 최소화하면서 동일한 기능과 용도를 갖는 대체 물질 개발이 요구되고 있다.<sup>6,7</sup>

수계 폴리우레탄(waterborne polyurethane, WPU)은 폴리우레탄 입자가 물에 분산되어 있는 이성분 콜로이드 시스템이다.<sup>8,9</sup> 유기용매 사용량을 최소화하여 낮은 VOC 함량을 지니며, 친환경적인 소재이기 때문에 코팅기술에서 중요한 소재 중 하나로 간주되고 있다. 소수성 폴리우레탄을 물에 안정적으로 분산시키기 위해 유화제를 사용하거나 사슬 내에 친수성 작용기를 도입한다. 유화제를 사용하는 공정은 강한 물

리적 혼합으로 인한 반응열에 의해 이소시아네이트의 부반응이 발생하여 입자 형성 시 불안정성을 초래할 수 있다.<sup>6</sup> 폴리우레탄 주사슬에 화학적으로 양이온 또는 음이온성인 작용기가 결합하면 사슬 자체적으로 유화안정성을 가져 입자 형태로 물속에 분산된다. 이러한 친수성 작용기의 도입은 품질 균일성과 저장안정성 측면에서 유화제 첨가의 단점을 개선할 수 있다.<sup>10</sup> 한계점으로는 물을 분산매로 한다는 제한성과 복잡한 제조 기술을 필요로 하는 번거로움이 있고, 유계 폴리우레탄에 비해 경도, 광택, 내화학성 등의 물성 측면에서 취약하다.<sup>11</sup> 최근, WPU는 다양한 방법을 사용한 취약 물성 개선을 통해서 관련 산업에서의 적용이 확대되고 있다.

WPU는 주로 폴리올, 디이소시아네이트, 친수성 작용기, 중화제, 아민 등으로 구성된다. 폴리우레탄 사슬 내 많은 부분을 차지하는 폴리올의 종류와 분자량에 따라 사용 용도와 물리적 특성이 달라진다. 사슬 길이가 긴 고분자량 폴리올은 우레탄 결합 농도가 낮고 우레탄 사슬의 길이가 길어서 보다 유연한 세그먼트를 형성한다. 저분자량 폴리올은 우레탄 결합 농도가 높고 우레탄 사슬의 길이가 짧아서 보다 단단한 세그먼트를 형성하며, 주로 사슬 연장제 및 가교제로 사용된다.

Polycarbonate diol (PCD)은 Polyester계 및 Polyether계 폴리올과 비교하여 높은 유리전이온도( $T_g$ ), 내수성, 내열성 등의

<sup>†</sup>Corresponding author E-mail: [dhkim@kitech.re.kr](mailto:dhkim@kitech.re.kr)

장점을 보유하고 있어 WPU의 취약한 물성을 개선할 수 있다.<sup>12</sup> WPU의 특성을 결정하는 또 다른 요인에는 연질 및 경질 세그먼트가 있으며, 이는 NCO/OH 비율 및 사슬 연장제 함량을 변경하여 용이하게 제어할 수 있다.<sup>13,14</sup> 일반적으로 과량의 디이소시아네이트와 선형 폴리올, 저분자량 디올 및 디아민 계의 사슬 연장 반응으로 폴리우레탄 사슬이 형성된다. 이때 연질 세그먼트는 장쇄 폴리올을 단위로 생성되고, 경질 세그먼트는 디이소시아네이트, 디올 및 디아민으로 생성된다. 폴리우레탄 필름의 재료 특성은 사슬 연장제의 성질 및 함량, 그리고 디이소시아네이트에 의존한다고 보고되었다.<sup>15</sup> García-Pacios et al.는 WPU의 NCO/OH 비율이 증가함에 따라 더 넓은 입자 크기 분포가 발생하고 점도와 건조 필름의 결정도는 모두 감소한다는 것을 발견하였다.<sup>16</sup> Guo et al.는 WPU의 NCO/OH 비율이 1.2에서 1.6으로 증가함에 따라 인장강도가 증가하였지만, 1.6에서 2.0으로 증가한 후에는 인장강도가 감소하였다고 결론지었다.<sup>17</sup>

앞서 언급한 연구와 같이 NCO/OH 비율에 따라 제조된 WPU 연구들이 다양하게 존재하지만, NCO/OH 비율을 조절함과 동시에 친수성 작용기 및 중화제 함량도 조절하였기 때문에 연질 및 경질 세그먼트 특성만으로 해석되기에는 미흡하다. 본 연구의 목적은 PCD 기반 WPU의 물성을 용이하게 조절함과 동시에 NCO/OH 비율과 WPU의 구조 및 특성의 관계를 중점적으로 해석하기 위함이다. -OH 몰수는 일정하게 유지하고 -NCO 몰수를 조절하여 NCO/OH 비율을 1.0에서 1.8까지 다양하게 변화시켰다. 미반응 이소시아네이트와의 반응을 위해 사슬 연장제 몰수도 변화시켰다. PU prepolymer 합성과 수분산 및 사슬 연장 반응으로 구성된 prepolymer mixing process로 제조하였으며, 연질 및 경질 세그먼트 함량에 따른 WPU의 특성을 비교하였다.

## Experimental

### 1. 재료

PCD (Mw=1000 g/mol, T5652, Asahi Kasei Corporation, Japan)를 70°C에서 3시간 진공 탈수시킨 후 사용하였다. Isocyanate로 aliphatic isocyanate 인 isophorone diisocyanate (IPDI, Sigma-Aldrich, Korea)를 사용하였다. 친수성 작용기의 도입을 위해 ionomer인 dimethylol propionic acid (DMPA, Sigma-Aldrich, Korea)를 사용하였으며, 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Sigma-Aldrich, Korea)은 DMPA의 용매로써 사용되었다. DMPA의 carboxylic acid 기를 중화하기 위해 triethylamine (TEA, Samchun, Korea)을 사용하였다. 촉매로 dibutyltin dilaurate (DBTDL, Sigma-Aldrich, Korea)를 사용하였고, 사슬 연장제로 ethylenediamine (EDA, Sigma-Aldrich, Korea)을 정제없이 사용하였다.

**Table 1.** Formulation for the WPU

Sample	PCD (mol)	IPDI (mol)	DMPA (mol)	EDA (mol)	NCO/OH
WPU_1.0	0.05	0.075	0.025	-	1.0
WPU_1.2	0.05	0.090	0.025	0.015	1.2
WPU_1.4	0.05	0.105	0.025	0.030	1.4
WPU_1.6	0.05	0.120	0.025	0.045	1.6
WPU_1.8	0.05	0.135	0.025	0.060	1.8

### 2. WPU 제조

PCD 기반 WPU는 prepolymer mixing process로 제조하였으며, 합성 조성은 Table 1에 나타내었다. 기계식 교반기, 질소 주입구, 환류 냉각기, 온도계 등이 장착된 4구 500 ml 반응조에 PCD와 IPDI를 투입하고 70°C에서 1시간 교반하였다. 그다음 NMP에 용해된 DMPA를 투입하여 80°C에서 1시간 교반 후, 촉매 DBTDL을 투입하여 3시간 동안 추가로 반응시켰다. FT-IR 측정을 통해 -NCO 피크가 변하지 않는 시점까지 합성을 진행하여 NCO 말단 PU prepolymer를 합성하였다. 반응물의 온도를 40°C로 냉각 후, 아세톤을 투입하여 용액의 점도를 조절하였다. 중화제인 TEA를 투입하여 40분 동안 DMPA의 carboxylic acid 기를 중화하여 음이온성 PU prepolymer를 제조하였다.

음이온성 PU prepolymer를 10-20°C로 냉각 후, 고속 교반 (600-700 rpm)하에 증류수를 dropping funnel로 서서히 적하하였다. 교반속도를 유지하며 1시간 동안 수분산 공정을 진행한 후, EDA를 투입하여 2시간 동안 사슬 연장 반응을 지속하였다. FT-IR 측정을 통해 잔류 -NCO 피크가 완전히 소멸한 것을 확인하고 반응을 종결하였다. 용매로 사용한 아세톤은 감압하여 제거하였으며, 최종적으로 고형분 함량이 약 30%인 WPU를 얻었다.

### 3. WPU 필름 제조

WPU 분산액을 유리판에 캐스팅하여 상온에서 24시간, 60°C에서 24시간 건조하였다. 이어서, 60°C에서 6시간 진공 건조하여 잔류 수분을 제거한 후 필름을 제조하였다. 최종 필름의 두께는 약 250 ± 25 μm이다.

### 4. 물성측정 및 분석

#### 4.1 구조 분석

ATR (attenuated total reflection)방식의 FT-IR (Cary 630 FTIR, Agilent, USA)을 사용하여 WPU의 화학적 구조 및 반응의 종결을 확인하였다. 해상도는 4 cm<sup>-1</sup>, 주사 횟수는 64로 4000-600 cm<sup>-1</sup>의 범위에서 측정하였다.

#### 4.2 입자 크기 측정

Particle size analyzer (LS 13 320, Beckman Coulter)를 사용하여 WPU 분산액의 입자 크기를 측정하였다. 모든 샘플을 증류수로 희석한 후 상온에서 3회 측정하여 평균값을 얻었다.

#### 4.3 점도 측정

Viscometer (DV2TLVTJ0, AMETEK BROOKFIELD, USA) LV-3 (63) Spindle를 사용하여 WPU 분산액의 점도를 측정하였다. 상온에서 100 rpm의 회전속도로 3회 측정하여 평균값을 얻었다.

#### 4.4 열중량 분석 (TGA)

Thermogravimetric analyzer (TA-2000, Dupont, USA)를 사용하여 WPU 필름의 열중량 변화와 열분해 온도를 측정하였다. 10 mg의 샘플을 질소 분위기 하에 30-600°C 범위에서 10°C/min의 승온속도로 측정하였다.

#### 4.5 시차주사열량 분석 (DSC)

Differential scanning calorimeter (Q100, TA Instruments, USA)를 사용하여 WPU 필름의  $T_g$ 를 측정하였다. 3 mg의 샘플을 질소 분위기 하에 -100-200°C 범위에서 10°C/min의 속도로 가열하였다. 샘플을 다시 냉각하였다가 200°C로 재가열하여  $T_g$ 를 결정하였다.

#### 4.6 기계적 물성 분석

ASTM D412 규정에 따라 Universal testing machine (5ST, Tinius Olsen, USA)을 사용하여 WPU 필름의 인장강도 및 신장률을 측정하였다.<sup>18</sup> 시편은 dog bone형으로 절단하여 제작하였다. 인장강도와 신장률의 cross-head speed는 500 mm/min로 상온에서 5회 측정하여 평균값을 얻었다.

#### 4.7 내수성 측정

상온에서 동일한 크기의 WPU 필름을 증류수에 30시간 담그고 무게 변화를 조사하였다. 필름의 무게는 표면에서 잔류 수분을 제거한 직후 측정하였다. 수분 흡수율은 다음과 같이 계산된다.

$$\text{Water absorption(\%)} = \frac{\omega_1 - \omega_0}{\omega_0} \times 100$$

$\omega_1$ : 팽윤된 필름의 무게

$\omega_0$ : 건조된 필름의 무게

#### 4.8 접촉각 측정

접촉각 측정기(Phoenix-MT(T), (주)SEO, Korea)를 이용하여 WPU 필름의 접촉각을 측정하였다. 주사바늘 하단에 증류수 25  $\mu$ l를 형성한 후 필름 표면에 적하하여 접촉각을 측정하였다. 모든 샘플을 상온에서 3회 측정하여 평균값을 내었다.

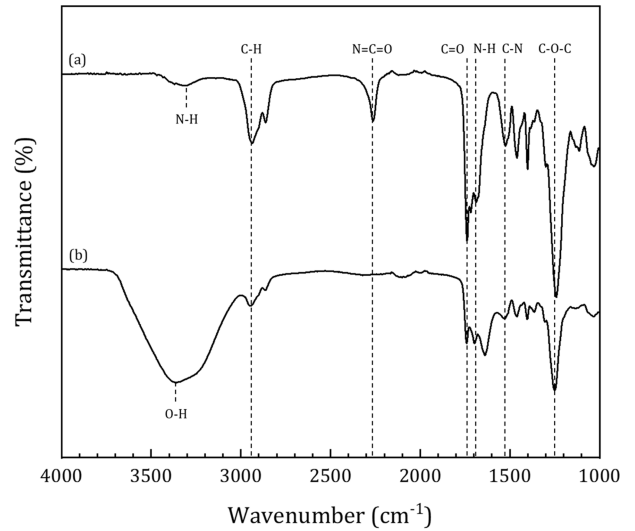


Figure 1. FT-IR spectra of (a) PU prepolymer and (b) WPU\_1.4.

## Results and Discussion

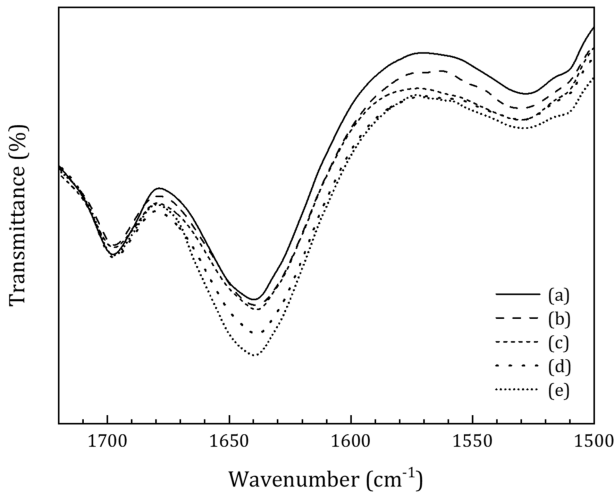
### 1. 구조적 특성

PCD 기반의 WPU를 다양한 NCO/OH 비율 및 EDA 함량으로 제조하였다. Figure 1은 WPU 합성에서 각 반응 단계의 화학적 구조를 확인하기 위해 FT-IR로 분석한 결과이다. PU prepolymer에서 3340  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 피크는 N-H stretching, 3000-2800  $\text{cm}^{-1}$  영역에서의 피크는 C-H stretching에 기인한다.<sup>19</sup> 잔여 -NCO 기에 의한 흡수 피크는 2270  $\text{cm}^{-1}$ 에서 나타났다. 1754  $\text{cm}^{-1}$  및 1690  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 피크는 각각 자유 우레탄 결합 및 수소 결합된 우레탄 결합의 C=O stretching에 의한 것이다.<sup>20</sup> 우레탄 결합의  $\delta$  NH stretching에 의한 피크는 1531  $\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되었다.<sup>21</sup> 수분산 및 EDA에 의한 사슬 연장 단계에서는 3400  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 물의 -OH 기에 의한 넓은 흡수 피크가 확인되었다. 또한, EDA와 미반응 -NCO 기가 모두 반응하여 2270  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 -NCO 피크가 소멸되었다.

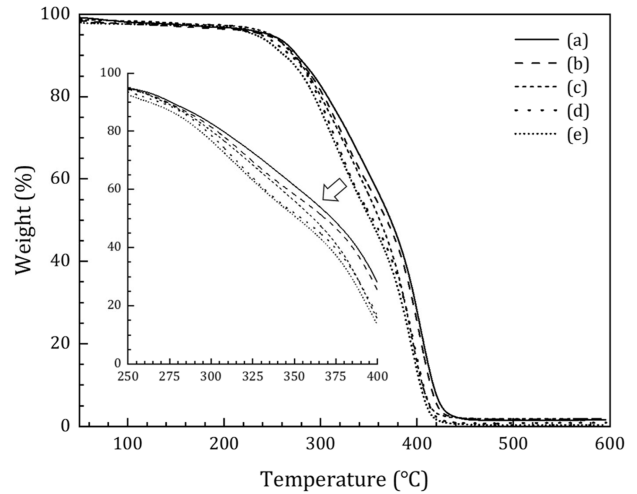
Figure 2는 NCO/OH 비율이 다른 WPU 필름의 FT-IR spectra로 1750-1500  $\text{cm}^{-1}$  영역에서의 피크를 나타낸다. 172-1680  $\text{cm}^{-1}$  영역에서 우레탄 C=O 피크는 실험 조건과 관계없이 세기가 유사하며, 이는 IPDI와 반응하여 우레탄 결합을 형성하는 PCD와 DMPA의 양이 모든 NCO/OH 비율에서 동일하기 때문이다. 1640 및 1530  $\text{cm}^{-1}$  부근의 우레아 피크는 NCO/OH 비율이 증가할수록 세기가 강해지며, 이는 사슬 연장제인 EDA의 함량이 증가하였기 때문이다.

### 2. 입자 특성

WPU의 입자 크기는 prepolymer의 분자량, 이온성 작용기, 중화제, 사슬 연장제 등의 종류 및 함량에 의해 변화된다.<sup>8,22</sup>



**Figure 2.** FT-IR spectra of WPU films according to NCO/OH ratio and EDA content: (a) WPU\_1.0, (b) WPU\_1.2, (c) WPU\_1.4, (d) WPU\_1.6, and (e) WPU\_1.8.



**Figure 3.** TGA curves of WPU films according to NCO/OH ratio and EDA content: (a) WPU\_1.0, (b) WPU\_1.2, (c) WPU\_1.4, (d) WPU\_1.6, and (e) WPU\_1.8.

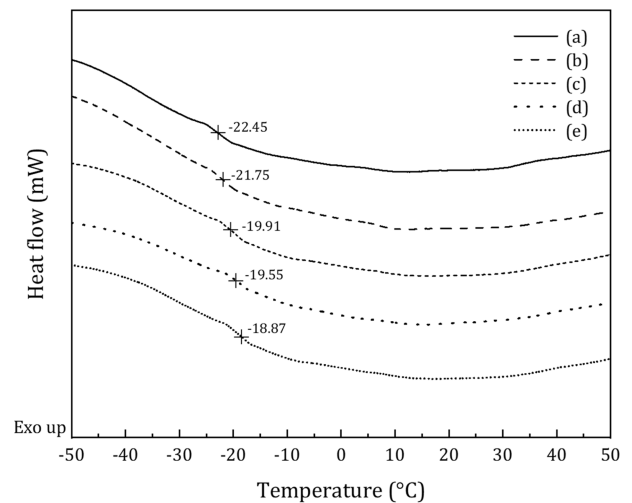
**Table 2.** Physical Properties of WPU According to NCO/OH Ratio and EDA Content

Sample	Particle size (nm)	Viscosity (cP)	Appearances
WPU_1.0	112	29	Blue light
WPU_1.2	118	26	Blue light & Milky white
WPU_1.4	121	25	Blue light & Milky white
WPU_1.6	134	21	Milky white
WPU_1.8	142	19	Milky white & partially precipitate

NCO/OH 비율에 따른 분산 입자의 특성을 Table 2에 나타내었다. NCO/OH 비율이 증가할수록 입자 크기가 증가하였다. NCO/OH 비율이 증가할수록 prepolymer 내 미반응 -NCO 기가 증가하며, 이는 더 많은 양의 사슬 연장제를 필요로 한다. EDA에 의한 사슬 연장 반응은 WPU 입자 내 우레아 결합의 수를 증가시키고 분자 간 수소 결합을 강하게 하여 입자 간 응집을 초래할 수 있다.<sup>23</sup> 동시에, 이온성 작용기 근처 사슬의 유연성은 이온성 작용기의 이동성에 영향을 미친다. NCO/OH 비율이 증가할수록 경질 세그먼트 함량이 증가하고 폴리우레탄 사슬의 유연성이 감소해 물에서 더 큰 입자 크기를 형성한다. 입자 크기가 클수록 입자와 물이 맞는 표면적이 감소하여 더 낮은 점도를 가진다. 또한, WPU의 평균 입자 크기가 증가할수록 용액의 탁도가 증가하였다.

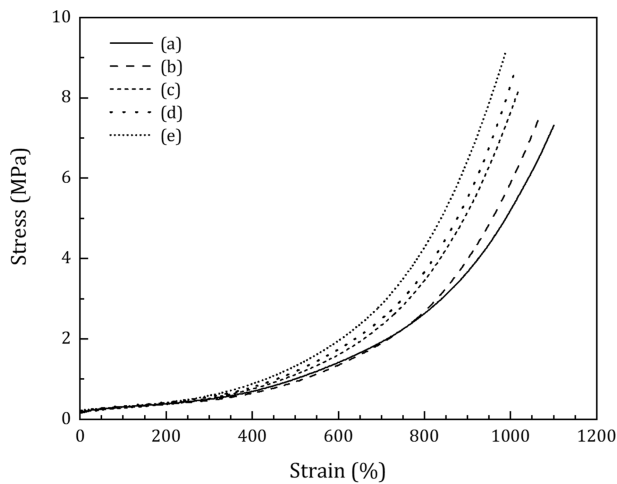
### 3. 열적 특성

NCO/OH 비율에 따른 WPU 필름의 TGA 곡선을 Figure 3에 나타내었다. 폴리우레탄의 분해는 주로 경질 및 연질 세그먼트와 이소시아네이트의 특성 및 이온 그룹의 함량에 의해



**Figure 4.** DSC thermograms for the WPU films according to NCO/OH ratio and EDA content: (a) WPU\_1.0, (b) WPU\_1.2, (c) WPU\_1.4, (d) WPU\_1.6, and (e) WPU\_1.8.

영향을 받는다.<sup>24</sup> 모든 샘플의 경질 세그먼트 열분해는 250-330°C에 발생하였으며, 이는 우레탄 및 우레아 결합의 분해에 해당한다. 연질 세그먼트 열분해는 330-400°C에서 발생하였으며 이는 PCDE에 포함된 carbonyl 결합의 분해에 해당한다.<sup>25</sup> PU prepolymer 합성 단계에서 미반응 -NCO 기가 증가함에 따라 필요한 EDA 함량이 증가한다. 사슬 연장은 경질 세그먼트에 해당하는 우레아 결합을 형성시킨다. 또한, 우레탄 및 우레아 결합은 PCDE의 carbonyl 결합보다 낮은 결합 에너지를 가져 열에 대한 저항이 낮다. 따라서 NCO/OH 비율이 증가할수록 WPU의 연질 세그먼트의 함량은 감소하고 경질 세그먼트의 함량이 증가하며 열분해 온도가 낮아지는 경향을 보이며, 250-330°C 부근에서 WPU\_1.6 및 WPU\_1.8의 열 안정성



**Figure 5.** Stress and strain curves of WPU films as a function of NCO/OH ratio and EDA content: (a) WPU\_1.0, (b) WPU\_1.2, (c) WPU\_1.4, (d) WPU\_1.6, and (e) WPU\_1.8.

이 가장 열등하였다.

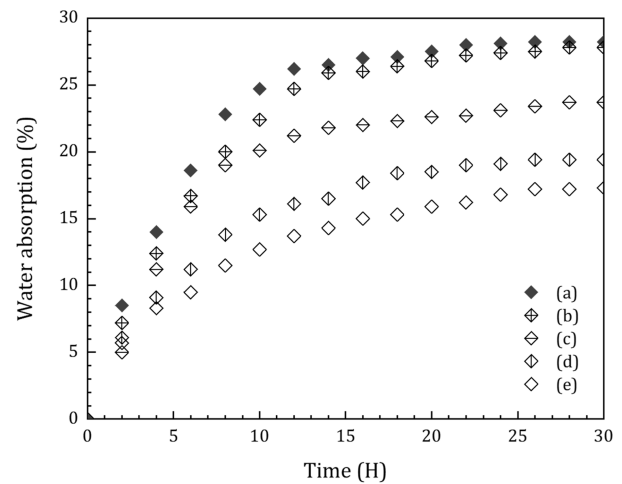
NCO/OH 비율에 따른 WPU 필름의 DSC 곡선을 Figure 4에 나타내었다. 모든 샘플에 대해 23-18°C 범위에서 연질 세그먼트의 단일  $T_g$  만 있는 것이 확인되었다. NCO/OH 비율이 증가함에 따라  $T_g$ 가 증가하였다. NCO/OH 비율 및 EDA 함량의 증가는 폴리우레탄의 경질 세그먼트 비율을 증가시킨다. 폴리우레탄 사슬의 강한 수소 결합으로 연질 세그먼트와 경질 세그먼트 간 상분리도가 감소하고, 연질 세그먼트의 움직임이 제한되어  $T_g$  증가에 기여한다.<sup>26,27</sup>

#### 4. 기계적 특성

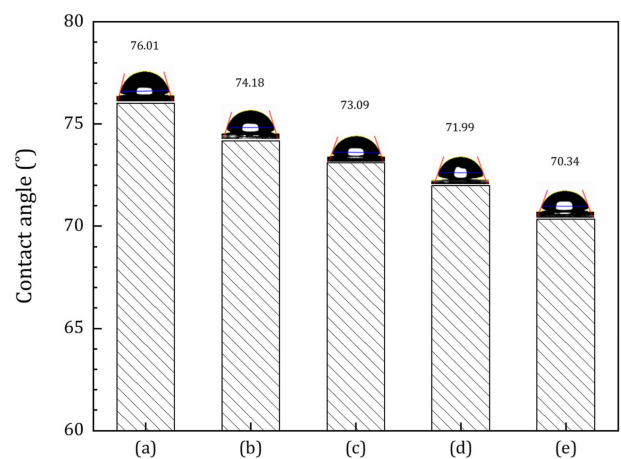
일반적으로 PCD는 carbonyl 기를 포함하여 다른 종류의 폴리올에 비해 강직한 성질을 지니고 있으며, 폴리우레탄 사슬 내 수소와의 수소 결합으로 물리적 강도가 개선된다.<sup>26</sup> NCO/OH 비율에 따른 WPU 필름의 Stress-strain 곡선을 Figure 5에 나타내었다. 고분자의 기계적 특성은 분자량, 폴리올의 종류, 합성 조성 등 여러 요인에 영향을 받는다.<sup>19</sup> NCO/OH 비율이 증가할수록 인장강도는 증가하고 신장률은 감소하는 경향을 보였다. 이는 NCO/OH 비율이 증가함에 따라 폴리우레탄의 경질 세그먼트 함량이 증가하여 고분자 사슬 간 강한 수소 결합을 형성하였기 때문이다. 경질 세그먼트가 증가함에 따라 폴리우레탄 사슬의 유동성을 감소시켜 신장률이 감소한다.

#### 5. 내수성

폴리우레탄의 수분 흡수율은 친수성, 결합 구조 및 길이, 가교 밀도 등의 영향을 받는다.<sup>28</sup> NCO/OH 비율에 따른 WPU 필름의 수분 흡수율을 Figure 6에 나타내었다. 모든 샘플은 30% 미만의 수분 흡수율을 보였으며, NCO/OH 비율이 증가



**Figure 6.** The comparisons of water absorption of WPU films according to the NCO/OH ratio and EDA content: (a) WPU\_1.0, (b) WPU\_1.2, (c) WPU\_1.4, (d) WPU\_1.6, and (e) WPU\_1.8.



**Figure 7.** The changes of contact angle of WPU films according to NCO/OH ratio and EDA content: (a) WPU\_1.0, (b) WPU\_1.2, (c) WPU\_1.4, (d) WPU\_1.6, and (e) WPU\_1.8.

함에 따라 향상된 내수성을 보였다. 이는 경질 세그먼트 증가에 따른 사슬 간 수소 결합 증가로 인해 WPU 필름의 치밀한 구조가 형성되어 수분의 침투를 억제하였기 때문이다.

#### 6. 접촉각

NCO/OH 비율에 따른 WPU 필름의 접촉각을 Figure 7에 나타내었다. NCO/OH 비율이 증가할수록 물 접촉각은 유사하거나 다소 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과의 원인은 두 가지로 해석될 수 있다. 첫 번째, NCO/OH 비율 증가에 따른 우레탄 및 우레아 결합의 증가 때문일 수 있다. 경질 세그먼트는 PCD로 구성된 연질 세그먼트 보다 높은 극성을 가져 WPU 필름의 물 접촉각을 감소시킬 수 있다. 두 번째, 경질 세그먼트 증가에 의한 폴리우레탄 사슬의 제한된 이동성 때문

일 수 있다. 고분자는 건조 시 표면의 자유 에너지를 최소화하기 위해 분자 배열을 재구성하여 소수성 표면을 형성하려는 경향을 보인다. 그러나 경질 세그먼트 간 강한 수소 결합으로 인하여 사슬 이동성이 제한되어 소수성 사슬의 표면 배향을 방해하였을 수 있다.<sup>29,30</sup>

## Conclusions

PCD 기반 WPU의 물성을 용이하게 조절하기 위해 다양한 NCO/OH 비율 및 EDA 함량으로 제조하였다. 연질 및 경질 세그먼트 함량에 따른 물성 변화를 관찰하여 WPU의 구조 및 특성의 관계를 파악하였다. FT-IR 분석을 통해 WPU의 반응 종결 및 화학적 구조를 확인하였다. NCO/OH 비율 및 EDA 함량이 증가할수록 경질 세그먼트의 함량이 증가하고 사슬의 얽힘 정도가 증가하여 입자 크기가 증가하였다. WPU 필름의 열적 특성을 분석한 결과, 연질 세그먼트 대비 경질 세그먼트 함량이 증가함에 따라 초기 열분해 온도가 감소하였다. 또한, NCO/OH 비율의 증가는 연질 및 경질 세그먼트 간 상분리도를 감소시켜 WPU 필름의  $T_g$ 를 증가시켰다. 기계적 특성에서는 NCO/OH 비율 및 EDA 함량이 증가할수록 물리적 가교 밀도가 증가하여 WPU 필름의 인장강도가 증가하고 신장률이 감소하였다. 경질 세그먼트의 수소 결합을 통한 치밀한 구조 형성은 수분의 침투를 억제하였다. 극성이 높은 경질 세그먼트 함량의 증가로 WPU 필름의 물 접촉각이 감소하였다.

## Acknowledgments

본 연구는 산업통상자원부의 지원을 받는 소재부품기술개발사업 (20010566, 수송기기용 VOC-free 수계 투명 코팅 바니쉬 소재 및 공정기술 개발)을 통해 수행되었습니다.

## References

1. F. Xie, Ti. Zhang, P. Bryant, V. Kurusingal, J. M. Colwell, and B. Laycock, "Degradation and stabilization of polyurethane elastomers", *Prog. Polym. Sci.*, **90**, 211 (2019).
2. M. M. Rahman and H. D. Kim, "Synthesis and characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amount of ionic groups (I)", *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 5684 (2006).
3. A. Asif and W. Shi, "UV curable waterborne polyurethane acrylate dispersions based on hyperbranched aliphatic polyester: effect of molecular structure on physical and thermal properties", *Polym. Adv. Technol.*, **15**, 669 (2004).
4. U. Khan, P. May, A. O'Neill, and J. N. Coleman, "Development of stiff, strong, yet tough composites by the addition of solvent exfoliated graphene to polyurethane", *Carbon*, **48**, 40351 (2010).
5. S. L. H. Bao, Y. J. Lan, and S. F. Zhang, "Synthesis and Properties of Waterborne Polyurethane Dispersions with Ions in the Soft Segments", *J. Polym. Res.*, **13**, 507 (2006).
6. H. Liang, L. Liu, J. Lu, M. Chen, and C. Zhang, "Castor oil-based cationic waterborne polyurethane dispersions: Storage stability, thermo-physical properties and antibacterial properties", *Ind. Crops. Prod.*, **117**, 169 (2018).
7. K. L. Noble, "Waterborne polyurethanes", *Prog. Org. Coat.*, **32**, 131 (1997).
8. B. K. Kim, "Aqueous polyurethane dispersions", *Colloid. Polym. Sci.*, **274**, 599 (1996).
9. H. C. Kuan, C. C. M. Ma, W. P. Chang, S. M. Yuen, H. H. Wu, and T. M. Lee, "Synthesis, thermal, mechanical and rheological properties of multiwall carbon nanotube/waterborne polyurethane nanocomposite", *Compos. Sci. Technol.*, **65**, 1703 (2005).
10. M. Melchioris, M. Sonntag, C. Kobusch, and E. Jürgens, "Recent developments in aqueous two-component polyurethane (2K-PUR) coatings", *Prog. Org. Coat.*, **40**, 99 (2000).
11. C. Y. Bai, X. Y. Zhang, J. B. Dai, and C. Y. Zhang, "Water resistance of the membranes for UV curable waterborne polyurethane dispersions", *Prog. Org. Coat.*, **59**, 331 (2007).
12. T. Artham and M. Doble, "Fouling and Degradation of Polycarbonate in Seawater: Field and Lab Studies", *J. Polym. Environ.*, **17**, 170 (2009).
13. K. W. Cheng and S. H. Hsu, "A facile method to prepare superparamagnetic iron oxide and hydrophobic drug-encapsulated biodegradable polyurethane nanoparticles", *Int. J. Nanomedicine.*, **12**, 1775 (2017).
14. C. H. Yang, H. J. Yang, T. C. Wen, M. S. Wu, and J. S. Chang, "Mixture design approaches to IPDI-H<sub>6</sub>XDI-XDI ternary diisocyanate-based waterborne polyurethanes", *Polymer*, **40**, 871 (1999).
15. N. Kébir, I. Campistron, A. Laguerre, J. F. Pilard, C. Bunel, J. P. Couvercelle, and C. Gondard, "Use of hydroxytelechelic cis-1,4-polyisoprene (HTPI) in the synthesis of polyurethanes (PUs). Part 1. Influence of molecular weight and chemical modification of HTPI on the mechanical and thermal properties of PUs", *Polymer*, **46**, 6869 (2005).
16. V. García-Pacios, V. Costa, M. Colera, and J. M. Martín-Martínez, "Affect of polydispersity on the properties of waterborne polyurethane dispersions based on polycarbonate polyol", *Int. J. Adhes. Adhes.*, **30**, 456 (2010).
17. Y. H. Guo, J. J. Guo, H. Miao, L. J. Teng, and Z. Huang, "Properties and paper sizing application of waterborne polyurethane emulsions synthesized with isophorone diisocyanate", *Prog. Org. Coat.*, **77**, 988 (2014).
18. ASTM Standard D412, "Standard Test Methods for Vulca-

- nized Rubber and Thermoplastic Elastomers – Tension”, Annual book of ASTM standard, **9**, (1990).
19. M. M. Rahman and H. D. Kim, “Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different soft segments”, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **21**, 81 (2007).
  20. S. M. Cakić, M. Špírková, I. S. Ristić, J. K. B-Simendić, M. M-Cincović, and R. Poręba, “The waterborne polyurethane dispersions based on polycarbonate diol: Effect of ionic content”, *Mater. Chem. Phys.*, **138**, 277 (2013).
  21. V. García-Pacios, V. Costa, M. Colera, and J. M. Martín-Martínez, “Waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonate of hexanediol intended for use as coatings”, *Prog. Org. Coat.*, **71**, 136 (2011).
  22. E. Y. Shin and H.J. Kim, “Effects of Neutralizers and Chain Extenders on the Properties of Cationic Polyurethane Water Dispersions”, *Polymer(Korea)*, **35**, 171 (2011).
  23. Y. K. Jhon, I. W. Cheong, and J. H. Kim, “Chain extension study of aqueous polyurethane dispersions”, *Colloids. Surf. A. Physicochem. Eng. Asp.*, **179**, 71 (2001).
  24. O. Jaudouin, J. J. Robin, J. M. Lopez-Cuesta, D. Perrin, and C. Imbert, “Ionomer-based polyurethanes: a comparative study of properties and applications”, *Polym. Int.*, **61**, 495 (2012).
  25. S. M. Cakić, M. Špírková, I. S. Ristić, J. K. B-Simendić, M. M-Cincović, and R. Poręba, “The waterborne polyurethane dispersions based on polycarbonate diol: effect of ionic content”, *Mater. Chem. Phys.*, **138**, 277 (2013).
  26. A. Eceiza, M. D. Martin, K. De La Caba, G. Kortaberria, N. Gabilondo, M. A. Corcuera, and I. Mondragon, “Thermoplastic polyurethane elastomers based on polycarbonate diols with different soft segment molecular weight and chemical structure: Mechanical and thermal properties”, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 297 (2008).
  27. G. Lligadas, J. C. Ronda, M. Galià, and V. Cádiz, “Poly(ether urethane) Networks from Renewable Resources as Candidate Biomaterials: Synthesis and Characterization”, *Biomacromolecules*, **8**, 686 (2007).
  28. S. Subramani, J. M. Lee, I. W. Cheong, and J. H. Kim, “Synthesis and characterization of water-borne crosslinked silylated polyurethane dispersions”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 620 (2005).
  29. A. K. Mishra, S. Bose, T. Kuila, N. H. Kim, and J. H. Lee, “Silicate-based polymer-nanocomposite membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells”, *Prog. Polym. Sci.*, **37**, 842 (2012).
  30. D. W. Kang and Y. N. Yin, “Preparation and Properties of Polyorganosiloxane Modified Polyurethane Dispersion”, *Appl. Chem. Eng.*, **21**, 46 (2010).