

불소기 함유 수분산 폴리우레탄의 합성과 물성

이정은 · 김형중[†]

공주대학교 공과대학 신소재공학부

(2004년 11월 26일 접수, 2005년 2월 7일 채택)

Synthesis and Properties of Water Dispersion Polyurethane Containing Fluorine

Jung Eun Lee and Hyung Joong Kim[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Kongju National University,

Shinkwan-dong 182, Kongju, Chungnam 314-701, Korea

(Received November 26, 2004; accepted February 7, 2005)

초록 : 불소의 함량이 62%인 불소화된 폴리올(Fluorolink[®]:평균분자량 1000)을 이용하여 환경친화적인 불소함유 수분산 폴리우레탄을 합성하였다. 사용된 diisocyanate는 isophorone diisocyanate(IPDI)였으며, 폴리우레탄 내 불소의 함량 조절을 위해 폴리올은 poly(tetramethylene glycol)(PTMG2000)과 Fluorolink[®]을 정해진 비율로 조절하였고 친수성 음이온기의 도입을 위해 dimethanol propionic acid(DMPA)를 사용하였다. 이온성 작용기는 수분산 전에 triethyl amine(TEA)으로 중화하여 생성하였으며, 최종적으로 ethylene diamine(EDA)을 이용하여 사슬연장하였다. 기계적 물성을 측정된 결과 불소의 함량이 증가함에 따라 탄성률은 증가하였으나, 파괴 변형률은 감소하는 것을 알 수 있었다. 접촉각으로부터 얻은 표면에너지 값은 불소함량에 따라 감소하였으나 Fluorolink[®]가 20% 이상에서는 큰 변화가 없어 소량의 Fluorolink[®] 만으로도 불소함유의 충분한 효과를 얻을 것으로 예상된다. 또한 열적 성질을 알아본 결과, Fluorolink[®]의 함량이 증가할수록 T_g 와 열분해온도가 낮아졌는데 이것은 soft segment를 구성하는 Fluorolink[®]의 T_g 와 분해온도가 PTMG 2000보다 낮기 때문에 나타나는 현상으로 여겨진다.

Abstract: Environmentally friendly water dispersion polyurethanes containing fluorine were prepared with a fluorinated polyol having 62% of fluorine (Fluorolink[®] M_n 1000). In order to control the fluorine contents of the synthesized polyurethanes polytetramethylene glycol (PTMG2000) and Fluorolink[®] were mixed at assigned ratios and reacted with isophorone diisocyanate (IPDI) as a diisocyanate used. Introducing hydrophilic anion to the polymer chain was achieved by applying dimethyl propionic acid (DMPA). The ionic groups were neutralized with triethyl amine (TEA) before dispersion into water. Chain extension was executed by adding ethylene diamine at the final stage. Mechanical properties of the polymers showed that modulus increased with increasing Fluorolink[®] content. Surface energy values obtained from contact angle measurement decreased with increasing Fluorolink[®] content up to 20%. We expect that the synthesized polyurethanes present reliable effect from the fluorine atoms incorporated even at a small amount of Fluorolink[®].

Keywords: polyurethane, water dispersion, Fluorolink[®], fluorine content, surface energy.

1. 서론

최근 환경보호의 관점에서 대기오염 유기자합물이 방출되는 것을 엄격하게 규제하는 움직임에 대한 대처방안으로 수용성 혹은 수분산성 코팅제의 개발과 응용이 강하게 요구되고 있다. 특히 뛰어난 유연성, 기계적 특성 그리고 우수한 접착력을 가져 바인더, 접착제, 코팅제로 널리 활용되는 유기용제형 폴리우레탄 제품과 비슷한 수준의 물성을 가지도록 수분산성 폴리우레탄이 개발됨에 따라 급속한 대체가 이루어지고 있다.¹⁻³

일반적으로 폴리우레탄 탄성체는 분자 구조적으로 soft segment와 hard segment라고 부르는 두 부분으로 나뉘는데, soft segment는 분자량이 1000 이상의 긴 사슬의 폴리에테르나 폴리에스테르로 구성되어

메트릭스 부분을 형성하고, hard segment는 방향족 고리를 가지고 있거나 그와 유사한 구조로서 비교적 단단한 분자의 성질을 나타내고 대개의 경우 수소결합을 할 수 있는 우레탄기나 요소기를 가지고 있어 이들은 도메인을 형성한다. 이와 같은 두 segment의 상이한 화학적 성질은 미세적인 상분리를 일으키도록 하여 독특한 탄성을 나타낸다. 불소화된 고분자는 높은 내후성, 방수성, 낮은 마찰계수 등의 성질 때문에 소수성 코팅과 의료제품에 폭넓게 사용되어 왔다.^{4,5} 고분자의 주사슬이나 결사슬에 불소의 결합은 표면으로 불소화된 고분자 사슬의 배열 때문에 표면 특성의 큰 변화, 즉 상당한 표면 에너지 감소를 가져온다고 알려졌다.^{6,8} 불소원자는 강한 전기 음성도를 갖고 있고 견고한 C-F 결합을 형성함으로써 이를 함유한 perfluoro alkyl 그룹은 분자간 응집력이 매우 커서 C-C 결합을 갖는 화합물보다 분자수준의 packing이 용이하다. 폴리우레탄 탄성체에 이런 불소기를 도입하면 표면에서의 불활성과 방수성을

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: hyungjk@kongju.ac.kr

향상시킬 것으로 예상된다.⁹

본 연구에서는 전체 soft segment에 불소화된 polyether diol을 0~90 mol% 정도 혼합하여 폴리우레탄의 고유한 탄성과 기계적 물성을 유지하고 불소화된 후의 장점을 함께 가진 환경친화적 수분산 폴리우레탄을 합성하였다. 아울러 불소화된 polyether diol의 함량에 따라 인장강도, 열적 성질 및 표면 특성의 변화 등을 알아보았다.

2. 실험

2.1 시약 및 재료

Polyether diol은 Dow Chemical사의 수평균분자량 2000인 poly(tetramethylene glycol)(PTMG2000)을 감압 하에 70 °C에서 degassing한 후 사용하였다. 불소기의 함유를 위한 perfluoro polyether diol은 수평균분자량 1000 정도이고 불소 함량이 62%인 Ausimont사의 Fluorolink®를 정제 없이 사용하였다. Figure 1은 Fluorolinkethylene®의 화학구조이다. Diisocyanate는 BASF사의 isophorone diisocyanate(IPDI)를 정제 없이 사용하였고, 친수성 음이온 도입을 위해 BASF사의 dimethanol propionic acid(DMPA)를 감압 하에 70 °C에서 degassing한 후 사용하였다. 분산이 가능하도록 하는 ionic center는 유기염기인 Duksan Chemical사의 triethyl amine(TEA)으로 중화하여 생성하였으며, 최종적으로 Junsei Chemical사의 ethylene diamine(EDA)을 이용하여 분자사슬을 연장하였다. 촉매로는 Aldrich사의 dibutyl tin dilaurate(DBTDL)을 사용하였다. 수분산 단계이전, 반응물의 균일한 혼합을 위해 Aldrich사 1급 시약의 dimethyl acetamide(DMAc)를 용매로, 그리고 분산매로 1차 증류수를 사용하였다.

2.2 불소기 함유 수분산 폴리우레탄의 합성

Figure 2는 본 연구에서 실시한 불소기 함유 수분산 폴리우레탄의 대략적인 반응식이다. 모든 실험은 NCO/OH=1.5의 비율로 합성하였다. 사용된 폴리올로 PTMG2000과 Fluorolink®는 각각 그 함량이 Fluorolink®가 전체 soft segment를 구성하는 폴리올 중 0~90%의 물비가 되도록 조정하여 합성하였다.

구체적인 합성과정은 다음과 같다. 온도계, 교반기, 질소가 부착된 4구 둥근바닥 플라스크 500 mL를 오일 중탕에 설치하였다. 반응이 느린 Fluorolink®와 IPDI를 100°C의 온도에서 먼저 반응시킨 후 정해진 양의 PTMG2000을 투입하여 반응시켰다. Fluorolink®와 IPDI는 상용성이 좋지 않으므로 DMAc에 70% 용액 상태로 9시간 중합하였다. 이때 촉매로서 DBTDL을 Fluorolink®와 PTMG2000 총량의 0.03 wt% 만큼 넣었다.

Fluorolink®와 IPDI를 중합시킨 다음 PTMG2000을 넣은 후, 5시간 동안 반응을 진행시킨 후 DMPA를 2시간 동안 반응시켜 음이온의 -COOH기를 가지고 있고 말단에 NCO기를 가지는 폴리우레탄 예비중합체를 제조하였다. 이때 반응 온도는 100 °C 정도로 유지하였다. 이후 -COOH기를 중화시키기 위해 TEA를 넣어 반응시켰다. 이때 가능한 NCO기를 끼리의 부반응을 줄이기 위해 반응물의 온도를 40 °C 부근까지 내렸다. 1시간 동안 중화시킨 후 dropping funnel을 이용하여 서서히 증류수를 넣었다. 증류수가 들어가는 동

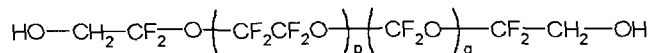


Figure 1. Chemical structure of Fluorolink®.

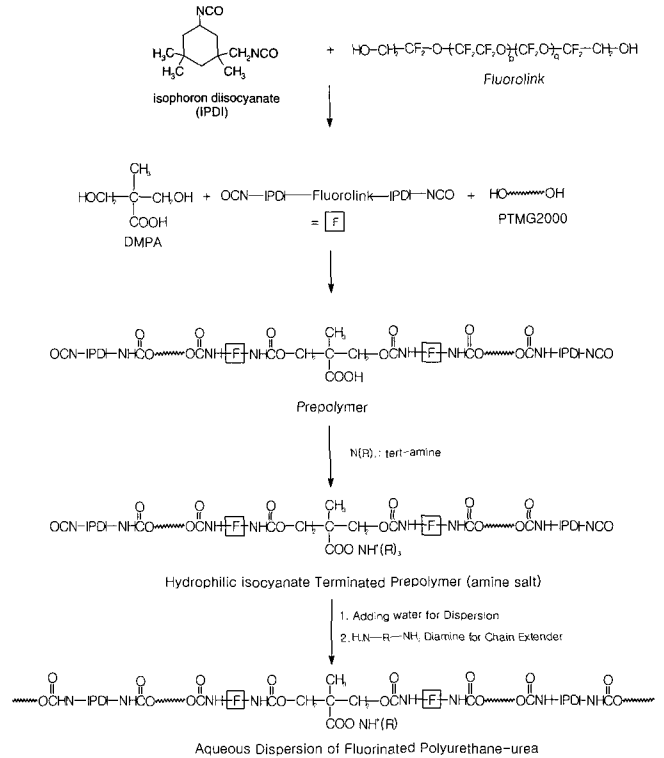


Figure 2. Reaction scheme for aqueous dispersion of fluorinated polyurethane-urea.

안 일정하게 교반속도를 높여 최종 450 rpm으로 유지하였다. 30분 경과 후 EDA를 5 wt%의 용액으로 반응물에 천천히 넣어 사슬연장 반응을 시켰고 이후 2시간 동안 더 분산시킨 후 반응을 종료하였다. 생성물의 solid content는 분산매인 증류수의 투입량을 조절하여 35 wt%가 되게 하였다. 모든 실험에서 반응 정도는 Perkin Elmer사의 FT-IR Spectrum 1000을 사용하여 4000~400 cm⁻¹의 영역에서 4 cm⁻¹의 resolution으로 spectrum을 얻어 측정하였다.

2.3 기계적 물성 측정

2.3.1 인장강도 측정

합성한 폴리우레탄을 증류수로 희석하여 20 wt% 용액상태로 유리판 위에 부어 일정 두께로 만든 다음 50 °C dry oven에서 15시간 동안 건조한 후, 70 °C vacuum oven에서 다시 5시간 이상 건조하여 용매 및 수분을 완전히 제거한 필름을 제조하였다. 제조된 필름으로부터 길이 50 mm, 폭 10 mm, 두께 0.2±0.03 mm의 5~7개 시편을 만들었다. 인장속도는 50 mm/min로 하여 강도를 측정하였으며 얻어진 데이터 값 중에서 최소값과 최대값을 제외한 나머지의 평균값을 결과치로 하였다. 인장강도는 Hounsfield사의 H25KS model의 만능시험기(UTM)를 이용하여 측정하였다.

2.3.2 접촉각 측정

불소기 함유 수분산 폴리우레탄을 슬라이드 글라스에 얇게 도포시킨 후 dry oven에서 12시간 동안 충분히 건조시켜 물과 소량의 용제를 완전히 제거한 후 물에 대한 접촉각을 측정하였고 측정치로부터 잘 알려진 Good-Girifalco의 방법으로¹⁰ 표면에너지 값을 계산하였다. 접촉각은 SEO사의 CTA400 모델을 사용하였다.

2.4 열적 성질의 측정

불소기 함유 정도에 따른 수분산 폴리우레탄의 분해온도를 측정

하기 위해 TGA를 이용하여 분해온도를 측정하였다. 분해온도는 질소 분위기 하에서 승온속도 20 °C/min, 온도범위는 50~600 °C로 하여 측정하였다. TGA는 TA Instrument사의 SDTQ 600 model을 사용하였다. 또한 DSC를 이용하여 불소기 함유 정도에 따른 유리전이 온도(T_g)의 변화 및 결정용융온도(T_m)를 측정하였다. 질소 분위기 하에서 승온속도 10 °C/min, 온도범위는 -100~150 °C로 하여 측정하였으며, DSC는 TA Instrument 사의 DSC2910 model을 사용하였다.

2.5 입도측정

합성된 수분산 폴리우레탄의 입도를 Otsuka Electronics사의 Photal PAR-III 모델을 이용하여 cell chamber 안에서 3분간 안정화시킨 후 25 °C에서 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 폴리우레탄 생성 확인

FT-IR을 이용하여 폴리우레탄 반응 여부와 Fluorolink®의 함유 여부를 확인하였다. 반응 과정이 지남에 따라 Figure 3에서 보는 것과 같이 2270 cm^{-1} 영역에서 NCO 피크가 줄어들어 최종적으로 사라지는 것을 볼 수 있었다. 그리고 1720 cm^{-1} 영역에서 우레탄 결합의 C=O 피크와 1250~800 cm^{-1} 영역에서 C-F stretch peak를 확인할 수 있었다. 이로부터 우레탄 반응에 의해 폴리우레탄이 생성되었음을 알 수 있었다. 또한 불소기 함유 여부를 확인하기 위해 Figure 4에서 보는 것과 같이, Fluorolink®의 함량이 0%와 50%로 구성된 수분산 폴리우레탄의 흡수스펙트럼을 비교해 보았는데 Fluorolink®의 함량이 50%인 폴리우레탄에서 1250~800 cm^{-1} 영역

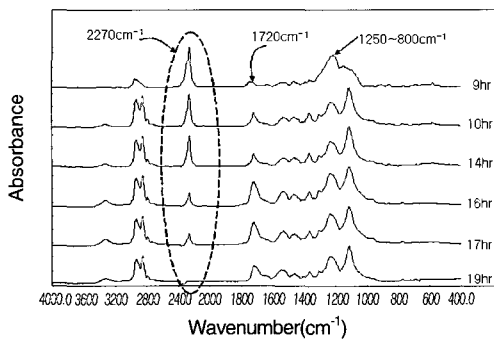


Figure 3. Infrared spectra of PU containing Fluorolink® with various reaction time.

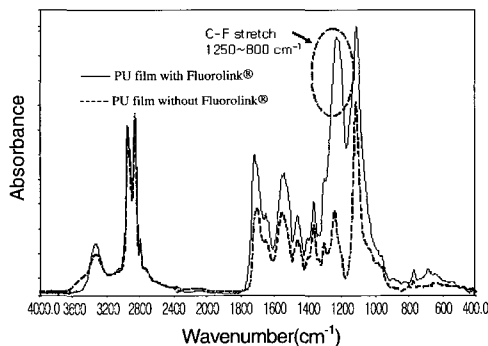


Figure 4. Infrared spectra of PU films with and without Fluorolink®.

에서 나타나는 C-F stretch 흡수밴드가 나타나는 것을 볼 수 있어 불소기가 함유된 수분산 폴리우레탄이 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

3.2 인장강도

불소기 함유 폴리우레탄의 측정된 탄성률 값을 Figure 5와 Table 1에 나타내었는데 Fluorolink®의 함량이 증가할수록 modulus가 증가하는 것을 알 수 있다. 이와 마찬가지로 Figure 6과 Table 1에서 Fluorolink®의 함량이 증가할수록 파괴 변형률은 감소하는 것을 볼 수 있다. 이것은 폴리우레탄 사슬이 불소에 의해 강직해지므로 나타나는 성질임을 알 수 있다. 또한 실제 응력-변형 곡선을 나타낸 Figure 7을 보면 Fluorolink®의 함량이 적을 경우에는 전형적인 고무와 같은 탄성체에서 볼 수 있는 응력-변형 거동을 보이는 반면, Fluorolink®의 함량이 증가할수록 결정성 고분자에서 나타나는 응력-

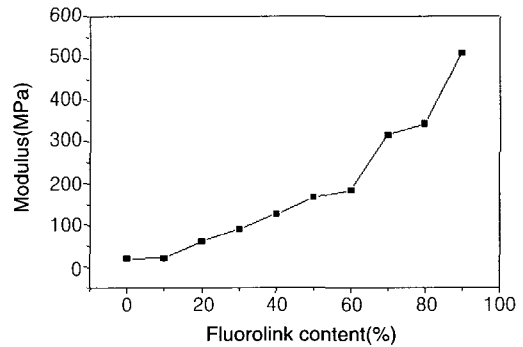


Figure 5. Modulus variation of PU films with different Fluorolink® content.

Table 1. Strain at Break and Modulus of Water Dispersed PU with Different Fluorolink® Content

Fluorolink® contents(%)	Strain at break(%)	Modulus(MPa)
0	1119	20.5
10	872	22
20	858	61.5
30	756	90.13
40	748	126.31
50	686.7	166.19
60	605.3	183.66
70	533.3	316.53
80	336.4	343.48
90	279.6	512.4

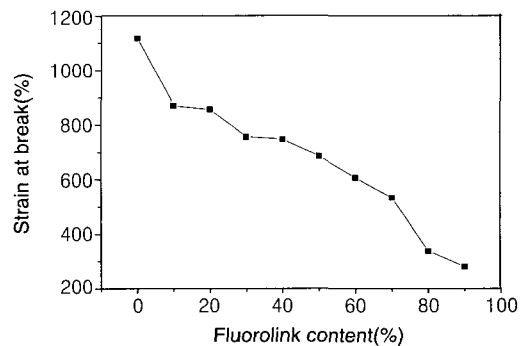


Figure 6. Variation of strain at break of PU films with different Fluorolink® content.

변형 거동을 보이고 있다. 이는 폴리우레탄의 탄성을 주는 soft segment에 불소가 증가함에 따라 분자사슬 강직해지고 또한 자체가 hard segment의 우레탄 혹은 우레아기들의 수소와 수소결합이 증가됨에 따라 질서적인 구조의 도메인 부분이 증가함과 동시에 전반적으로 soft matrix 내에 넓게 분포되는 것으로 추정된다. 이러한 hard 도메인 내 극성작용기와와 상호작용은 'domain-matrix mixing' 현상으로도 해석될 수 있고 이는 폴리우레탄 고유의 탄성체적 거동을 감소시키는 결과로 이어진 것으로 보인다. 뒤에 설명되는 DSC의 결과에서도 이와 같은 사실을 뒷받침하고 있다.

3.3 표면 에너지

Figure 8은 Fluorolink®의 함량이 각각 0%와 50%인 폴리우레탄 필

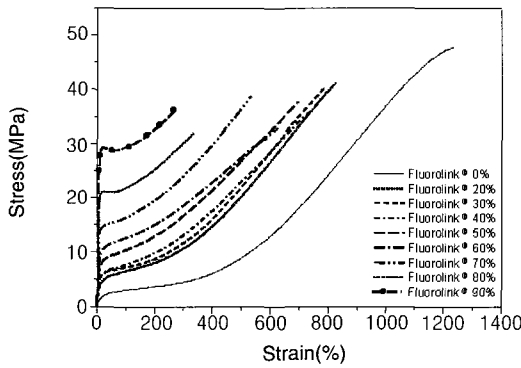


Figure 7. Stress-strain curves of synthesized PU films with different Fluorolink® content.

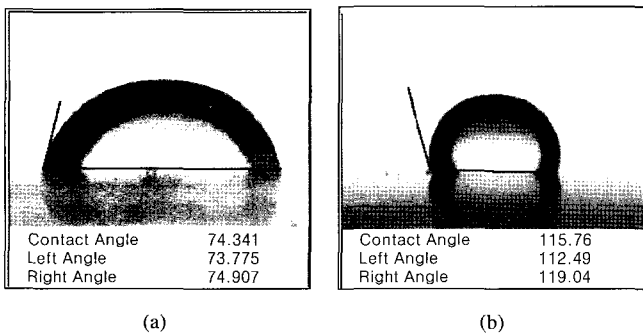


Figure 8. Contact angle images of synthesized PU films. (a) 0% of Fluorolink® and (b) 50% of Fluorolink®.

Table 2. Contact Angle and Surface Energy of Water Dispersed PU with Different Fluorolink® Content

Fluorolink® contents(%)	Contact angle(°)	Surface energy(mN/m)
0	74.3	29.4
10	75.5	28.5
20	111.2	7.4
30	112.0	7.1
40	110.5	7.7
50	115.8	5.8
60	114.2	6.3
70	113.5	6.6
80	113.3	6.7
90	110.2	7.8

름의 실제 접촉각 이미지이다. 측정된 접촉각과 표면에너지 값을 정리한 Table 2에서 보면, Fluorolink®의 함량이 0, 10%인 폴리우레탄 필름의 접촉각이 74.3°, 75.5°로 낮은 값을 나타내는 반면, Fluorolink®의 함량이 20% 이상인 폴리우레탄 필름의 접촉각은 110° 이상으로 나타내는 것을 볼 수 있다. 즉 불소기를 가진 폴리우레탄이 더 큰 접촉각을 나타내는 것을 확연히 알 수 있었다. 이것으로 미루어 보아 비교적 소량의 Fluorolink®를 반응시켜 얻은 폴리우레탄으로도 불소기에 의한 효과로 낮은 표면에너지의 값을 얻을 수 있어 높은 표면 발수성의 효과를 기대할 수 있다고 본다. 또한 이는 용액중합으로 얻어진 불소함유 폴리우레탄 탄성체의 표면특성 연구 결과와⁹ 비슷한 경향을 보이는 것이고 불소기 함유 soft segment들이 필름의 내면보다는 표면에 위치하고 있음을 시사한다.

3.4 열적 특성

Figure 9는 열분해 안정성을 알아보기 위해 실시한 TGA 분석결과이다. Fluorolink®의 함량변화에 따라 220~260 °C사이에서 분해가 시작되었으며, 함량이 증가함에 따라 분해시작온도가 낮아지고 더 급격한 무게 감소를 나타내었다. 이는 150 °C 미만에서 열분해가 시작되는 Fluorolink®가 PTMG2000에 비해 더 낮은 열분해 온도를 가지고 있는 특성에 기인하는 것으로 여겨진다.

한편 Figure 10에 수록한 DSC 결과를 살펴보면 -100 °C 부근에서 나타나는 Fluorolink®의 낮은 T_g의 영향으로 전체적으로 합성된 폴

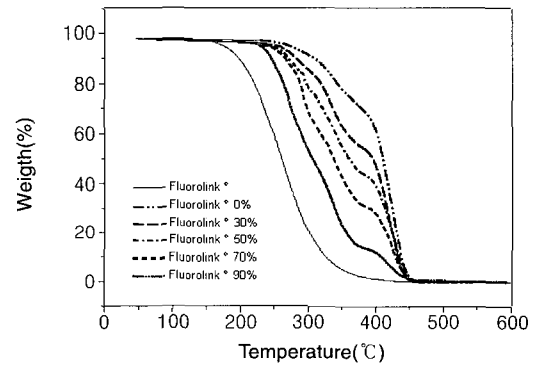


Figure 9. TGA thermograms for Fluorolink® and synthesized PUs with different Fluorolink® content.

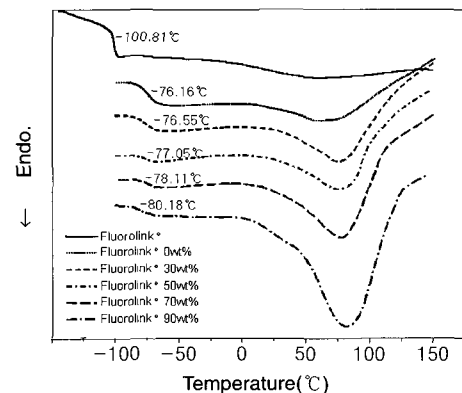


Figure 10. DSC thermogram of Fluorolink® and synthesized PU films with different Fluorolink® content.

Table 3. Average Particle Size of Synthesized Polyurethanes with Different Fluorolink® Content

Fluorolink®: PTMG2000	Avg. particle size(nm)
0 : 10	64.1
30 : 70	92.0
50 : 50	98.3
70 : 30	194.8

리우레탄의 T_g 는 약 -76 °C부터 약 -80 °C 사이에서 Fluorolink®의 함량이 증가함에 따라 낮아지는 경향을 보이고 있다. 이는 Fluorolink®가 PTMG2000과는 달리 결정성이 없고 더 낮은 T_g 를 가지는 물질이기 때문에 함량 증가에 따른 T_g 강하 효과가 나타난 것으로 여겨진다. 또한 합성된 폴리우레탄의 T_m 으로 추정되는 흡열피크가 75 °C부터 80 °C 부근에 걸쳐 나타나고 있으며 피크의 크기 또한 Fluorolink®의 함량이 증가함에 따라 커지고 있다. Soft segment의 구성성분인 결정성의 PTMG2000이 약 40 °C에서 T_m 이 보이는 것과 Fluorolink®가 결정성이 없는 물질을 감안하면 Fluorolink®가 함유량이 증가됨에 따라 오히려 더 상승되었다는 것은 주목할 만한 결과이다. 이는 이전의 용액 중합된 불소화된 폴리우레탄의 연구결과에서⁹ 나타난 9 °C 부근의 soft segment의 T_m 에 비하면 상당히 큰 상승이며 이와 같은 점은 이미 기계적 성질의 결과 고찰에서 거론한 바와 같이 soft segment로 구성되어 있는 매트릭스 부분에 hard segment의 부분으로 분산을 위해 결합된 ionic center와 불소기들의 이온성 상호작용으로 인해 상당량의 hard segment 부분이 섞여 있고 그 양이 Fluorolink®의 함량이 증가함에 따라 증가되고 있음을 시사한다. 그 결과로 Fluorolink®의 함량이 증가함에 따라 더욱 뚜렷해지고 용융피크 또한 커지는 것으로 추론할 수 있다. 이러한 점은 분자사슬 길이가 다른 여러 불소화된 diol로부터 합성된 폴리우레탄에 대한 Honeychuck 등의¹¹ 연구결과와도 일치하는 점이다. 결론적으로 Fluorolink®를 이용하여 제조된 폴리우레탄의 활용 면에 있어서 내열온도는 낮아지나 더 낮은 T_g 를 나타냄에 따라 저온특성은 오히려 좋아지는 것으로 예상되나 과도한 함유는 오히려 탄성체적 성질을 잃을 염려가 있다.

3.5 입도변화

측정된 평균입도의 결과를 Table 3에 수록하였다. Fluorolink®의 함량이 증가함에 따라 입도의 크기가 증가하고 있고 분포 또한 넓어짐을 확인할 수 있었다. 이와 같은 점은 불소기의 함유가 수분산체의 분산성을 떨어뜨려 입도가 커지는 것으로 짐작되며 실제로 100%의 Fluorolink®로 합성된 폴리우레탄은 수분산이 되지 않았다는 점이 이를 뒷받침한다.

4. 결론

Perfluoro polyether polyol인 Fluorolink®를 사용하여 폴리우레탄을 합성하고 고분자 사슬에 음이온성의 작용기를 결합시킴으로써 불소기 함유 수분산 폴리우레탄을 합성하였다. FT-IR을 이용하여 구조분석을 한 결과 perfluoro ether polyol이 soft segment에 성공적으로 결합되었으며, 폴리우레탄 결합도 잘 생성되었음을 알 수 있었다.

기계적 성질에 있어 인장강도 측정 결과 Fluorolink®의 함량이 증가함에 따라 탄성률은 증가하게 되나, 파괴 변형률은 감소하는 것을 살펴볼 수 있었다. 그 이유는 불소기의 함량이 증가함에 따라 soft segment의 분자사슬이 수소결합 등으로 강직해짐과 동시에 hard segment domain과의 phase mixing에 따른 탄성의 감소로 나타나는 성질로 보여진다.

TGA와 DSC 분석 결과, Fluorolink®의 함량이 증가함에 따라 분해 거동 및 T_g 가 낮아지는 것을 볼 수 있는데 이것은 Fluorolink®의 열분해온도와 T_g 가 PTMG2000에 비해 낮아서 최종 생성된 고분자에서도 같은 경향이 나타난 것으로 여겨진다.

또한 Fluorolink®의 함량이 20% 이상일 경우 폴리우레탄 필름의 접착각은 모두 110° 이상으로 큰 변화를 나타내지 않았는데 비교적 소량의 Fluorolink®의 함량으로도 낮은 표면에너지의 값을 나타내는 폴리우레탄을 얻을 수 있었고 그에 따른 우수한 발수성의 불소기 함유 수분산 폴리우레탄으로서 응용이 기대된다.

참고문헌

1. G. Woods, *The ICI Polyurethane Book*, 2nd ed., New York, Wiley, 1990.
2. P. H. Markusch, *et al.*, U.S. Patent 4,501,852 (1985).
3. R. Hummerich, *et al.*, U.S. Patent 4,861,826 (1987).
4. A. Noshay and J. E. McGrath, *Block Copolymers, Overview and Critical Survey*, New York, Academic Press, 1977.
5. Y. S. Kim, J. S. Lee, Q. Ji, and J. E. McGrath, *Polymer*, **43**, 7161 (2002).
6. Y. Yuan and M. S. Shoichet, *Macromolecules*, **33**, 4926 (2000).
7. W. Ming, J. Laven, and R. Minde, *Macromolecules*, **33**, 6886 (2000).
8. P. Jannasch, *Macromolecules*, **14**, 3045 (1998).
9. H. J. Kim, *Polymer(Korea)*, **25**, 33 (2001).
10. R. A. Good and L. A. Girifalco, *J. Phys. Chem.*, **64**, 561 (1961).
11. R. V. Honeychuck *et al.*, *Chem. Mater.*, **5**, 1299 (1993).