

## PH4) 실리콘 변성 수분산성 폴리우레탄 합성

김정두\*, 유수용, 곽삼탁, 이민규  
부경대학교 응용화학공학부

### 1. 서 론

폴리우레탄은 엘라스토머처럼 유연한 특성을 지니고 있는 soft segment와 유리처럼 딱딱한 특성을 지니고 있는 hard segment가 공존하고 있는 불균일한 구조가 가능하며, 이들이 공존하는 경우 비상용성으로 인하여 미세 상분리 현상을 띠게 된다.(Park 등, 1993) 폴리우레탄은 이러한 특성으로 인하여 강인성, 내마모성과 유연성, 가공성 등의 뛰어난 물성을 가질 뿐만 아니라 hard segment와 soft segment의 함량과 구조에 따라 다양한 물성을 나타낼 수 있어 그 사용범위가 점차 증가하는 추세에 있다.(Kang 등, 2001) 현재 제조되는 폴리우레탄은 대부분 유기용제로부터 얻어지며 유기용제의 사용은 휘발성 유기화합물(Volatile organic compounds, VOCs)로 인한 작업 시 유해성과 작업자의 안정성 등에 문제가 될 뿐 아니라 환경 오염의 주원인이 되고 있다. 따라서 최근에는 유기용매의 사용이 제한되어 지고 물을 용매로 사용하는 수계 수지가 널리 응용되고 있으며, 또한 물을 이용한 수분산성 폴리우레탄의 제조 및 응용에 대한 관심이 증가하고 있다. 그러나 이와 같은 폴리우레탄은 화학적 가교구조를 형성하지 않았을 경우에는 내열성, 접착성, 내수성, 내용매성, 표면 친수성 및 강도 등의 성질이 현저히 저하되는 단점이 있어 이런 단점을 개선하고자 다른 고분자 수지와 블렌드하여 사용하거나, 불소 또는 실리콘 등의 물질을 함유한 변성 폴리우레탄을 제조하는 연구가 진행되고 있다. 또한 이를 개선하는 동시에 폴리우레탄에 기능성을 부여하는 고기능 폴리우레탄에 대한 연구도 지속되어 지고 있다.(Tang 등, 1997) Polydimethylsiloxane(PDMS)은  $T_g$ 가 낮고, 저표면에너지를 가지고 있으며, 내수성이 좋고, 생체적합성, 열안정성, UV 및 오존에 대한 산화 안정성 및 내용제성이 우수한 특성을 지니고 있어 폴리우레탄을 변성시키는 재료로 많이 이용되고 있다.(Stanciu 등, 1997)

따라서 본 연구에서는  $\alpha, \omega$ -hydroxyhexyl terminated polydimethylsiloxane(PDMS)을 이용하여 수분산성 실리콘 변성 폴리우레탄(SMPUD)을 제조하였으며, 이들의 열적 특성과 기계적 특성을 조사하였다.

### 2. 재료 및 실험 방법

#### 2.1. 시 약

SMPUD을 합성하기 위해 사용된 시약은 Table 1에 나타내었다. PEGA는 수분제거를 위해 진공 건조 후 사용하였으며 나머지 시약들은 정제 없이 그냥 사용하였다.

#### 2.2. 합 성

실리콘 변성 수분산성 폴리우레탄(SMPUD)을 합성하기 위해서 교반기, 환류 냉각기, 질

소 유입구, dropping funnel이 장착된 2000 mL 4구 플라스크를 사용하였다.

SMPUD는 일정량의 PDMS과 PEGA를 칭량하여 4구 플라스크에 투입한 다음 진공으로 수분을 완전히 제거한 후 질소 분위기 하에서 HDI, IPDI, 아세톤과 촉매인 DBTDL을 투입한 후 아세톤이 70°C 까지 승온시켜 약 3시간 동안 반응시키고 다시 온도를 낮추어 DMPA를 투입하여 아세톤의 70°C에서 4시간 동안 반응시켰다. 반응기의 온도를 50°C로 내린 후 계산된 양의 TEA를 첨가하여 30분 동안 중화반응을 시켜 이온화된 프리폴리머를 얻었다. 이것을 300 rpm으로 교반하면서 DDI water를 일정한 속도로 투입하여 수분산성 NCO 말단 프리폴리머를 얻었고 계산된 양의 EDA를 잔여 물에 녹여 반응기에 투입하고 3시간 동안 반응시켜 최종 색연장된 SMPUD을 합성하였다. PDMS의 함량에 따라 3(SMPUD-1), 6(SMPUD-2), 10(SMPUD-3), 20(SMPUD-4) 및 30% (SMPUD-5)로 제조하였다

Table 1. Characteristics of Materials

Materials	Chemical Composition	Supplies
PEGA	Poly(ethylene glycol)adipate (Mw=2000)	Aldrich, USA
HDI	Hexamethylene diisocyanate	Tokyokasei Co., Japen
IPDI	Isophorone diisocyanate	Tokyokasei Co., Japen
DMPA	Dimethylol propionic acid	LOJIT Co
TEA	Triethylamine	Samchun Chemical Co.
PDMS	$\alpha,\omega$ -hydroxyhexyl terminated polydimethylsiloxane(Mw=1800)	Dow Corning, USA
DBTDL	Di-n-butyltin(IV) dilaurate	LOJIT Co

### 3. 결과 및 고찰

합성한 SMPUD의 구조를 FT-IR을 사용하여 정성 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)에서 보면 PDMS의 경우에는 1024~1100  $\text{cm}^{-1}$ 에서 Si-O-Si 결합에 기인한 흡수 피크, 1260  $\text{cm}^{-1}$ 에서 Si-CH<sub>3</sub>에 기인한 흡수 피크, 3460  $\text{cm}^{-1}$ 에서 OH기에 기인한 흡수 피크가 각각 나타났으며, 수분산성 폴리우레탄(WPUD)인 Fig. 1(b)는 1730  $\text{cm}^{-1}$ 에서 우레탄 결합의 carbonyl 기, 3360  $\text{cm}^{-1}$ 의 NH기 흡수 피크가 나타났다. PDMS로 합성한 SMPUD의 FT-IR 결과(Fig. 1(c))를 보면 1021~1122  $\text{cm}^{-1}$ 에서 Si-O 결합, 1730  $\text{cm}^{-1}$ 에서 우레탄 결합의 carbonyl 기, 3360  $\text{cm}^{-1}$ 에서 NH기에 기인한 흡수 피크가 각각 나타나고 있어 SMPUD를 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 PDMS의 함량을 3, 6, 10, 20 및 30wt%로 변화시키면서 합성한 SMPUD의 입자 크기를 나타낸 것이고, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 PDMS의 함량을 0%에서 30%로 증가시키에 따라 SMPUD의 입자크기는 95 nm에서 410 nm까지 증가하는 것으로 나타났다.

Fig. 3은 SMPUD-0, 3 및 5를 질소 분위기하에서 10°C/min의 승온 속도로 측정된

Thermogravimetric analysis(TGA)와 differential thermogravimetry (DTG) 결과를 나타내었다. 먼저 Fig. 3 WPUD의 (a) TGA curve를 보면 220.6과 362°C에서 분해가 일어나고 있고, DTG curve에서는 348°C와 412°C에서 피크가 나타나고 있음을 확인하였다. Fig. 3 (b)는 PDMS의 함량이 30%인 SMPUD-5의 TGA와 DTG curve를 나타낸 것으로 첫 번째 분해 온도와 두 번째 분해온도가 245, 362.5°C로 나타나고 있으며, 그리고 444°C에서 세 번째

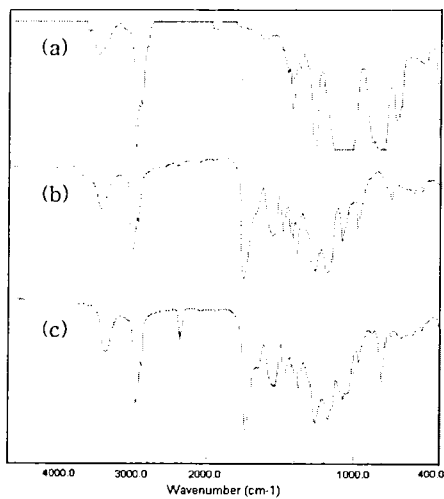


Fig. 1. FT-IR spectra of (a) PDMS, (b) WPUD and (c) SMPUD-3

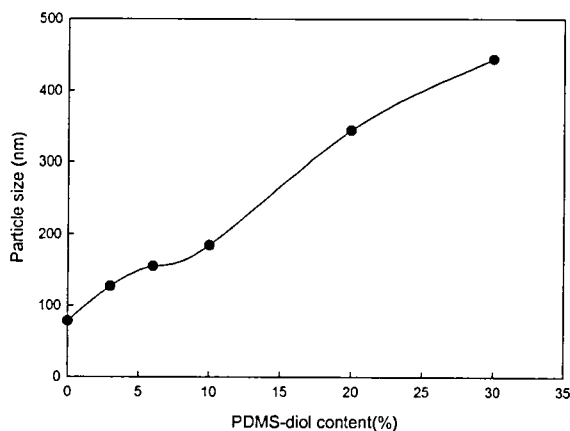
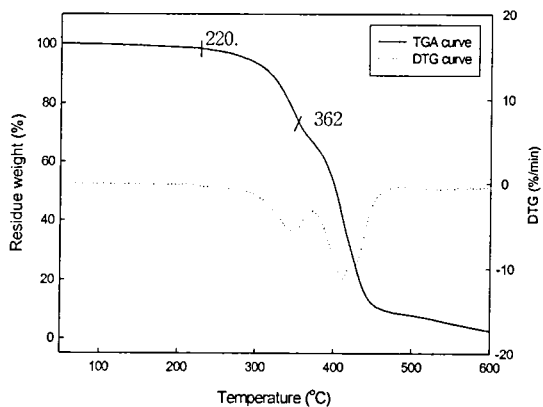
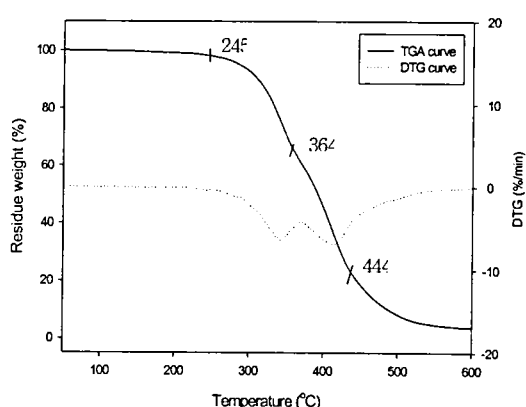


Fig. 2. Particle size of SMPUD as a function of PDMS content.



(a) WPUD



(b) SMPUD-5

Fig. 3. TGA, DTG curves of (a) SMPUD-0(WPUD) and (c) SMPUD-5

재 단계가 약하게 나타나고 있다. 이는 DTG curve의 470~495°C에서 강한 shoulder가 관찰됨으로써 확인할 수 있다. 이는 silicon segment의 분해가 일어나고 있는 것으로 사료된다. 그리고 SMPUD-0의 경우 442°C에서 완전히 분해되는 것을 볼 수 있으며, 이에 반해 SMPUD-5는 442°C에서 약 22%의 잔유물이 남아 있었다. 이 결과로부터 본 연구에서는 수분산성 실리콘 변성 폴리우레탄의 합성 시 사용한 PDMS에 의해 열적안정성이 높아졌음을 알 수 있었다.

### 참 고 문 헌

- Park, S. D., I. K. Kang, Y. M. Lee and Y. K. Sung, 1993, Synthesis and physical properties of biocompatible and biodegradable polyetherurethaneurea, *Polymer(Korea)*, 17(5), 580-587.
- Kang, S. G., J. S. Jang, C. J. Park and H. I. Ryu, A study on the effect of chain extenders on the properties of TDI-based Aqueous polyurethane adhesives, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 12(8), 902-907, 2001.
- Tang, Y. W., J. P. Sanerre, R. S. Labow and D. G. Taylor, Use of surface-modifying macromolecules to enhance the biostability of segmented polyurethanes, *J. Biomedical Materials Research*, 35, 371-381, 1997.
- Stanciu, A., V. Bulacovschi, V. Condratov, C. Fadei, A. Stoleriu and S. Balint, Thermal stability and the tensile properties of some segmented poly(ester-siloxane)urethanes, *Polymer Degradation and Stability*, 64, 259-265, 1999.