

선형과 가교형 수분산 폴리우레탄 엘라스토머의 합성 및 물성

김 현 민[†] · 최 성 로 · 이 수 민

한남대학교 화학과

(2001년 12월 5일 접수, 2002년 1월 30일 수정, 2002년 2월 22일 채택)

Synthesis and Properties of Linear and Crosslinkable Polyurethane Elastomers

Hyun Min Kim[†], Sung Ro Choi, Su Min Lee

Department of Chemistry, Hannam University, Korea

(Received December 5, 2001, Revised January 30, 2002, Accepted February 22)

요약: 선형 수분산 폴리우레탄과 가교형 수분산 폴리우레탄을 2,4-톨루엔다이이소시아네이트, 다이메틸올프로피오닉산 및 폴리옥시프로필렌글리콜 또는 폴리옥시프로필렌글리세린를 사용하여 합성하였다. 합성된 중합체의 구조는 ¹H-NMR 및 FT-IR을 이용하여 분광학적 방법으로 측정하였고, 열적 성질은 DSC 및 TGA로 기계적 특성은 Instron, 입자의 형태는 AFM등으로 조사하였다. 수분산 폴리우레탄의 합성에서 폴리올의 분자량이 증가할수록 에멀전의 입자 크기가 가교도가 증가할수록 에멀전의 입자 크기, 점도 및 유리전이온도가 증가하였다. 폴리옥시프로필렌글리콜에 폴리옥시프로필렌글리세린을 혼합하여 합성하는 가교형 수분산 폴리우레탄에서는 폴리옥시프로필렌글리세린의 함량이 15% 이상부터는 수분산이 이루어지지 않았다. 따라서 본 연구에서는 폴리옥시프로필렌글리세린의 함량을 5%, 8%, 13% 및 15%로 한정하여 합성하였다

ABSTRACT: Linear and crosslinked polyurethane dispersions were synthesized with 2,4-toluene diisocyanate, dimethylol propionic acid, polyoxypropylene glycol and polyoxypropylene glycerin. The structures of these polyurethanes were characterized by ¹H-NMR and FT-IR and the properties were measured with DSC, TGA, Instron and AFM etc. In case of linear polyurethane dispersion, the particle size, viscosity and glass transition temperature of polyurethanes increased with higher molecular weight of polyol and the degree of crosslinking. The crosslinked polyurethanes which contains more than 15% of polyoxypropyleneglycerin didn't form dispersion, when mixtures of polyoxypropyleneglycol and polyoxypropyleneglycerin were used as polyols. Thus, we synthesized crosslinked polyurethanes with 5%, 8%, 13% and 15% weight percents of polyoxypropylene glycerin as polyol mixtures.

Keywords: polyurethane dispersion, polyoxypropylene glycerin, crosslinking, particle size

I. 서 론

수분산 폴리우레탄은 물에 분산이 가능한 소금의 형성에 의한 폴리우레탄 아이오노머(ionomers)

로부터 바람직하게 이루어지고 있다.^{1,2} 물에 분산하는 방법으로는 아세톤 프로세스, 프리폴리머 혼합 프로세스, 멜트 분산 프로세스, 케치민/케타진 프로세스 및 고체 자기분산법 등으로 구분할 수 있다.^{3,4}

프리폴리머 혼합법은 이소시아네이트와 폴리올

[†] 대표저자(e-mail : last-m-c@hanmail.net)

을 반응 시키면서 이온 기능성 작용기를 주사슬에 부가하고 이온기를 중화하여 물에 분산시키는 것이며, 이온 전하에 따라 양이온노머(cationomer), 음이온노머(anionomer) 및 쌍극성아이오노머(zwitterionomer)로 구분된다.^{5,9} 이와 같은 이온기는 아이소시아네이트로 종결된 프리폴리머에 화학적으로 결합하게 되거나 프리폴리머의 사슬연장에 사용되는 사슬연장제를 통해 화학적으로 결합하게 된다. 주요 음이온 기는 $-COO^-$ 와 $-SO_3^-$ 이며, 이것은 잠재 이온기의 중화에 의해 형성된다.¹⁰⁻¹² 중화된 이온 기의 친수성으로 내부 분산점을 제공하여 외부 유화제의 사용 없이 폴리우레탄을 물에 분산케 하며 분산된 입자의 크기는 이온 기의 양에 의존하게 된다. 이온 기의 특징은 입자표면에 위치하여 전기적 이중층을 형성하는 것이다.⁴ 분산의 안정성은 이중층의 상호작용으로부터 야기되는 입자간의 전기적 반발력에 의하여 얻어진다.

아세톤 프로세스는 폴리우레탄 주사슬에 N-메틸 디에탄올아민 (N-methyl diethanol amine, NMDA) 등의 양이온기를 도입하여 자기유화시키는 방법의 하나로서 4차 암모늄기를 주사슬에 함유하는 고점도의 폴리우레탄을 아세톤 용액에서 합성한 후 물에 분산시키고 아세톤은 다시 증류하여 회수시킨다. 주사슬에 있는 이온기의 농도 조절이 용이하므로 입자의 크기를 적절히 조절할 수 있고 대부분의 폴리우레탄용 원료를 도입할 수 있으므로 다양한 물성을 가진 제품을 얻을 수 있으나 전체량의 70~100% 정도 사용된 아세톤을 증류에 의해 회수해야 하는 단점을 가지고 있다.

멜트 분산 프로세스는 양이온기가 주사슬에 도입된 저분자량의 폴리우레탄 용융체를 물에 분산시킨 후 포름알데하이드(formaldehyde)와의 축합반응에 의해 고분자량의 폴리우레탄 및 가교화 에멀전을 얻는 방법이다. 즉, 다이아이소시아네이트와 폴리올, NMDA로부터 합성된 프리폴리머의 이소시아네이트기와 우레아(urea)의 반응으로 bis-biurt 올리고머를 제조한다. 산이나 아실화제를 사용하여 4차 암모늄염을 주사슬에 갖는 양이온을 만든다. Bisurea의 말단기와 포름알데하이드를 반응시켜 메틸올(methylol) 기를 말단기에 도입시킨후 물을 첨

가하여 교반시키면 분자량 2000~4000 범위의 올리고머 에멀전을 얻는다. 이 에멀전의 pH를 낮추어 주면 말단 메틸올기 사이에 축합반응이 일어나 고분자의 에멀전을 얻을 수 있다. 이 방법은 아세톤법과 비교할 때 분자량 수천 정도의 올리고머를 분산시키기 때문에 아세톤과 같은 유기용제 없이도 분산이 가능하며 분자량 증가는 분산된 후 메틸올기의 축합반응에 의해서 이루어지므로 유기용제의 회수공정이 필요하지 않게 된다. 그러나 메틸올기가 축합되기 위해서는 낮은 pH가 필요하므로 카복실기를 아이오노머로 하는 음이온성 분산제는 사용하기 곤란하다.

본 연구에서는 현재 건축용 유성 도막방수제, 접착제 및 페인트등에 우수한 반응성 및 저렴한 단가로 인하여 가장 많이 사용하고있는 방향족 아이소시아네이트인 2,4-Toluene diisocyanate를 사용하여 DMPA와 polyoxypropylene glycol(diols)과 함께 프리폴리머 혼합법으로 선형 수분산 폴리우레탄 엘라스토머를 합성 하였으며, 또한 polyoxypropylene glycerin(triols)을 다이올에 첨가하여 가교화된 수분산 폴리우레탄 엘라스토머를 합성하여 폴리올의 분자량 변화와 트라이올의 함량 변화에 따른 입자분포도 및 입자형태와 열적 특성, 기계적 특성 등을 체계적으로 조사하고자 하였다.

본 연구는 기존의 우레탄 도막방수제, 접착제 및 페인트등의 유성 제품들을 환경공해가 발생하지 않는 수분산 제품으로 대체하여 제조하고자 하는 경우에 대한 기초 자료로 활용될 수 있을 것으로 기대한다.

II. 실험

1. 시약 및 재료

수분산 폴리우레탄 제조시 사용된 N-methyl pyrrolidone(NMP, 동양화학)은 나트륨과 탄산칼슘으로 건조시킨 후 진공 증류하였고, triethylamine (TEA, Junsei)과 ethylenediamine(EDA, Junsei)은 수소화칼슘(CaH_2)으로 건조 후 증류하여 사용하였다. dimethylol propionic acid(DMPA)는 80°C 진공 오븐에서 48시간 건조하여 수분을 제거하였고 dibuty-

Itindiraurate(DBTDL, 공업용)는 별도의 정제 없이 사용하였다. 폴리올류는 평균 분자량이 1,000~3,000의 한국폴리올(주)의 폴리에터형 polyoxypropylene glycol과 polyoxypropylene glycerine(공업용)을 진공 증류하여 사용하였고, 아이소시아네이트는 2,4-toluene diisocyanate(TDI-80, 동양화학, 공업용)를 그대로 사용하였다.

합성된 중합체의 구조확인에는 Nicolet instrument사의 Avatar 360 FT-IR, Varian 300MHz ¹H-NMR spectrometer등을 이용하였고, 폴리올 등의 수분 측정에는 Metrohm Ltd.의 701 KF Titrimo.으로 메탄올과 클로로포름의 혼합용매를 사용하여 측정하였다. 에멀전의 점도는 Brookfield Engineering사의 DV-II+을 이용하여 20℃, spindle 1 및 spindle 2로 60rpm과 100rpm 2종류로 측정하였다. 에멀전 입자의 분포도 및 크기는 Malvern instruments Ltd.의 Autosizer 4700을 25℃, Count rate(Kcps):64.4, Cell type: Unknown(-1), Detector Angle(deg):90.00 및 Wavelength(nm):511.0 조건하에서 실시하였고, 에멀전의 입자형태는 AFM(nanoscope IIIA)의 tapping mode를 이용하여 분석하였다.

중합체 및 혼합체의 열적거동과 안정성은 Mettler Co. 의 DSC (differential scanning calorimeter, DSC 30)와 TGA(thermogravimetric analyzer, TG 50)를 사용하여 질소를 주입 하면서 분당 10℃로 온도를 증가 시키면서 측정하였다. 기계적 특성 측정에는 챔버(chamber)가 부착되어있는 United calibration corporation의 Universal testing machine (UTM)을 사용하여 -10℃에서는 챔버 안으로 액체 질소를 주입하면서 50℃에서는 챔버 자체의 열을 이용하여 각각 측정하였다.

2. 선형 수분산 폴리우레탄 엘라스토머 PUDP 시리즈의 합성

PUDP 시리즈는 교반기, 질소도입관, 온도센서, 가열시스템 및 냉각시스템을 장치한 2000mL 3구 플라스크에 polyoxypropylene glycol 111.83g(0.112mol)과 2,4-toluene diisocyanate 66.81g(0.384mol)을 넣고 150rpm에서 30분 동안 교반한 후 DMPA 22.05g(0.164mol)을 NMP 50.72g(0.512mol)에 용해시킨

DMPA 용액을 천천히 첨가하여 30분 동안 반응시켰다. 60℃로 온도를 상승 시킨후 NMP 10.31g(0.104mol)에 DBTDL 0.19g(3.0×10^{-4} mol)을 용해시킨 용액을 첨가한 후 3시간 동안 반응시켰다. 50℃로 온도를 낮춘 후 NMP 22.36g(0.226mol)에 TEA 15.97g(0.158mol)을 용해시킨 용액을 200rpm 상태에서 천천히 첨가하여 1시간 동안 반응시켜 NCO 말단 프리폴리머를 얻었다. 이렇게 이온화된 NCO 말단 프리폴리머를 700rpm으로 교반하면서 분액깔대기로 물 368.53g을 일정한 속도로 반응기에 투입하고, 물의 투입이 끝나면 200rpm으로 교반속도를 조절하여 프리폴리머 수분산체를 얻었다. 여기에 물 45.21g에 EDA 8.22g(0.137mol)을 혼합한 용액을 천천히 첨가하여 50℃, 500rpm에서 1시간 동안 교반한 후 추가로 물 57.5g을 혼합하여 최종 사슬연장된 선형 수분산 폴리우레탄 엘라스토머를 제조하였다.

이 중합체의 수득율은 98%(760.4g)였다. 이상은 PP-1000(PUDP-1)을 사용하여 제조한 과정을 나열하였으며 PP-2000(PUDP-2)과 PP-3000(PUDP-3)의 제조방법은 PP-1000과 같고, 화학적 조성비만 다르다.

3. 가교형 수분산 폴리우레탄 엘라스토머 PUDG 시리즈의 합성

PUDG 시리즈는 polyoxypropylene glycol(diol) 212.46g(0.106mol)과 polyoxypropylene glycerin(triol) 11.20g(0.004mol) 및 2,4-toluene diisocyanate 66.81g(0.384mol)을 넣고 150rpm에서 30분 동안 교반한 후 DMPA 22.05g(0.164mol)을 NMP 50.72g(0.512mol)에 용해시킨 DMPA 용액을 천천히 첨가하여 30분 동안 반응시켰다. 60℃로 온도를 상승시킨 후 NMP 10.31g(0.067mol)에 DBTDL 0.19g(3.0×10^{-3} mol)을 용해시킨 용액을 첨가한 후 3시간 동안 반응시켰다. 50℃로 온도를 낮춘 후 NMP 22.36g(0.226mol)에 TEA 15.97g(0.158mol)을 용해시킨 용액을 200rpm 상태에서 천천히 첨가하여 1시간 동안 반응시켜 NCO 말단 프리폴리머를 얻었다. 이렇게 이온화된 NCO 말단 프리폴리머를 900rpm으로 교반하면서 분액깔대기로 물 558.75g을 일정

한 속도로 반응기에 투입하고, 물의 투입이 끝나면 200rpm으로 교반속도를 조절하여 프리폴리머 수분산체를 얻었다. 여기에 물 45.21g에 EDA 8.22g (0.137mol)을 혼합한 용액을 천천히 첨가하여 50°C, 500rpm에서 1시간 동안 교반한 후 추가로 물 137.27g을 혼합하여 최종 사슬연장된 가교형 수분산 폴리우레탄 엘라스토머를 제조하였다.

이 중합체의 수득율은 97%(1126.6g)였다. 이상은 PP-2000 (PUDP-2)에 GP-3000 5%(PUDG-4)를 첨가하여 제조한 과정을 나열하였으며 8%(PUDG-5), 10%(PUDG-6), 13%(PUDG-7) 및 15%(PUDG-8)를 첨가한 것의 제조방법은 PUDG-4와 같고, 화학적 조성비만 다르다.

III. 결과 및 고찰

1. 폴리우레탄 합성의 확인

PUDP 및 PUDG 시리즈의 수분산 폴리우레탄 엘라스토머는 모두 프리폴리머 혼합법으로 합성하였다. 이들 두 시리즈의 중합체들은 모두 이온작용기를 갖는 사슬연장제(DMPA)와 촉매를 사용하여 50°C에서 5시간 반응하여 프리폴리머를 합성한 후, 700rpm의 회전속도로 교반하면서 물에 분산시키는 방법으로 합성하였다. 합성된 중합체의 구조는 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 로 확인하였으며 대표적으로 PUDP-1과 PUDG-8의 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 의 스펙트럼을 figure 1과 2에 각각 나타내었다.

폴리우레탄의 합성에서 반응의 완결은 FT-IR 스펙트럼 상에서 diisocyanate의 isocyanate기(-NCO)와 polyol의 -OH기의 흡수대의 소멸, 그리고 우레탄의 -NH와 C=O 흡수대의 생성으로부터 확인할 수 있었다. figure 1의 PUDP-1에 대한 FT-IR과 $^1\text{H-NMR}$ 을 보면 2260cm^{-1} 에서 TDI의 $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 의 특정흡수대와 3500cm^{-1} 에서의 -OH 작용기의 특정흡수대를 볼 수 없었다. 3290cm^{-1} 과 1725cm^{-1} 에서 우레탄기의 $\nu(\text{NH})$ 와 $\nu(\text{C}=\text{O})$ 에 대한 흡수대를 볼 수 있었고 2970cm^{-1} 과 2868cm^{-1} 에서 폴리올의 분자내에 존재하는 -C-H 작용기의 특정흡수대를 볼 수 있어 폴리우레탄의 성공적인 합성을 확인하였다. $^1\text{H-NMR}$ 에서는 8.6-9.20ppm에서 우레탄의 proton이 나타나

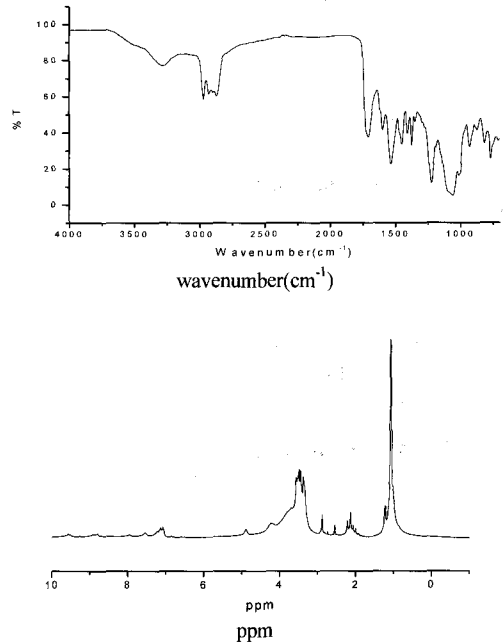


Figure 1. FT-IR and $^1\text{H-NMR}$ spectra of PUDP-1 (film, HATR, DMSO d_6)

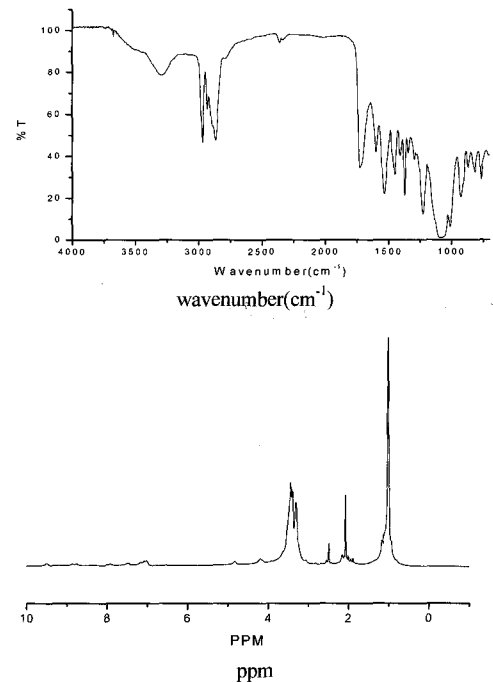


Figure 2. FT-IR and $^1\text{H-NMR}$ spectra of PUDG-8 (film, HATR, DMSO d_6)

고 7.0ppm에서 TDI의 방향족 proton을 확인할 수 있었고 3.48ppm과 1.15ppm에서 polyoxypropylene glycol과 polyoxypropylene glycerin의 -CH₃와 -CH₂-의 피크가 각각 나타나므로 PP 또는 GP에 의해 합성된 폴리우레탄임을 확인할 수 있었다.

2. 입자 분포도 및 입자 형태

Table 1에는 PUDP 시리즈에서 폴리올의 분자량 증가에 따른 입자 크기 및 분포도 변화와 PUDG 시리즈에서 트라이올의 함량 증가에 따른 입자 크기 및 분포도 변화를 나타내었다. PUDP 시리즈에서는 폴리올의 분자량이 증가할수록 에멀전의 평균 입자 크기가 증가하였으며, PUDG 시리즈에서는 트라이올의 함량이 많아질 수록 가교도가 증가하여 평균 입자 크기가 증가하는 것을 볼 수 있었다. PUDP 시리즈에서는 폴리올의 분자량이 1000과 2000을 사용하여 합성한 PUDP-1과 PUDP-2의 입자크기 차이는 크게 나지 않았지만 폴리올의 분자량이 3000을 사용하여 합성한 PUDP-3의 평균 입자크기는 PUDP-1과 PUDP-2에 비하여 그 차이가 매우 큼을 알 수 있었고, PUDP-2에 triol인 GP-3000을 5%, 8%, 10%, 13% 및 15%를 첨가하여 합성한 PUDG 시리즈에서는 트라이올의 함량이 5%와 8%의 PUDG-4와 PUDG-5에서는 PUDP-2와 비슷한 입자크기를 나타내고 있으나 트라이올의 함량이 10%이상인 PUDG-6, PUDG-7 및 PUDG-8은 입자크기가 매우 크게 증가함을 볼 수 있었다. 이는 트라이올의 함량이 10%이하일때는 다리결합의 생성이 활발하지않다가 10%이상 부터는 다리결합이 많이 일어나기 때문임을 알 수 있었다. 입자 분포도(polydispersity)또한 폴리올의 분자량이 증가할 수록 넓어졌으며 대체적으로 PUDP 시리즈에비하여 PUDG 시리즈의 입자 크기가 넓은 영역에 분포 되어있음을 확인할 수 있었다.

Figure 3과 4에는 대표적으로 PUDP-1과 PUDG-8의 AFM 사진과 입자 분포도를 나타내었다. AFM은 입자들의 3차원적인 이미지를 측정하는것으로서 figure 3과 4에서 보이면은 위로 튀어나온 부분이 필름 표면의 입자를 나타내는것이다.

Table 1. Particle size distribution data of PUDP and PUDG series

Samples	Z average mean(nm)	intensity mean(nm)	monodispersity
PUDP-1	77.8	89.1	0.28
PUDP-2	81.3	102.1	0.47
PUDP-3	185.1	230.4	0.45
PUDG-4	85.8	116.1	0.62
PUDG-5	89.3	117.3	0.68
PUDG-6	146.2	191.5	0.56
PUDG-7	153.8	179.2	0.31
PUDG-8	168.8	225.3	0.60

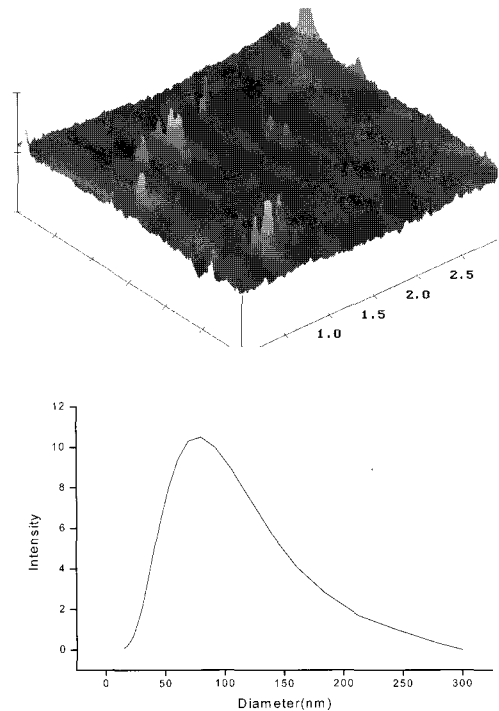


Figure 3. AFM 3D image and particle size distribution of PUDP-1

3. 에멀전의 점도 측정

Figure 5는 PUDP 시리즈의 폴리올 분자량 변화에 따른 점도 변화를 보여주고 있다. 폴리올의 분자량이 증가할수록 점도는 감소함을 보여주고 있다. 이는 분자량이 증가 할수록 입자 크기가 증가하여 입자의 총 부피분율이 감소하기 때문인 것

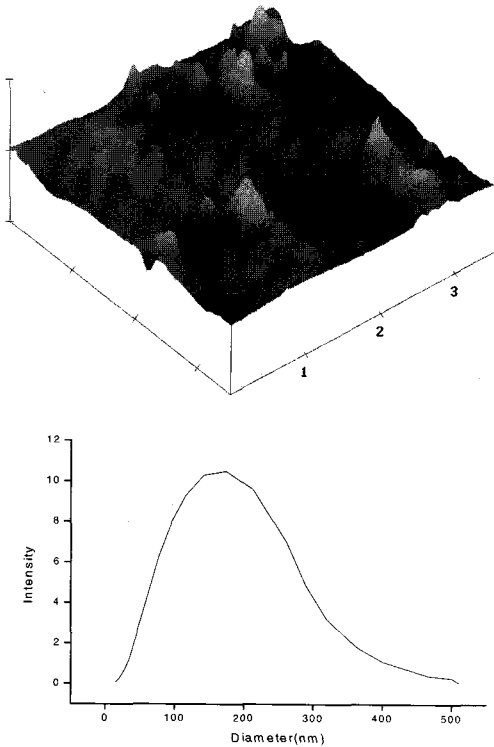


Figure 4. AFM 3D image and particle size distribution of PUDG-8

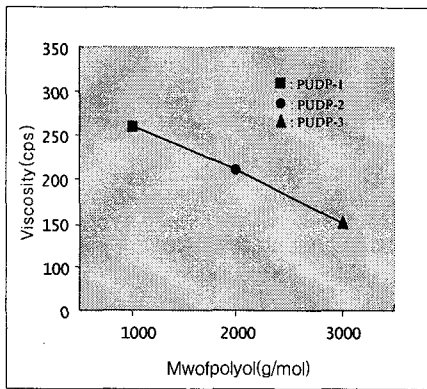


Figure 5. Variation of viscosity of PUDP series

로 여겨진다. 분산상의 부피 분율에 대한 점도의 의존성은 다음 식(1)으로 나타낸다.

$$\eta/\eta_s = 1 + k_1\psi + k_2\psi^2 + \dots \quad (1)$$

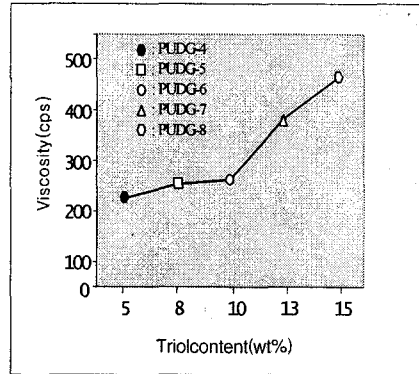


Figure 6. Variation of viscosity of PUDG series

여기서 η 는 분산상의 점도, η_s 는 매개용매의 점도, ψ 는 분산상의 부피 분율을 나타낸다. figure 6의 가교된 중합체인 PUDG 시리즈에서는 다이올만을 가지고 합성한 PUDP-2에 트라이올인 GP-3000의 첨가량이 증가할수록 입자 크기가 증가 하였지만 점도는 선형 구조인 PUDP 시리즈와 반대로 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이는 선형 구조인 PUDP 시리즈에 비하여 PUDG 시리즈의 가교결합에 따른 사슬 유연성의 떨어짐이 점도의 상대적 증가로 나타남을 알 수 있었다. 따라서 폴리올의 구조적 차이는 수용액상의 점도 거동에도 큰 영향을 주는 것임을 확인할 수 있었다.

4. 기계적 특성

Figure 7과 8은 폴리올의 분자량과 트라이올의

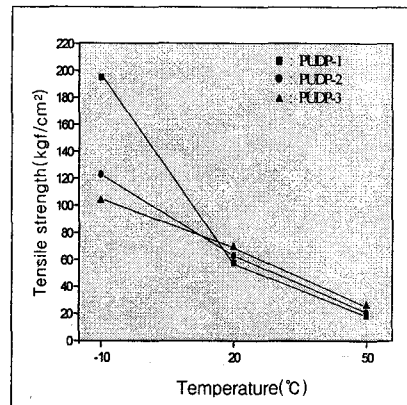


Figure 7. Tensile strength of PUDP series

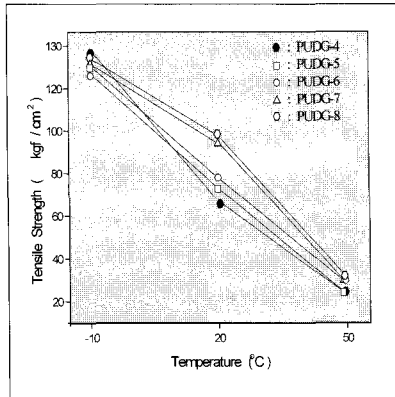


Figure 8. Tensile strength of PUDG series

함량이 변할 때 온도에 따른 인장강도의 변화를 보여주고 있다. 폴리올의 분자량이 증가할수록 트라이올의 함량이 많을 수록 20°C와 50°C의 온도 조건에서는 인장강도가 일정하게 증가하는 경향을 보였으나 -10°C에서는 일정한 증가 현상을 보이지 않았다.

PUDP-1에서는 폴리올의 분자량이 가장 적으면 서도 -10°C에서의 인장강도가 PUDP-2나 PUDP-3에 비하여 매우 높게 나타나고 있는데, 이는 PUDP-1의 Tg가 PUDP-2나 PUDP-3에 비하여 높기 때문인 것으로 DSC 분석 결과 확인할 수 있었다. PUDP-2에 트라이올 함량을 5%, 8%, 10%, 13% 및 15%를 첨가하여 합성한 PUDG 시리즈 에서는 PUDP-2에 비하여 -10°C를 제외한 온도 조건에서 인장 강도가 증가 하였으며 트라이올 함량이 15%인 PUDG-8이 20°C와 50°C에서 인장강도가 가장 높게 나타나 가교화가 증가할수록 기계적 열안정성이 향상됨을 알 수 있었다. 트라이올 함량이 5%인 PUDG-4는 -10°C 에서는 가장 높은 인장강도를 보였으나 20°C와 50°C 에서는 가장 낮은 인장강도 값을 나타냈다. 이와 같은 현상은 PUDP-1에서도 나타났는데, 이는 저온에서의 기계적 특성은 폴리올의 분자량과 가치화율의 증가에 따른 영향 보다는 Tg에 더 큰 영향을 받기 때문이다.

Figure 9와 10은 폴리올의 분자량과 트라이올의 함량이 변할 때 온도에 따른 인장강도의 변화를 보여주고 있다. -10°C, 20°C 및 50°C의 모든 온도

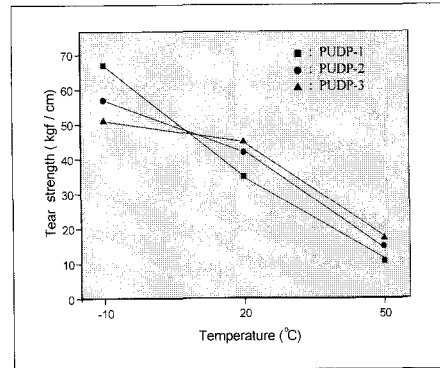


Figure 9. Tear strength of PUDP series

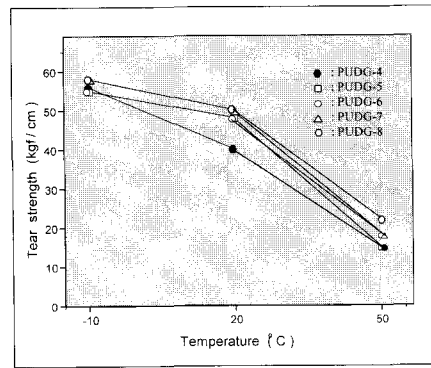


Figure 10. Tear strength of PUDG series

조건에서 인장강도와 같은 변화를 보여줌을 확인할 수 있었다.

Figure 11과 12는 폴리올의 분자량과 트라이올의 함량이 변할 때 온도에 따른 신장율의 변화를 보여주고 있다. 기계적 강도에 있어서는 -10°C 를 제외한 20°C와 50°C에서는 폴리올의 분자량이 증가 하거나 트라이올의 함량이 많을 수록 일정하게 증가하는 경향을 보이고 있는데, PUDG 시리즈는 20°C에서 트라이올의 함량이 많을 수록 신장율이 감소함을 보이고 있다. 이는 트라이올의 함량이 많을 수록 가교화가 증가하여 폴리우레탄 그룹 내의 유연성 사슬이 감소하기 때문임을 알 수 있었다. 그러나 PUDP 시리즈 에서는 20°C에서 폴리올의 분자량이 증가할수록 신장율이 증가 하였는데, 이는 가교화가 일어나지 않는 선형 수분산 폴리우레

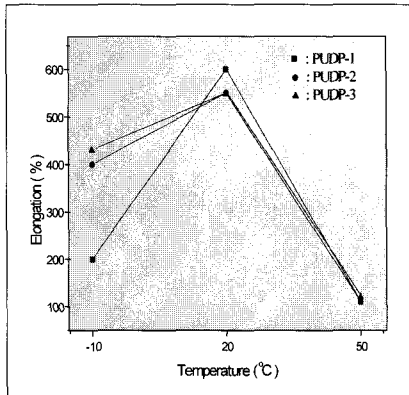


Figure 11. Elongation of PUDP series

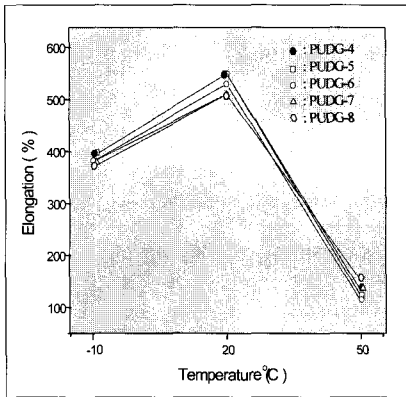


Figure 12. Elongation of PUDG series

탄 구조에서는 폴리올의 분자량 증가에 따라서 유연성 사슬의 양도 증가하기 때문이다.

5. 열적 특성

Figure 13과 14는 폴리올의 분자량과 트라이올의 함량 변화에 따른 DSC thermograms을 보여주고 있다. Table 2는 PUDP 와 PUDG 시리즈의 Tg를 수록 하였다. 일반적으로 유연성 사슬이 증가 할수록 Tg는 낮아지고 가교도가 증가 할수록 Tg는 높게 나타난다고 보고되어있다.¹³

Table. 2를 보면 PUDP 시리즈 에서는 유연성 사슬이 증가하는 PUDP-3 >PUDP-2 >PUDP-1 순으로 Tg가 낮아짐을 확인 할 수 있었고, PUDG 시리즈 에서는 PUDG-8 > PUDG-7 > PUDG-6 > PUDG-5

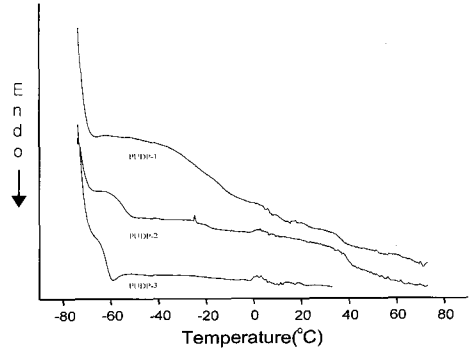


Figure 13. DSC thermograms of PUDP series

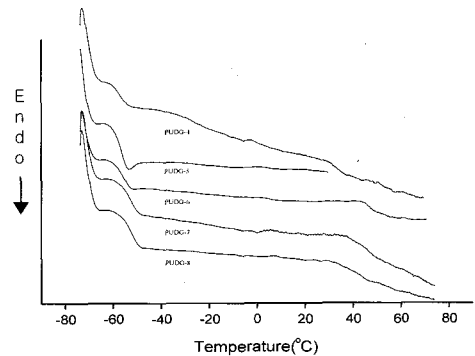


Figure 14. DSC thermograms of PUDG series

Table 2. DSC Results of PUDP and PUDG series

Samples	Tg (°C)
PUDP-1	-28.2
PUDP-2	-54.2
PUDP-3	-63.4
PUDG-4	-53.3
PUDG-5	-53.1
PUDG-6	-52.8
PUDG-7	-52.2
PUDG-8	-51.4

> PUDG-4 순으로 Tg가 높게 나타나 트라이올의 함량이 많을 수록 가교도가 증가하여 Tg가 높게 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 PUDP 시리즈 에서는 폴리올의 유연성 사슬이 증가 할수록 Tg가 큰 폭으로 낮아졌지만 PUDG 시리즈 에서는 트라이올을 첨가하지 않은 PUDP-2에 비하여 Tg가

Table 3. Decomposition temperature of 5wt.% and 10wt.% loss

Samples	Weight loss temperature(°C)	
	5wt%	10wt%
PUDP-1	197.4	249.6
PUDP-2	238.9	269.5
PUDP-3	250.8	276.3
PUDG-4	209.5	262.3
PUDG-5	239.8	272.9
PUDG-6	242.7	275.5
PUDG-7	244.3	272.2
PUDG-8	264.7	277.6

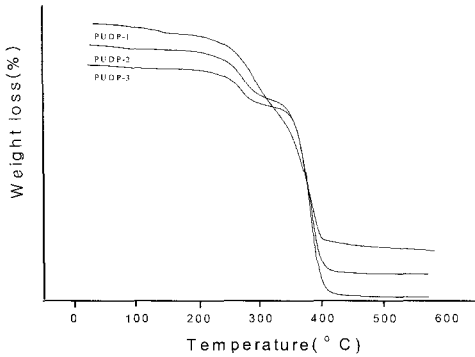


Figure 15. TGA thermograms of PUDP series

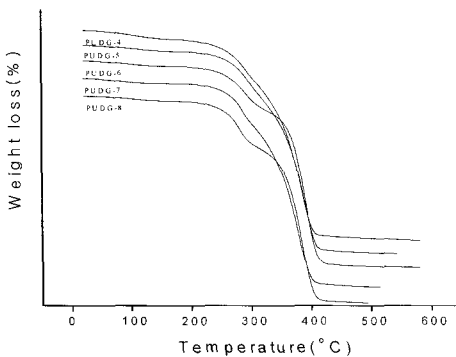


Figure 16. TGA thermograms of PUDG series

크게 높아지지는 않았다.

이는 트라이올의 함량 증가에 따라 가교도의 증가폭이 높지는 않은 것 같다. 그러나 이 Tg 들은 위치상에 큰 변화는 없으나 트라이올의 함량이 많

아질수록 변곡되는 폭이 작아지는 것으로 보아 분자들의 상호작용 특히 장거리 상호작용이 가교결합에 의해 감소되기 때문에 일어나는 현상임을 확인할 수 있었다.

Figure 15와 16은 각각의 필름에 대한 TGA 분석을 행한 그래프이다. Table 3은 PUDP와 PUDG 시리즈의 5%와 10%의 중량손실온도를 나타내었다. 폴리올의 분자량과 트라이올의 함량이 증가할수록 초기 열안정성이 증가함을 확인할 수 있었다. PUDP 시리즈에서 분자량이 가장 높은 PUDP-3의 경우 5%의 중량손실 온도가 250.8°C에 비하여 트라이올 함량이 가장 많은 PUDG-8의 5%의 중량손실온도가 264.7°C로 높게 나타났다. 이는 분자량 증가에 기인한 열안정성의 증가보다는 가교결합에 의한 열안정성의 증가폭이 크기 때문임을 알 수 있었다.

IV. 결 론

선형 및 가교형 수분산 폴리우레탄 엘라스토머를 2,4-톨루엔다이아이소시아네이트와 다이에틸올 프로피오닉에이드 및 폴리옥시프로필렌글리콜 또는 폴리옥시프로필렌글리세린을 가지고 합성하여 물성을 측정 한 결과 다음과같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. PUDP 시리즈에서는 폴리올의 분자량이 증가할수록 에멀전의 입자 크기가 증가하였고, 기계적 특성과 내열성이 향상 되었으며 에멀전의 점도 및 유리전이온도는 감소하였다.
2. PUDG 시리즈에서는 가교도가 증가할수록 에멀전의 입자크기, 점도 및 유리전이온도가 증가하였고 기계적 특성과 내열성이 향상 되었다.
3. PUDP 시리즈에서는 폴리올의 분자량이 증가할수록 에멀전의 입자 크기가 증가하여 입자의 총 부피분율이 감소하기 때문에 에멀전의 점도가 감소하였는데, PUDG 시리즈에서는 가교도가 증가할수록 에멀전의 입자크기가 증가하여도 에멀전의 점도는 가교결합에 의한 사슬 유연성의 저하 때문에 PUDP 시리즈와는 반대로 증가하는 특성을 나타내었다.

4. 기계적특성 및 내열성은 가교화된 PUDG 시리즈가 선형인 PUDP 시리즈에 비하여 우수한 특성을 나타내었고, 예멀전의 입자 다분산도에 있어서는 PUDP 시리즈가 우수한 특성을 나타내었다.

5. 본 연구는 기존의 우레탄 도막방수제, 접착제 및 페인트등의 유성 제품들을 환경공해가 발생하지 않는 수분산 제품으로 대체하여 제조하고자 하는 경우에 대한 가이드 라인을 제시할 것으로 기대한다.

감사의 글

본 연구는 2000년도 산업자원부 산업기반기술개발사업의 연구비지원에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다. (관리번호: A00-993-5406-05-1-2)

참고문헌

1. J. W. Rosthauser and K. Nachtkamp, *Adv. Urethane sci & Techno.*, Technomic Publishing co., Lancaster, PA, Frisch, K. C; Klempner, D. Eds., **10**, 205 (1987).
2. B. K. Kim and T. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 393 (1991).
3. W. C. Chan, S. A. Chen and Angew. Die, *Makromol. Chem.*, **163**, 77 (1988).
4. M. R. Tant, K. A. and G. L. Wilkes, "Ionomer" 445-475 (1997).
5. E. Tripak Robin and et al., "Water-Borne Polyurethane Ionomer" Water-borne and Higher-Solids Coatings Symposium, New-Orleans, L.A, USA (1990).
6. S. L. Hsu and et al., *J. of Polym. Sci*, 2467 (1984).
7. P. Knaub and et al., *J. of Polym. Sci*, **32**, 5627 (1986).
8. S. L. Hsu and et al., *J. of Polym. Sci*, **29**, 2467 (1984).
9. B. K. Kim and et al., *J. of Polym. Sci*, **43**, 393 (1984).
10. *US. PAT*, 3, 479, 310 (1969).
11. *US. PAT*, 4, 070, 323 (1978).
12. *US. PAT*, 4, 501, 852 (1985).
13. K. S. Lee, H. M. Kim and J. M. Rhee *Makromol. Chem.*, **192**, 1033-1040 (1991).