



## Allyl 3-(trimethoxy silyl)propyl ether를 이용한 수성 폴리우레탄 아크릴레이트 실란의 합성 및 물성 연구

박근별<sup>#\*</sup> · 천정미<sup>#</sup> · 정부영 · 정일두<sup>\*</sup> · 최민지 · 임경은 · 천제환<sup>†</sup> 

한국신발피혁연구원, \*부산대학교 고분자공학과

(2017년 5월 11일 접수, 2017년 9월 22일 수정, 2017년 11월 17일 채택)

## Synthesis and Property of Waterborne Polyurethane Acrylate Using Allyl 3-(trimethoxy silyl)propyl ether

Kuenbyeol Park<sup>#\*</sup>, Jung Mi Cheon<sup>#</sup>, Boo Young Jeong, Ildoo Chung<sup>\*</sup>, Min Ji Choi,  
Gyeong Eun Lim, and Jae Hwan Chun<sup>†</sup> 

Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 47154, Korea

<sup>\*</sup>Department for Polymer Science & Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

(Received May 11, 2017; Revised September 22, 2017; Accepted November 17, 2017)

**초록:** 수성접착제의 접착특성을 향상시키기 위하여 allyl 3-(trimethoxy silyl)propyl ether(ATSE)를 합성하고 이를 waterborne polyurethane acrylate에 적용하여 접착제를 제조하였다. FTIR과 <sup>1</sup>H NMR을 사용하여 ATSE의 합성을 확인하였다. 또한 FTIR을 통해 수성 폴리우레탄 아크릴레이트 실란(WPAS)의 합성을 확인하였고 DSC와 TGA를 사용하여 WPAS의 열적특성을 확인하였다. DSC와 TGA 분석을 통하여 ATSE의 함량이 증가할수록 soft segment의 열용량이 감소하고, 열안정성이 향상되는 것을 확인하였다. 또한 ATSE 함량에 따른 접착특성을 평가한 결과, ATSE의 함량이 2.91 wt%일 때에 상태접착력 및 내수성이 가장 우수하였다.

**Abstract:** In order to improve adhesion properties and water resistance of waterborne polyurethane adhesives, allyl 3-(trimethoxy silyl)propyl ether (ATSE) was prepared. Waterborne polyurethane acrylate silanes (WPAS) was synthesized using ATSE. Their chemical structures were confirmed by FTIR and <sup>1</sup>H NMR, and their thermal properties were characterized by DSC and TGA. Analyses of DSC and TGA confirmed that heat capacity of soft segment decreased and thermal stability improved with increasing ATSE. Also, adhesion properties and water resistance were evaluated by UTM. In the adhesion properties and water resistance test, the maximum values were obtained by WPAS containing 2.91 wt% ATSE.

**Keywords:** waterborne polyurethane acrylate silane, allyl 3-(trimethoxy silyl)propyl ether, adhesion property, water resistance.

## 서 론

폴리우레탄은 강한 기계적 특성과 접착력으로 다양한 산업에서 많이 사용되고 있다. 폴리우레탄 접착제는 용제형 폴리우레탄 접착제와 수성 폴리우레탄 접착제로 나뉘는데, 우수한 기계적 물성과 접착특성 때문에 용제형 폴리우레탄 접착제가 많이 사용되고 있다.<sup>1,2</sup> 하지만, 최근 환경규제에 따라 휘발성 유기화합물(VOCs)의 사용이 제한됨으로써 수성 폴리우레탄 접착제에 관한 연구가 많이 진행되고 있다.<sup>3-9</sup> 수성폴리

우레탄은 물에 대한 분산성을 향상시키기 위해 폴리우레탄 주사슬에 이온기를 도입하는데 이러한 방법은 친수성적인 특성으로 인하여 물성이 떨어지고 특히 내수성이 현저히 떨어진다. 이를 개선하기 위해 수성 폴리우레탄의 가교밀도를 높이는 방법 및 아크릴 단량체를 도입하는 연구가 있었다.<sup>10-13</sup> 또한 내수성, 열적특성을 개선하기 위해 무기화합물을 수성폴리우레탄에 도입한 연구들이 진행되었는데 nano silica particle을 사용한 연구와<sup>12-16</sup> 실란에 아민기를 도입하여 폴리우레탄 주사슬에 직접 무기화합물을 도입하는 연구들이 진행되었다.<sup>17-20</sup>

본 연구에서는 수성 폴리우레탄 접착제의 내수성과 접착특성을 개선하기 위하여 실란에 비닐기를 도입한 새로운 화합물을 합성하였고 이를 수성 폴리우레탄 아크릴레이트에 도입하여 제조하였다. 또한 제조된 수성 폴리우레탄 아크릴레이

<sup>#</sup>Equally contributing authors to this work.

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.

jhchun@kiflt.re.kr, ORCID<sup>®</sup>0000-0002-7375-0932

©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

트 실란 접착제의 화학적 구조, 열적특성, 내수성 및 접착특성을 고찰하였다.

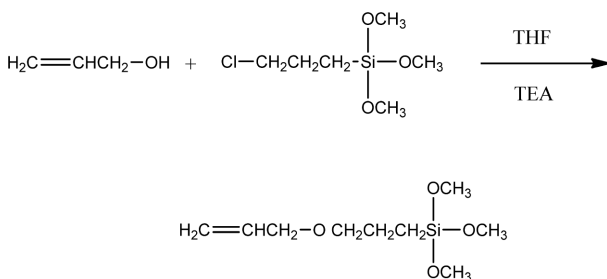
### 실 험

**시약.** 폴리올은 B-20(DT-2040, 대원 폴리머)을 사용 전 70 °C에서 진공상태에서 감압하여 잔여 수분을 제거하여 사용하였으며, 이소시아네이트로는 4,4-methylene dicyclohexyl diisocyanate(H<sub>12</sub>MDI, Sigma Aldrich)를 정제 없이 그대로 사용하였다. 아크릴 단량체로는 2-hydroxyethyl methacrylate(2-HEMA, Sigma Aldrich), methyl acrylate(Samchun Chemicals), acrylonitrile(Dusan Chemical), methyl methacrylate(Samchun Chemicals), 촉매로는 dibutyltin dilaurate(DBTDL, Sigma Aldrich), 아이노머로는 2,2-bis(hydroxymethyl)propionic acid(DMPA, Sigma Aldrich)를 사용하였고 중화제로는 triethylamine(TEA, Junsei Chemical)를 정제과정 없이 사용하였다.

Allyl 3-(trimethoxy silyl)propyl ether 제조에서는 chloropropyl triethoxyvinylsilane(Alfa Aesar), allyl alcohol(Acros Organics)를 구매하여 사용하였다.

**Allyl 3-(trimethoxy silyl)propyl ether(ATSE) 합성.** 교반기, 질소 주입구가 장착된 500 mL 4구 반응기에 allyl alcohol, triethylamine, tetrahydrofuran을 투입후 상온에서 1시간 동안 교반하였다. 아르곤 가스로 교체 후 60 °C에서 chloropropyl triethoxyvinylsilane을 적하하였다. 적하 완료 후 6시간 동안 교반상태를 유지하고 상온에서 한 시간 동안 교반하였다. 용제를 제거하고 25 °C 진공오븐에서 건조 후 정제를 실시하였다. 정제과정은 얻어진 시료에 *n*-hexane을 첨가하고 음파처리 과정을 거친 후 여과지에 여과하였으며 증발기를 통해 잔여 *n*-hexane을 제거하였고 총 2회 반복 진행하였다. 반응과정을 Scheme 1에 나타내었다.

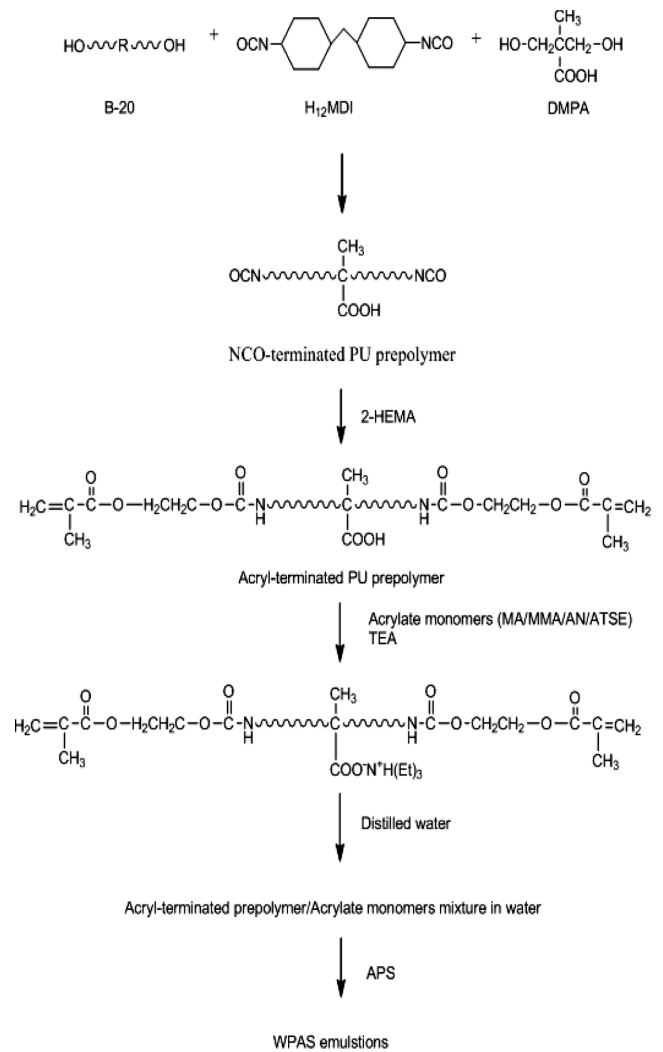
**Waterborne Polyurethane Acrylate Silane(WPAS) 합성.** 교반기, 냉각기, 질소 주입구가 장착된 500 mL 4구 반응기에 B-20과 DMPA를 투입하고 80 °C에서 1시간 동안 균일하게 교반하였다. 그 후 H<sub>12</sub>MDI를 적하하였고 한 시간 후, DBTDL를 첨가하고 약 5시간 동안 반응시켰다. 온도를 50 °C로 낮추고 2-HEMA를 적하한 뒤 15시간 동안 반응을 진행하였다.



Scheme 1. Synthesis of ATSE.

합성된 ATSE 및 acrylate 단량체를 적하하며 1시간 동안 교반하였다. 온도를 30 °C로 낮춘 후 TEA를 넣고 1시간 동안 중화반응을 진행하였고, 증류수를 투입하여 600 rpm에서 30 분간 교반하여 수분산시켰다. 그 후 온도를 60 °C까지 올린 후 개시제를 증류수에 녹여 3시간 동안 반응을 진행시킨 후 반응을 종료하였다. WPAS의 반응공정은 Scheme 2에 나타내었고 조성은 Table 1에 나타내었다.

**분석.** 구조 분석은 Fourier transform infrared spectrometer (FTIR series 430, Jasco)를 사용하였다. 파장범위 4000~400 cm<sup>-1</sup>에서 주사횟수 32, 해상도는 4 cm<sup>-1</sup>로 spectrum을 분석하였다. 또한 <sup>1</sup>H NMR spectrum 500 MHz Agilent NMR system을 이용하여 측정하였으며 용매로 dimethyl sulfoxide를 사용하였고, 45 °C의 펄스 폭(pulse width), 1.704 sec의 지속시간(acquisition time)과 1.0 sec의 펄스지연시간(relaxation

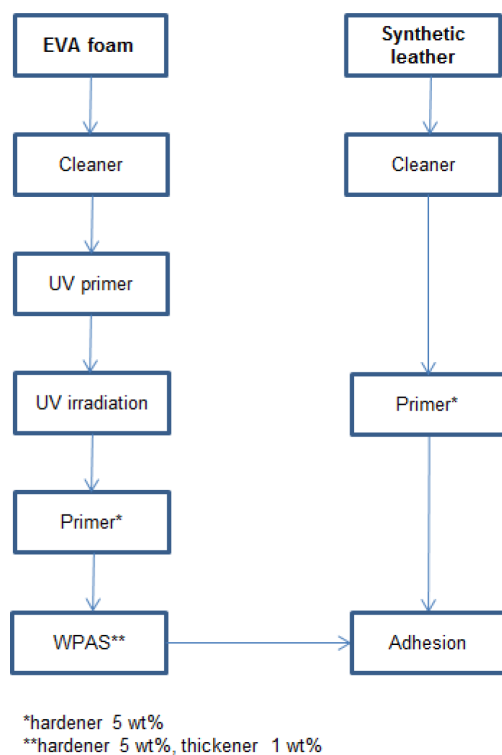


Scheme 2. Synthesis of waterborne polyurethane acrylate silane.

**Table 1. Compositions of WPAS with Different ATSE Contents**

Sample	Composition of raw materials					Acrylic monomer (MA/MMA/AN) (g)	ATSE (wt%)	Solid content (wt%)
	B-20	H <sub>12</sub> MDI	DMPA	HEMA	TEA			
WPAS/S0	0.476	1.200	0.324	0.400	0.324	20	0	40
WPAS/S1	0.476	1.200	0.324	0.400	0.324	20	0.99	40
WPAS/S2	0.476	1.200	0.324	0.400	0.324	20	1.96	40
WPAS/S3	0.476	1.200	0.324	0.400	0.324	20	2.91	40
WPAS/S4	0.476	1.200	0.324	0.400	0.324	20	3.84	40

\*The weight ratio of PU to acrylate monomers is 8:2.



**Scheme 3.** Schematic diagram of the adhesion process.

delay time)의 조건으로 측정하였다.

합성된 WPAS의 열적 성질은 differential scanning calorimeter(DSC, Dupont instrument Model-910)를 이용하여 분석하였다. 시료 10 mg을 알루미늄 팬에 넣고 -90 °C에서 120 °C에 걸쳐 1st run을 측정하고 난 뒤 급냉시킨 후 -90 °C에서 120 °C에 걸쳐 2nd run을 측정하였고 승온 속도를 10 °C/min로 측정하였다.

합성된 WPAS의 thermogravimetric analysis(TGA, TA instrument, Q-5000)를 이용하여 분석하였다. 시료 10 mg을 알루미늄 팬에 넣고 상온에서 600 °C에 걸쳐 10 °C/min로 질소 존재 하에서 승온시키며 decomposition temperature( $T_d$ )를

측정하였다.

젤 분율 측정을 위한 시편은 Teflon® disc에 casting하여 상온에서 48시간 건조시킨 후 감압 건조기에서 24시간 건조하여 제조하였으며 제조된 시편은 톨루엔 용액에 48시간 침지시킨 후 건조하여 침지 전 시편의 무게와 침지 후 건조된 시편의 무게를 측정하여 젤 분율을 계산하였다.

표면분석을 위해 energy dispersive spectroscopy(EDS, Oxford, X-MAX<sup>M</sup>)를 사용하였다.

접촉각 분석은 WPAS 에멀전을 EVA 폼에 고르게 도포하여 건조한 후 접촉각 및 표면장력측정기(surface electro optics, Phoenix 300)를 이용하여 접촉각을 측정하였다.

접착강도를 측정하기 위해 universal testing machine(UTM, LT2100C)을 사용하였고, 이때 시편은 EVA 폼과 synthetic leather를 2×10 cm로 절단하여 평가하였고 접착공정은 Scheme 3에 나타내었다.

접착된 시편은 접착완료 후 30분 뒤에 초기접착력을 측정하고 24시간 뒤에 상태접착력을 측정하였다. 내수성은 접착된 시편을 24시간 방치 후 48시간 동안 침지한 다음 접착력을 측정하였다.

## 결과 및 토론

**구조 분석.** ATSE의 합성여부를 확인하기 위해서 FTIR과 <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 600 MHz, ppm)의 결과를 Figures 1~2에 나타내었다. FTIR 분석에서 2945 cm<sup>-1</sup>에서는 CH-, 1094, 1190, 1511 cm<sup>-1</sup> 그리고 913 cm<sup>-1</sup>에서는 각각 Si-OCH<sub>3</sub>, C-O-C, C=C, Si-O 결합을 확인하였다. <sup>1</sup>H NMR 분석에서 5.05 ppm에서는 a(CH<sub>2</sub>=CH-), 5~6 ppm에서는 b(CH<sub>2</sub>=CH)를 확인하였고, 4.28, 3.2, 1.77, 1.0 ppm 그리고 3.5 ppm에서는 각각 c(CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>-), d(-O-CH<sub>2</sub>), e(-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), f(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), g(OCH<sub>3</sub>)를 확인하였다.<sup>22</sup>

**WPAS 분석.** WPAS의 합성단계별 FTIR 스펙트럼을 Figure 3에 나타내었다. 1732, 3300~3500 cm<sup>-1</sup>에서 우레탄의 carbonyl 기(C=O), 우레탄의 아미드기를 각각 확인할 수 있었다. Figure

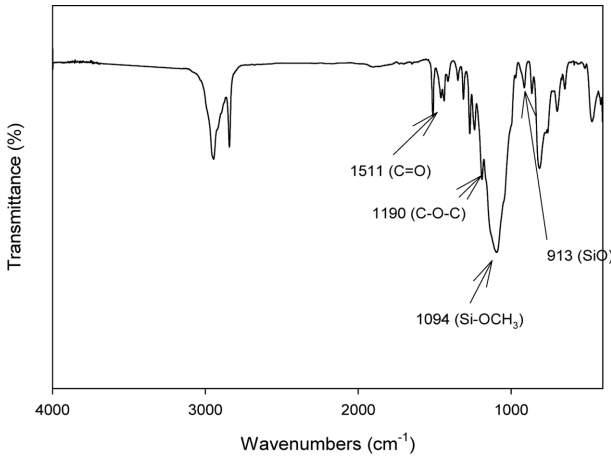


Figure 1. FTIR spectrum of allyl 3-(trimethoxy silyl)propyl ether.

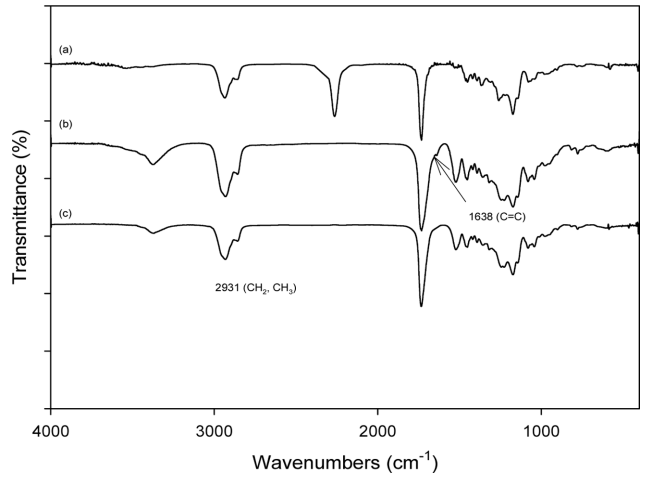


Figure 3. (a) NCO-terminated polyurethane prepolymer; (b) acryl-terminated polyurethane prepolymer; (c) waterborne polyurethane acrylate silane.

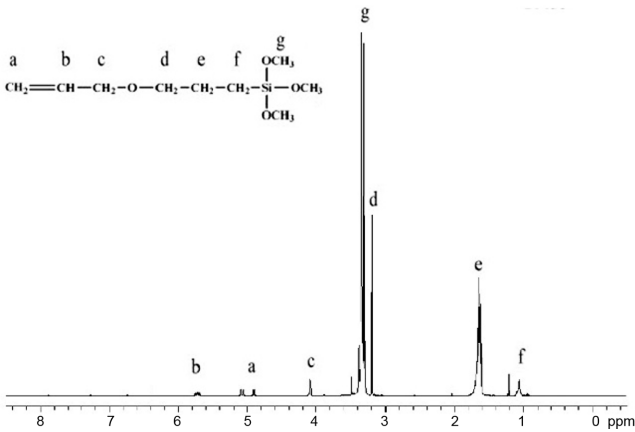


Figure 2. <sup>1</sup>H NMR spectrum of allyl 3-(trimethoxy silyl)propyl ether.

3(a)를 보면 B-20과 H<sub>12</sub>MDI를 반응시켜 제조한 프리폴리머에서는 2270 cm<sup>-1</sup>에서 -NCO 피크가 뚜렷하게 확인되었으며, 2-HEMA를 반응시켜 말단에 아크릴기를 capping한 상태인 Figure 3(b)를 보면 1638 cm<sup>-1</sup> 범위에서 C=C 피크가 확인되었고 2270 cm<sup>-1</sup> 범위의 피크가 완전히 사라진 것으로 미반응 NCO기 없이 반응이 잘 진행된 것을 확인할 수 있었다. Figure 3(c)에서는 수분산 후 개시제를 넣었을 때 1638 cm<sup>-1</sup> 범위의 피크가 사라진 것으로 보아 폴리우레탄 주사슬 말단의 아크릴기와 아크릴 단량체의 반응이 잘 진행된 것을 확인할 수 있었다.

**열적 특성.** 합성된 WPAS의 열적 특성을 Figure 4에 나타내었다. WPAS의 유리전이온도(*T<sub>g</sub>*)는 -50 °C 부근에서 관찰되었다. ATSE가 첨가되지 않은 WPAS/S0은 결정화온도(*T<sub>c</sub>*)의 발열 피크의 면적이 다른 시료에 비해 넓으며 ATSE가 첨가되었을 때에는 soft segment의 melting peak가 WPAS/S0의

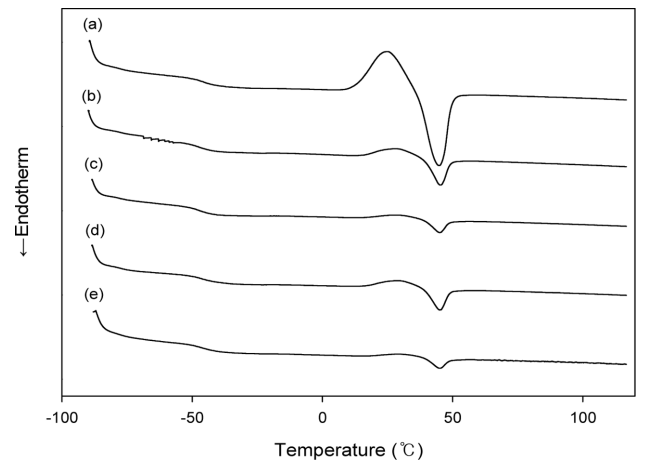


Figure 4. DSC thermograms of (a) WPAS/S0; (b) WPAS/S1; (c) WPAS/S2; (d) WPAS/S3; (e) WPAS/S4.

melting peak보다 크게 감소한 것을 확인하였다. 이는 ATSE의 함량이 증가할수록 실란기의 Si-O-Si 가교도가 증가하여 soft segment의 결정화를 방해했기 때문이다.<sup>23</sup>

Figure 5에 TGA분석 결과를 나타내었다. Figure 5를 보면 ATSE가 첨가된 WPAS는 ATSE를 함유하지 않은 WPAS/S0보다 더 높은 분해온도를 가지며 ATSE의 함량이 증가할수록 최대분해온도(*T<sub>d,max</sub>*)가 증가하였다. 이는 ATSE가 Si-O-Si의 가교도를 증가시키고 열안정성 개선에 기여함을 알 수 있다.<sup>15</sup>

젤 분율 ATSE의 함량에 따른 젤 분율을 Figure 6에 나타내었다. ATSE를 함유하지 않은 WPAS/S0의 경우 84.49%로 측정되었고, WPAS/S4는 88.35%로 측정되었다. ATSE의 함량이 증가할수록 WPAS의 가교밀도가 증가하여 젤 분율이 증가된 것을 확인할 수 있었다.

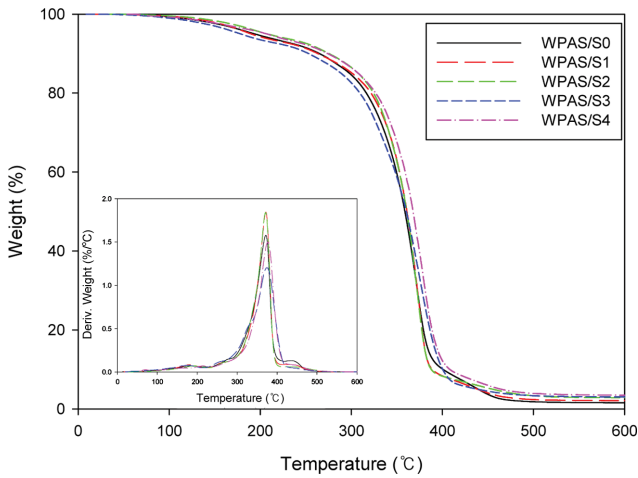


Figure 5. TGA curves and DTG of WPAS containing various ratio of ATSE.

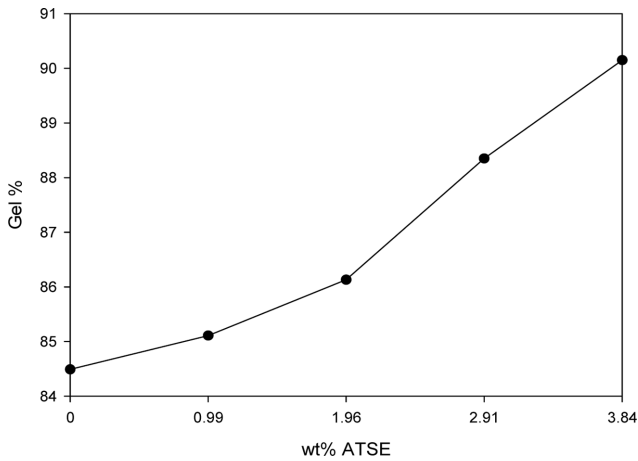


Figure 6. Gel contents of WPAS containing various ratio of ATSE.

**접촉각.** ATSE의 함량에 따른 WPAS 필름의 접촉각을 Figure 8에 나타내었다. ATSE의 함량이 증가할수록 WPAS 필름의 접촉각이 61.9°에서 92.7°로 증가하였는데 이는 Si-O-Si 가교도가 증가하고 비극성인자가 표면으로 이행되어 표면의 소수성이 증가하기 때문이다. 이러한 현상은 친수성 segment인 우레탄 그룹이 소수성을 가지는 실란과 같은 소수성 segment는 표면으로 밀어내기 때문이다.<sup>15,18,24</sup> 하지만, ATSE 함량이 3.84 wt%일 때는 접촉각이 85.8°로 감소하였다. 이는 실란기의 함량이 많아짐에 따라 Si-O-Si의 가교도가 증가하여 비극성인자의 표면으로의 이행이 제한되었기 때문으로 판단되고 이는 Figure 7의 EDS 결과와 일치한다.

**접착 특성.** ATSE의 함량에 따른 WPAS 접착체의 접착력을 Figure 9에 나타내었다. ATSE의 함량이 0.99~2.91 wt%까지 증가함에 따라 초기접착력은 큰 차이가 없었지만 상태접착력은 증가하였다. WPAS/S3의 경우는 WPAS/S0과 비교하였을

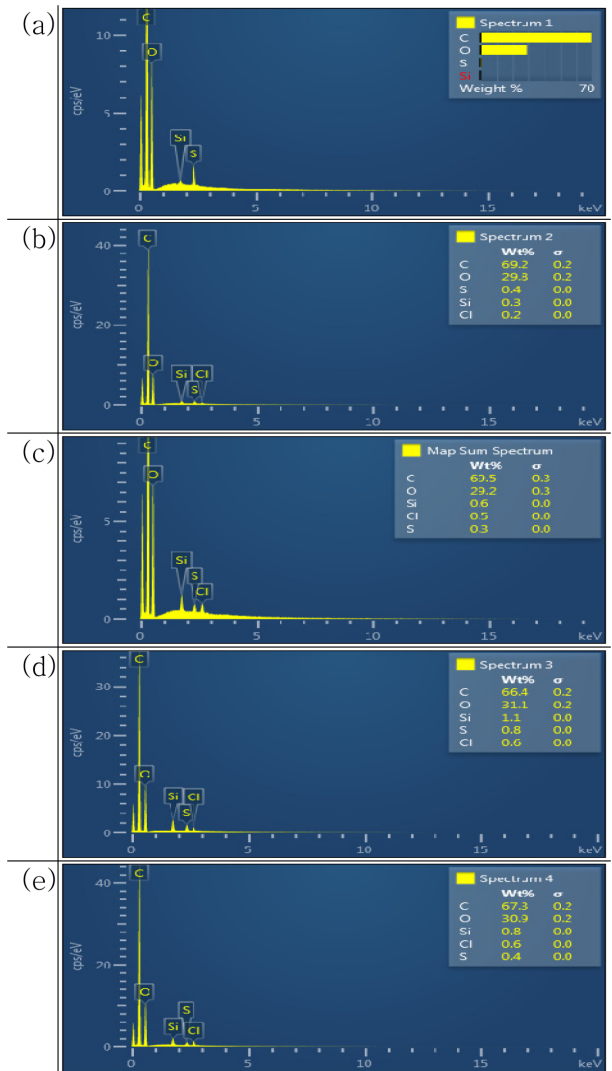


Figure 7. EDS spectra of (a) WPAS/S0; (b) WPAS/S1; (c) WPAS/S2; (d) WPAS/S3; (e) WPAS/S4.

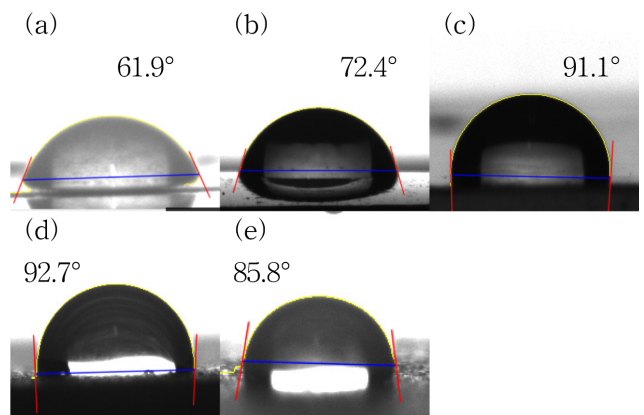
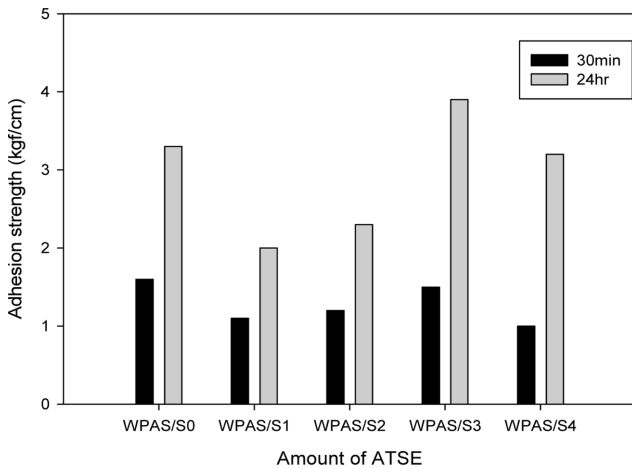
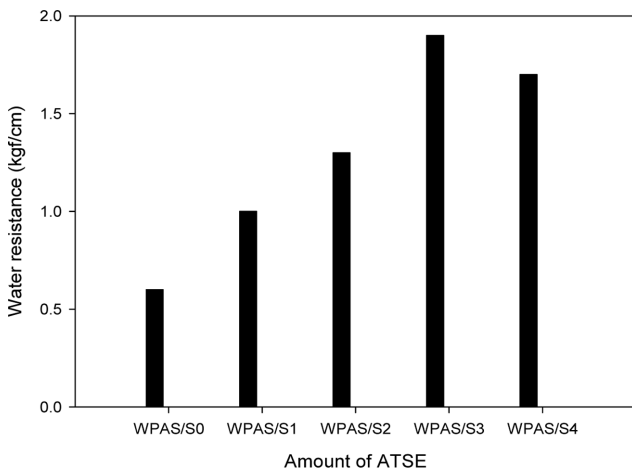


Figure 8. Water contact angle of (a) WPAS/S0 film; (b) WPAS/S1 film; (c) WPAS/S2 film; (d) WPAS/S3 film; (e) WPAS/S4 film.



**Figure 9.** Adhesion strength of WPAS adhesives containing various ratio of ATSE.



**Figure 10.** Water resistance of WPAS adhesives containing various ratio of ATSE.

때 상태접착력이 18% 증가된 것을 확인할 수 있었다. 이는 ATSE를 첨가하면 소수성 부분이 증가하여 상태 접착력의 감소에 영향을 주지만 ATSE의 함량이 증가할수록 Si-O-Si 가교도의 증가로 인해 응집력이 증가하여 접착력 증대에 기여했을 것으로 판단된다.<sup>19</sup> 그러나 ATSE의 함량이 3.84 wt%일 때는 너무 높은 가교도로 인해 접착력이 감소하였다.

ATSE의 함량에 따른 WPAS 접착제의 내수성을 평가하기 위해 내수접착력을 측정하여 Figure 10에 나타내었다. ATSE의 함량이 2.91 wt%까지 증가할수록 내수접착력이 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이는 ATSE의 함량이 증가할수록 Si-O-Si의 가교도 및 소수성 증가가 내수성 향상에 기여하는 것으로 판단되고,<sup>15,18,20</sup> ATSE의 함량이 3.84 wt%부터는 내수접착력이 감소하였는데 이는 접촉각 분석의 결과와 같이 친수성 segment의 표면으로의 이행이 제한되기 때문으로 판단된다.

## 결론

본 연구에서는 축합반응을 통해 allyl 3-(trimethoxy silyl) propyl ether(ATSE)를 합성한 후, 이를 이용하여 수성 폴리우레탄 아크릴레이트 실란(WPAS)을 합성하였다.

FTIR과 <sup>1</sup>H NMR 분석을 통해 ATSE와 WPAS의 합성을 확인하였다. DSC 분석에서는 ATSE가 첨가되었을 때 soft segment의  $T_g$ 가 감소하고 용융온도( $T_m$ )의 열용량이 감소하는 것을 확인하였다. TGA 분석에서는 ATSE의 함량이 증가할수록  $T_{d,max}$ 가 증가하여 열안정성이 향상된 것을 알 수 있었다. 접착평가에서는 ATSE의 함량이 2.91 wt%일 때 가장 접착력이 우수하였고, 내수성에서는 ATSE의 함량이 2.91 wt%까지 접착력이 증가함을 확인하였다.

**감사의 글:** 본 논문은 산업통상자원부의 산업융합원천기술개발사업(과제번호: 10047652)의 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

1. F. Aran-Ais, A. M. Torro-Palau, A. C. Orgiles-Barcelo, and J. M. Martin-Martinez, *Adhes. Sci. Technol.*, **14**, 1557 (2000).
2. K. Nakamae, T. Nishino, S. Asaoka, and Sudaryanto, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **19**, 345 (1999).
3. D. Dieterich, *Prog. Org. Coat.*, **9**, 281 (1981).
4. F. Najafi, F. Manouchehri, and M. Shaabanzadeh, *J. Chem. Health Risks*, **1**, 23 (2011).
5. M. Barikani, M. V. Ebrahimi, and S. M. Seyed Mohaghegh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **104**, 3931 (2007).
6. S. Turri, M. Levi, and T. Trombetta, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 136 (2004).
7. Y. S. Ding, R. A. Register, C. Z. Yang, and S. L. Cooper, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 1204 (1989).
8. Y. S. Kwak, E. Y. Kim, B. H. Yoo, and H. D. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 1743 (2004).
9. M. A. Pérez-Limiñana, F. Arán-Aisa, A. M. Torro-Palau, A. C. Orgilés-Barceló, and J. M. Martín-Martínez, *Int. J. Adhes.*, **25**, 507 (2005).
10. N. Hisayuki, O. Hirota, K. Toshihiro, and M. Suguru, *Prog. Org. Coat.*, **97**, 269 (2016).
11. X. Xiao and Y. Wang, *Colloids Surf. A*, **348**, 151 (2009).
12. M. Hirose, F. Kadowaki, and J. Zhou, *Prog. Org. Coat.*, **31**, 157 (1997).
13. M. S. Shin, Y. H. Lee, M. M. Rahman, and H. D. Kim, *Polymer*, **54**, 4873 (2013).
14. C. H. Yang, F. J. Liu, Y.-P. Liu, and W. T. Liao, *J. Colloid Interf. Sci.*, **302**, 123 (2006).
15. Y. Han, Z. Chen, W. Dong, and Z. Xin, *High Perform. Polym.*, **27**, 824 (2015).

16. J. M. Yeh, C. T. Yao, C. F. Hsieh, H. C. Yang, and C. P. Wu, *Eur. Polym. J.*, **44**, 2777 (2008).
17. H. T. Jeon, M. K. Jang, B. K. Kim, and K. H. Kim, *Colloids Surf. A*, **302**, 559 (2007).
18. L. Zhain, Y. Wang, F. Peng, Z. Xiong, R. Liu, J. Yuan, and Y. Lan, *Mater. Lett.*, **89**, 81 (2012).
19. X. Lai, Y. Shen, and L. Wang, *J. Polym Res.*, **18**, 2425 (2011).
20. S. Zhang, Z. M. Chen, M. Guo, H. Bai, and X. Liu, *Colloids Surf. A*, **468**, 1 (2015).
21. L. Zhai, R. Liu, F. Peng, Y. Zhang, K. Zhong, J. Yuan, and Y. Lan, *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1715 (2013).
22. A. R. Taat, H. Akbari, and H. J. Naghash, *Progr. Org. Coat.*, **84**, 89 (2015).
23. V. B. Jose, S. B. Maria, V. Patricia, T. M. Rosa, and M. M. Jose Miguel, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **27**, 469 (2007).
24. C. J. Chen, H. T. Lu, W. Y. Tseng, I. H. Tseng, S. L. Huang, and M. H. Tsai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **122**, 648 (2011).