

방향족/지방족 혼합 Diisocyanate를 포함하는 Polyurethane 분산체의 제조와 성질

김형석[†] · 노시태

한양대학교 공과대학 화학공학과
(2009년 1월 6일 접수, 2009년 3월 9일 채택)

Preparation and Properties of Polyurethane Dispersions with Aromatic/Aliphatic Mixed Diisocyanate

Hyoung Sug Kim[†] and Si Tae Noh

Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea
(Received January 6, 2009; accepted March 9, 2009)

Poly(tetramethylene glycol) (PTMG, Mw = 2000), dicyclohexylmethane-4,4'-diisocyanate (H₁₂-MDI)와 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI)의 이소시아네이트 혼합물, 그리고 음이온기로서 dimethylol propionic acid (DMPA)를 사용하여 프리폴리머 혼합법으로 음이온성 폴리우레탄 분산체(PUD)를 합성하였다. 프리폴리머의 중화제로서는 triethylamine (TEA)을, 그리고 프리폴리머의 가지연장제로는 ethylene diamine (EDA)를 사용하였다. DMPA의 몰비율과 혼합이소시아네이트에서 방향족 이소시아네이트의 함량이 PUD의 입자크기와 점도변화에 미치는 영향을 연구하였다. 그리고 또한 DMPA의 몰비율과 방향족 이소시아네이트 함량 변화에 따른 PUD 도막의 기계적 성질과 열적 성질에 대해서도 논의하였다. DMPA의 몰비율이 증가할수록 음이온성 PUD의 입자크기와 점도가 감소하였으나, 동일한 DMPA 함량에서는 이소시아네이트 혼합물 중 방향족 이소시아네이트의 함량이 증가 할수록 입자의 크기와 점도가 증가하는 경향을 나타냈다. 혼합 이소시아네이트의 몰비율이 일정할 때 PUD 도막의 인장강도는 DMPA의 함량이 증가함에 따라 증가하였으나, 신장율은 감소하였다. PUD 도막의 열분해 온도에 있어서, DMPA 함량에 대한 영향은 크게 나타났으나, 방향족 이소시아네이트 함량의 영향은 DMPA 함량이 낮은 조건에서는 상대적으로 크지 않았다.

An anionic polyurethane dispersions (PUDs) were synthesized from the poly (tetramethylene glycol) (PTMG, Mw = 2000 g/mol), mixed isocyanate of dicyclohexylmethane-4,4'-diisocyanate (H₁₂-MDI) and 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), and dimethylol propionic acid (DMPA) as anionic site, following a prepolymer mixing process. Triethylamine (TEA) was used as a neutralization agent and the ethylenediamine (EDA) as the chain extender of the prepolymer. The effects of the DMPA molar ratio and aromatic diisocyanate content in the mixed isocyanate on the particle size and viscosity of PUD were studied. Also, the mechanical and thermal properties of the PUD cast films were discussed according to the molar ratio of DMPA and aromatic isocyanate content. It was found that the particle size and the viscosity of an anionic PUD decreased with increasing DMPA molar ratio but increased with increasing aromatic isocyanate (MDI) content in the mixed isocyanate at the constant DMPA content. Tensile strength of the PUD cast films increased and elongation at break decreased with increasing DMPA content at the constant mixed isocyanate molar ratios. In thermal degradation temperature of PUD cast films, the effect of DMPA contents was great but the effect of aromatic isocyanate contents at the low DMPA content was very slight respectively.

Keywords: polyurethane, anionic polyurethane dispersion, aromatic isocyanate, mixed isocyanate, thermal degradation temperature

1. 서 론

Polyurethane Dispersions (이하 PUD)는 폴리우레탄의 주사슬이나 결사슬에 이온기를 도입함으로써 물속에서 안정된 분산 상태를 유지할 수 있는 자기유화형 우레탄 수지를 말한다[1]. PUD는 80년대 이후 유기용매의 사용규제와 용제류의 가격상승 등으로 인해서 폴리우레

탄수지 제조 시 유기용매를 물로 대체시키려는 연구가 활발히 진행되어 왔다. 현재 코팅산업이나 접착 산업분야에서는 지(유)용성 폴리우레탄 수지를 수용성수지로 대체하는 차원을 넘어서 수용성/수분산성 폴리우레탄 수지만이 가질 수 있는 독특한 구조-물성 설계와 제조공정에 관한 연구까지 요구되고 있다[1,2].

이온기를 도입한 자기유화형 수용성/수분산성 폴리우레탄 수지의 일반적인 제조방법으로는 아세톤 분산프로세스와 프리폴리머 분산프로세스를 들 수 있다[2-5]. 아세톤 프로세스는 이온기가 도입된 폴리

[†] 교신저자 (e-mail: khs@hepce.com)

Table 1. Feed Compositions (in g)

(a) The variation of [DMPA]/[PTMG] mole ratio at constant [MDI]/[H₁₂-MDI] mole ratio (=1.0)

Samples	[DMPA]/[PTMG] Ratio	DMPA	PTMG	MDI	H ₁₂ -MDI
PHDP-1	1.0	9.2	137.2	26.2	27.4
PHDP-2	1.5	12.8	127.6	29.1	30.5
PHDP-3	2.0	16.0	119.5	31.5	33.0
PHDP-4	2.5	18.8	112.3	33.7	35.2
PHDP-5	3.0	21.3	105.9	35.6	37.2
PHDP-6	3.5	23.5	100.2	37.3	39.0

(b) The variation of [MDI]/[H₁₂-MDI] mole ratio at constant [DMPA]/[PTMG] mole ratio (=1.5)

Samples	[MDI]/[H ₁₂ -MDI] Ratio	DMPA	PTMG	MDI	H ₁₂ -MDI
DPPH-1	0.0/6.0	12.74	126.72	-	60.54
DPPH-2	0.7/5.3	12.76	126.94	6.76	53.54
DPPH-3	1.4/4.6	12.78	127.16	13.53	46.53
DPPH-4	2.1/3.9	12.80	127.39	20.32	39.47
DPPH-5	2.8/3.2	12.82	127.62	27.12	32.44
DPPH-6	3.5/2.5	12.85	127.83	33.94	25.38

* NCO wt-% of Prepolymer $\frac{[NCO]-[OH] \times 42.02 \times 2}{\text{Total weight of prepolymer}} \times 100 = \text{Fixed to } 3.05\%$

* Used wt. of TEA for Neutralization= [TEA]/[DMPA] = 1.2

* Used wt. of EDA for Chain extending = [NCO]-[OH]

* Total solid content (w/w%) = 30%

우레탄 수지를 아세톤이나 메틸에틸케톤(MEK)과 같은 케톤류의 유기용매 중에서 합성하고 저점으로 희석하여 물에 분산시킨다. 이 프로세스에서는 분산의 용이성과 안정성이 좋은 분산물을 얻을 수 있으나 분산물에 함유되어 있는 케톤류는 감압증류로 제거해야 하므로 우레탄 수분산체의 제조공정이 복잡하고 환경규제의 대상인 유기용매를 사용한다는 점이 문제가 된다. 반면 프리폴리머 분산 프로세스에서는 무용제상으로 폴리우레탄 프리폴리머를 제조한 후 물에 강제 분산시켜 제조하므로 아세톤 프로세스에(와) 비하여 제조공정이 단순하며, 특히 유기용매의 사용량을 현저하게 줄일 수 있는 장점을 가질 수 있다.

프리폴리머 분산 프로세스는 프리폴리머 말단의 NCO기와 물과의 반응성이 상대적으로 낮은 것을 이용하는 방법으로 프리폴리머 합성과 가지연장의 2단계로 진행된다[6]. 프리폴리머 합성단계에서는 분자량 범위가 600~6000인 폴리올과 잠재적 이온기를 가지고 있는 디올이나 디아민류의 유기분자를 지방족 디이소시아네이트류와 반응시켜 NOC 말단의 프리폴리머를 합성하고 중화반응으로 이온화시킨다. 가지연장 단계에서는 이온화된 저분자량의 프리폴리머를 물에 분산시키고 적절한 다가알콜이나 아민류로 가지연장시켜 안정화된 분산입자를 제조한다[3-5].

최근까지 프리폴리머 분산 시스템으로 제조한 수분산성 폴리우레탄 수지에 관한 대부분의 연구들은 이온기 함량, 경질분절(hard segment)과 연질분절(soft segment)의 상대적 비율, 반응물인 폴리올, 지방족 디이소시아네이트의 구조 및 이온기의 종류를 변화시키면서 분산입자의 크기 및 기계적 물성을 조사 하였다[7-10].

본 연구에서는 위 연구결과를 토대로 프리폴리머 분산 프로세스를 이용하여 방향족/지방족 혼합 이소시아네이트를 함유하는 PUD를 제조하고 분산안정성과 물성을 평가하였다. 특히 프리폴리머의 분자량을 일정하게 제조하여 이온성 화합물의 몰 함량과 방향족 디이소시아

네이트 혼합비율에 따른 PUD의 분산거동과 기계적, 열적성질을 조사 하였다.

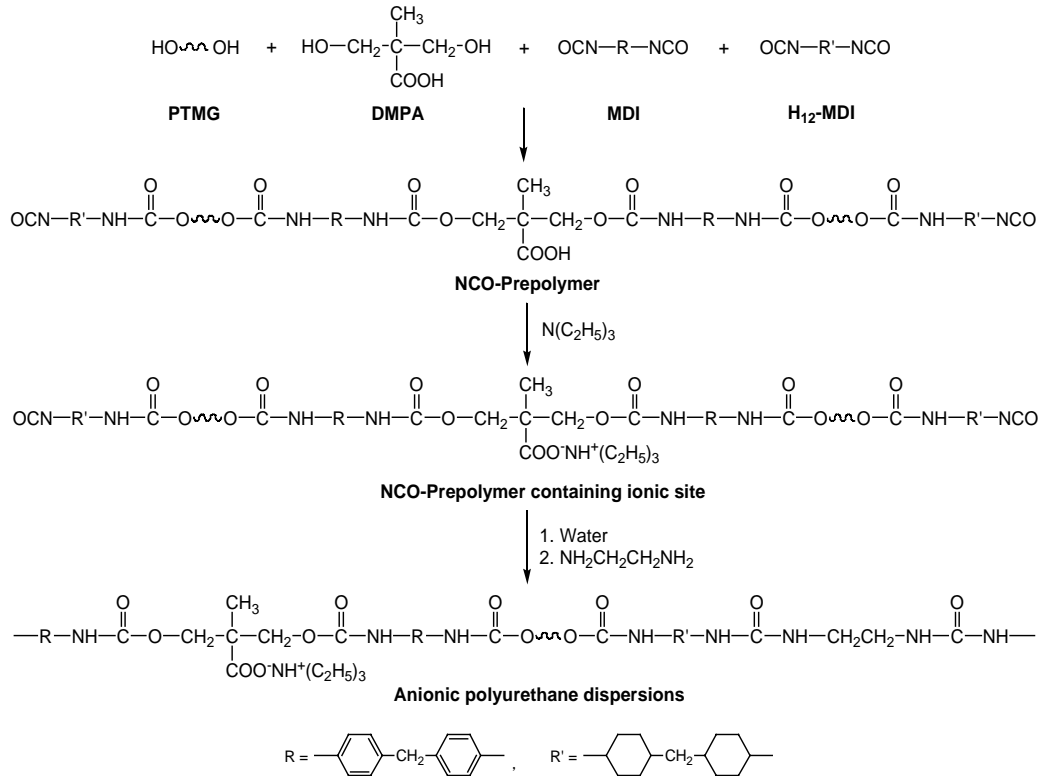
2. 실험

2.1. 시약

폴리올인 poly(tetramethyleneoxide)glycol (이하 PTMG, MW = 2000, Dow Chemical Co., Ltd.)을 100 °C에서 5 h 동안 감압 하에 탈수하여 사용하였다. 디이소시아네이트인 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (이하 MDI, 금호미쓰이화학)는 60 °C에서 여과하여 사용하였고, dicyclohexylmethane-4,4'-diisocyanate (이하 H₁₂-MDI, Bayer)은 10⁻³ mmHg의 감압상태에서 증류하여 사용하였다. 친수성을 부여하는 이온성 화합물인 dimethylol propionic acid (이하 DMPA, Aldrich Chem. Co.)와 중화제인 triethylamine (이하 TEA, Aldrich Chem. Co.) 및 가지연장제인 ethylene diamine (이하 EDA, Aldrich Chem. Co.) 그리고 용매인 N-methyl-2-pyrrolidone (이하 NMP, Junsei) 등은 정제 없이 1급 시약을 그대로 사용 하였다. 촉매로는 dibutyltin dilaurate (이하 DBTDL)를 사용 하였다.

2.2. 합성

균일한 반응을 위하여 반응기에 Table 1의 배합비에 따라 PTMG와 DMPA를 넣고 70 °C에서 교반시키면서 먼저 DMPA를 완전히 용해시켰다. 이때 DMPA의 용해를 촉진시키기 위하여 친수성 용매인 NMP를 전체용질의 5% 정도 첨가하였다. 이후 MDI와 H₁₂-MDI의 NCO기 반응성 차이[6]를 활용하기 위하여 온도를 60 °C로 유지시키면서 MDI, H₁₂-MDI, 그리고 촉매인 DBTDL을 동시에 첨가하고 3 h 이상 반응 시켜서 폴리우레탄 프리폴리머를 합성하였다. 반응의 진행은 점



Scheme 1. Synthetic process of polyurethane dispersion.

도상승으로 확인할 수 있었으며, 반응 초기에는 MDI가 먼저 반응함을 관찰할 수 있었다. 반응 종결점은 Dibutylamine (DBA) 역정적법 [13]으로 NCO 함량이 이론값에 도달함으로써 확인하였다. TEA를 첨가하여 프리폴리머를 중화시킨 후 강하게 교반하면서 일정속도로 증류수를 첨가하여 이온성 프리폴리머 수분산물을 제조하였다. 이온성 프리폴리머 수분산물을 10 °C로 냉각한 후 EDA를 용해시킨 증류수를 일정속도로 첨가하여 분산 입자 내에서 프리폴리머의 가지연장 반응을 유도하여 혼합 디이소시아네이트를 함유한 폴리우레탄 분산체를 제조하였다[5-12]. 단계별 반응과정을 Scheme 1에 나타내었다.

2.3. 도막제조

폴리우레탄 분산체를 테프론 필름 위에 도포한 다음 먼저 상온에서 자연 건조시켜 함수 도막을 제조하였다. 도막에 함유된 수분은 50 °C, 20 mmHg 감압에서 72 h 동안 건조시키고, 다시 110 °C, 20 mmHg 감압 하에서 12 h 동안 순차적으로 건조시켜 도막두께가 약 0.3 ± 0.05 mm인 건조도막을 제조하여 분광분석과 열적 및 기계적 물성 측정에 사용하였다.

2.4. 분석

폴리우레탄 분산체의 입자크기와 분포측정에는 동적광산란기(Dynamic Light Scattering, DLS, LPA-3000, 3100)를 사용하였고, 폴리우레탄 분산체의 점도는 30% 농도에서 Brookfield 점도계(DV-II⁺, LV type)를 사용하여 측정하였다. 폴리우레탄 분산체의 화학적 조성과 중화반응 및 고분자 사슬간 수소결합의 확인에는 적외선 분광분석기(FT-IR, Nicolet magma-IR spectrometer 550)와 핵자기공명분석기(FT-NMR, Varian Gemini-200, 200 MHz)를 사용하였다.

폴리우레탄 분산체 도막의 열적성질은 시차주사열량계(DSC, Differential Scanning Calorimeter, Shimadzu DSC-50)를 사용하여 온도측정 범위는 -100 ~ 330 °C이며, 가열속도는 질소기류 하에서 10 °C/min로 측정하였다. 열중량분석은 TGA (Thermo Gravimetric Analyzer, Shimadzu R4A)를 사용하였으며, 측정온도 범위는 30 ~ 600 °C, 가열속도는 10 °C/min로 조절하였다. 기계적 물성은 만능시험기(Universal Testing Machine, UTM, Model M-1130)를 사용하여 상온에서 50 mm/min Cross-head 속도로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 분광분석

Figure 1은 방향족 이소시아네이트와 지방족 이소시아네이트의 반응 몰비율을 1 : 1로 고정하고 Table 1(a)의 반응조건과 Scheme 1에 따라 합성한 카르복실 음이온을 친수성기로 하는 자기유화형 수분산성 폴리우레탄 프리폴리머의 적외선 분광스펙트럼이다. 스펙트럼에서 프리폴리머 연쇄 내의 COOH기가 TEA로 중화됨에 따라 COOH의 C=O 스트레칭 흡수피크가 1690 cm⁻¹에서 COO⁻의 C=O 스트레칭 흡수피크대인 1670 cm⁻¹으로 이동되었음을 확인할 수 있다[14]. 또한, [DMPA]/[PTMG]의 반응 몰비율이 증가함에 따라 COO⁻의 C=O 스트레칭인 1670 cm⁻¹ 흡수대도 비례적으로 증가하는 경향을 나타내고 있다(Figure 8). Figure 2는 Figure 1의 프리폴리머를 EDA로 쇠연장시킨 폴리우레탄 분산체의 적외선 분광 스펙트럼이고, Figure 3은 이들의 핵자기 공명스펙트럼을 나타낸 것이다. Figure 2에서 3000 cm⁻¹의 왼쪽부분에 이웃하여 나타나는 벤젠고리의 C-H 스트레칭 흡수피크와 1600 cm⁻¹과 1475 cm⁻¹가 항상 짝지어 나타나는 벤젠고리의 C=C 고

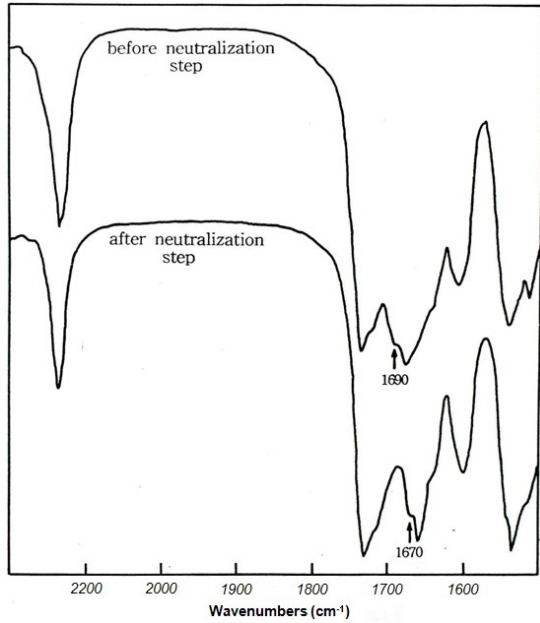


Figure 1. FT-IR Spectra of NCO-prepolymer (sample PHDP-1).

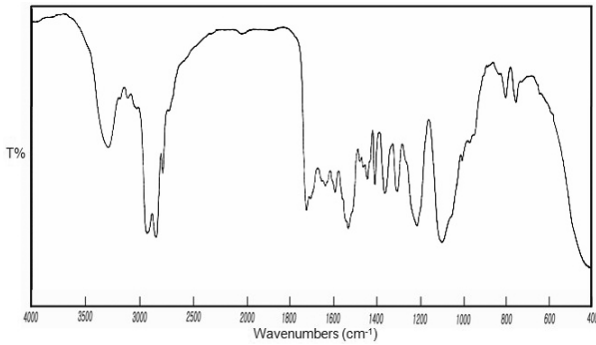


Figure 2. FT-IR Spectrum of PUD cast film (sample PHDP-2).

리스트레칭 흡수피크 및 810 cm^{-1} 의 벤젠고리의 C-H 면외굴곡진동 (out-of-plane bending vibration) 흡수피크로부터 MDI가, 그리고 사이클로hex산의 C-H 스트레칭 흡수피크대인 3000 cm^{-1} 의 오른쪽에 위치한 흡수피크와 1450 cm^{-1} 의 흡수피크로부터 지방족 H₁₂-MDI가 폴리우레탄 연쇄 내에 도입되어 있음을 알 수 있었다. 또한 Figure 3에서 MDI의 우레탄 결합 내에 존재하는 NH의 프로톤피크가 9.5 ppm에 그리고 벤젠핵에 존재하는 프로톤 피크가 7~7.5 ppm에서 관찰되었으며, H₁₂-MDI의 우레탄 결합 내에 존재하는 NH의 프로톤 피크가 6.0 ppm에 그리고 사이클로hex산의 메틸렌 프로톤 피크와 PTMG의 내부탄소의 프로톤(-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-)이 다른 프로톤피크와 겹쳐 1.5 ppm에서 확인할 수 있었으며, PTMG에서 산소에 결합된 탄소의 프로톤(-O-CH₂-CH₂-CH₂-O-)과 가지연장제로 사용된 ethylene diamine의 2개 탄소의 프로톤(-NH-CH₂-CH₂-NH-) 그리고 aliphatic isocyanate로 사용된 H₁₂-MDI가 우레탄 결합을 함으로써 생성된 우레탄 결합의 -NH-에 바로 이웃하는 사이클로hex산고리 탄소의 프로톤에 기인한 피크가 3.5~3.7 ppm에서 확인 됨으로써 혼합다이소시아네이트 함유 폴리우레탄 분산체의 합성이 분자설계대로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

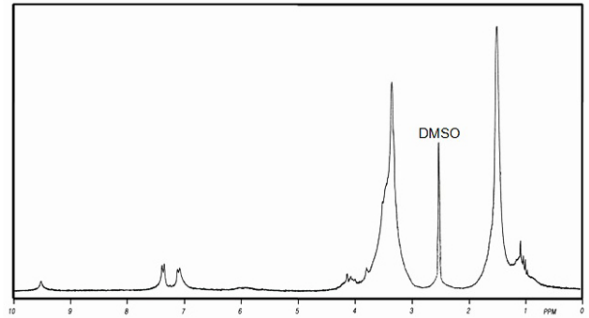


Figure 3. ¹H-NMR Spectrum of PUD cast film (sample PHDP-2).

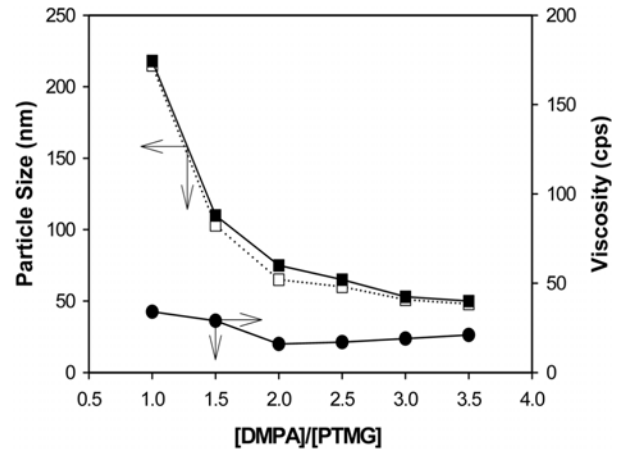


Figure 4. The variation of particle size and viscosity according to the [DMPA]/[PTMG] mole ratio at constant [MDI]/[H₁₂-MDI] mole ratio (= 1.0).

3.2. 입자크기 및 점도

[MDI]/[H₁₂-MDI]의 반응 몰비율을 1로 고정하여 합성한 자기유화형 폴리우레탄 분산체에서 DMPA 함량 증가에 따른 분산체의 입자크기 변화를 Figure 4에 나타내었다. 그림 중에서 점선은 가지연장 하기한 프리폴리머의 분산입자 크기를 음이온기의 함량 변화에 따라 표시한 것이다. [DMPA]/[PTMG]의 몰 비율 1.5~2.0 부근에서 프리폴리머의 입자크기와 PUD의 입자 크기 모두가 현저히 작아지며 몰 비율 2.0 이상에서는 입자크기의 변화가 둔화됨을 알 수 있었다. 이는 폴리우레탄 연쇄 내 음이온기의 자기유화성이 저 함량에서 크게 발휘되며, 일정 함량 이상에서는 포화됨을 의미한다. 특히 소수성이 상대적으로 큰 방향족 이소시아네이트가 50% 정도 포함된 분산체에서도 카르복실 음이온기의 자기유화성이 잘 발휘될 수 있음을 확인할 수 있었다. 이러한 경향은 지방족 이소시아네이트로 합성한 프리폴리머의 분산체나 폴리우레탄 분산체 모두에서 DMPA의 함량이 대략 7% 이상에서는 입자크기가 안정화 된다는 보고와 일치하였다[14,15]. 또한 프리폴리머와 쇠연장된 PUD의 입자 변화 경향이 극히 유사하여 자기유화형 분산체의 입자크기는 분자량이나 소수성 성분의 함량보다는 이온기의 함량에 더 큰 영향을 받으며, 프리폴리머의 가지연장 반응도 가지연장제가 프리폴리머 입자 내로 확산 침투되면서 진행되고 있음을 예측 할 수 있었다. Figure 5는 [DMPA]/[PTMG]의 반응 몰비율을 1.5로 고정된 음이온성 자기유화형 폴리우레탄 분산체의 입자크기를 우레탄 연쇄 내 MDI의 함량 변화에 따라 측정된 결과이다. 그림에서 방향

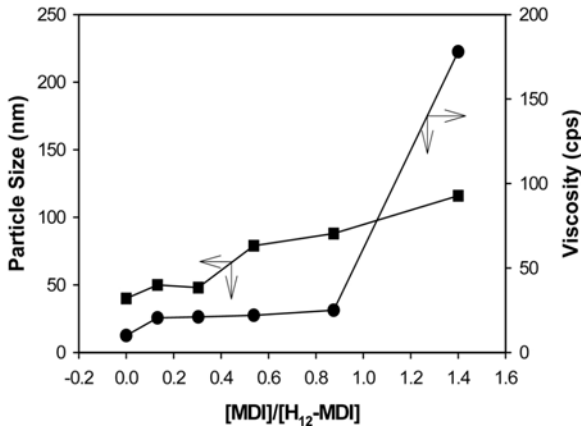


Figure 5. The variation of particle size and viscosity according to the [MDI]/[H₁₂-MDI] mole ratio at constant [DMPA]/[PTMG] mole ratio (= 1.5).

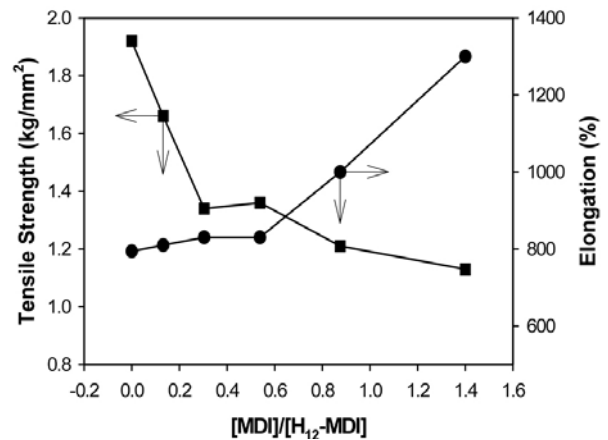


Figure 7. The variation of mechanical properties of PUD cast films according to the [MDI]/[H₁₂-MDI] mole ratio at constant [DMPA]/[PTMG] mole ratio (= 1.5).

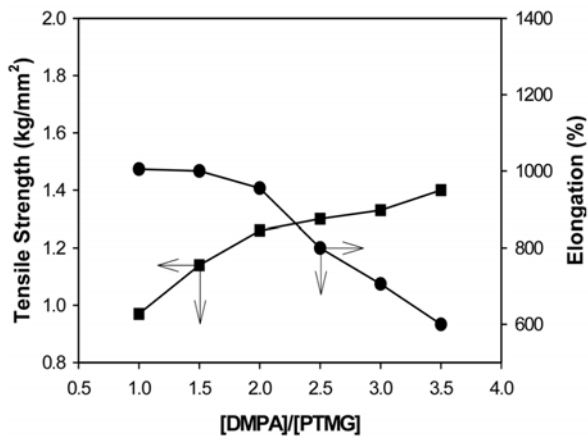


Figure 6. The variation of mechanical properties of PUD cast films according to the [DMPA]/[PTMG] at constant [MDI]/[H₁₂-MDI] mole ratio (= 1.0).

즉 디이소시아네이트의 몰 비율이 0.3 이상에서는 PUD의 입자 크기가 거의 MDI의 함량에 비례해서 커지고 있는 경향을 나타내고 있다. 이는 방향족 화합물의 함량이 증가됨에 따라 우레탄 연쇄의 수소성 증가와 더불어 유연성이 감소하여 분산시 상전이가 방해될 뿐 아니라 분산 입자가 커지는 것으로 예측 할 수 있었다.

한편, 분산체의 점도변화는 Figure 4와 같이 [MDI]/[H₁₂-MDI]의 몰비율을 1로 고정된 경우에는 입자크기의 변화에 따라 [DMPA]/[PTMG]의 몰비율이 약 2 부근에서 최저점을 나타내고 있으며, Figure 5와 같이 [DMPA]/[PTMG]의 몰비율을 1.5로 고정하고 우레탄 연쇄 내에 방향족 디이소시아네이트의 함량을 증가시켰을 때는 [MDI]/[H₁₂-MDI]의 일정 몰비율 이상에서 입자크기의 변화보다 더 큰 폭으로 분산체의 점도가 급격하게 커지는 것으로 나타났다. 일반적으로 분산체의 점도에 영향을 주는 인자로 분산체 입자의 농도, 크기, 분산정도, 입자와 입자 사이의 상호관계 또는 유화상태의 전단율(shear rate) 등[16-18]이 있는데, 본 연구결과에서의 점도 변화들은 음이온성 분산체 입자간 정전기력과 입자들의 수소결합력 사이의 평형관계에 기인한다고 생각할 수 있다. 즉, DMPA 함량이 증가함에 따라 분산체 입자표면의 카르복실 음이온기에 의한 정전기적 반발력이 증가되어 점도의 저하가

일어나지만, MDI의 함량을 일정 몰 비율 이상([MDI]/[H₁₂-MDI] > 1)으로 증가시키면 분산체 입자의 수소성 증대와 유연성 부족으로 입자크기의 증가와 더불어 음이온기와 물 또는 우레탄기와 물과의 수소결합력이 정전기력 보다 커져 점도가 증가하는 것으로 생각할 수 있다. Figure 4에서 분산체의 점도가 [DMPA]/[PTMG] > 2에서 약간씩 증가하는 것은 분산체 입자크기가 점도와 반비례 한다는 Buscall[19]과 Frisch[20] 등이 연구한 결과와도 일치함을 알 수 있었다. 또한 이온성 PUD 입자의 분산 안정성을 확인하기 위해 분산입자의 표면전위(제타전위)를 이용하기도 한다[21-23]. 일반적으로 이온기를 부여하는 DMPA의 함량이 프리폴리머의 무게당 최소 2.1%까지 사용한 경우에도 안정적이라고 보고되고 있다[23]. 그런데 본 연구에서는 최소 4.3% 이상을 사용하였기에 별도의 제타전위를 측정하여 이온의 안정성을 확인하지는 않았다.

3.3. 기계적 성질

폴리우레탄 분산체의 음이온기 함량변화와 방향족 디이소시아네이트 함량 변화에 따른 기계적 물성변화를 각각 Figures 6과 7에 나타내었다. Figure 6에서 [MDI]/[H₁₂-MDI]의 몰비율을 1로 고정하고 DMPA의 함량을 증가 시켰을 경우 인장강도는 DMPA의 함량에 따라 증가되나 파단신율은 반대로 감소하는 경향을 나타내고 있다. 더욱이 [DMPA]/[PTMG] 몰 비율 2.0을 임계값으로 하여 그 이상에서는 분산체 도막의 인장강도는 DMPA 함량의 영향이 감소하는 대신 파단신율에 대한 영향은 역으로 증가하는 경향을 보여주고 있다. Figure 8은 Table 1(a)와 같이 DMPA 함량을 증가시켰을 때 이오노머의 수소결합형성을 확인하기 위한 적외선 분광분석 결과이다. 1700~1715 cm⁻¹ 부근의 정렬 및 비정렬 수소결합 특성 흡수대가 나타나고 있으며, DMPA의 함량이 증가함에 따라 특성흡수대도 커지는 경향을 확인할 수 있었다. 따라서 DMPA의 함량이 증가함에 따라 분산체 도막의 인장강도가 증가하는 것은 분산체 도막의 연쇄 내 하드세그먼트의 함량 증가로 인한 폴리우레탄 연쇄간 및 DMPA의 카르복실산기간의 수소결합 증대에 기인한 것으로 생각할 수 있다[24,25]. 반면 파단신율이 감소하는 것은 이오노머 내 하드세그먼트 함량 증가로 인한 소프트세그먼트 함량의 상대적 감소와 수소결합에 의한 경직성 때문으로 예측할 수 있다.

한편 Figure 7에서와 같이 [DMPA]/[PTMG]의 몰비를 1.5로 고정시

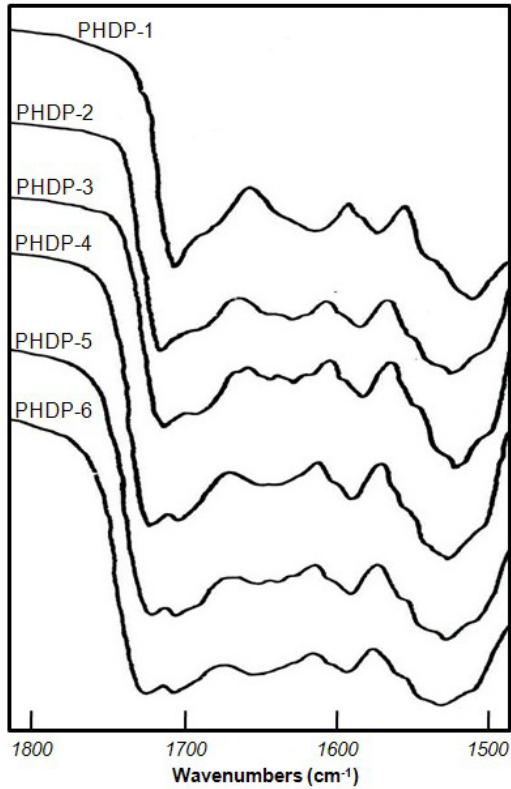


Figure 8. FT-IR spectra of PUD cast films with various [DMPA]/[PTMG] mole ratio at constant [MDI]/[H₁₂-MDI] mole ratio (= 1.0).

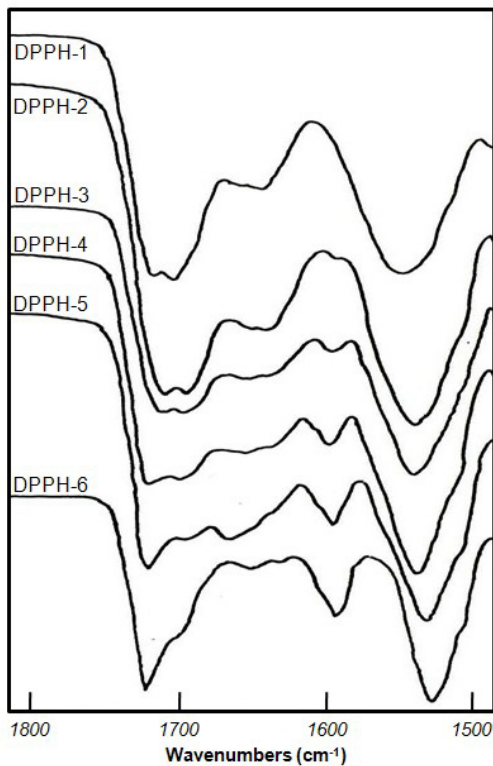


Figure 9. FT-IR spectra of PUD cast films with various [MDI]/[H₁₂-MDI] mole ratio at constant [DMPA]/[PTMG] mole ratio (= 1.5).

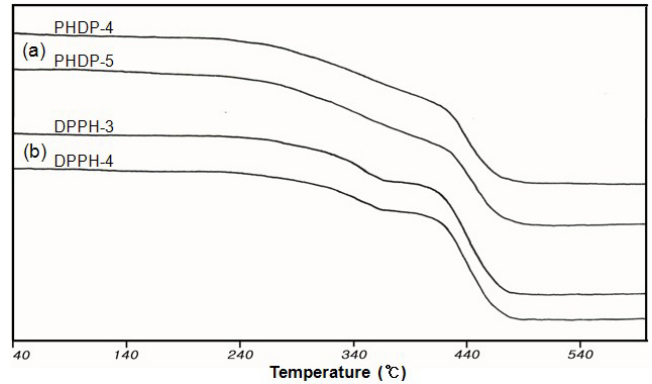
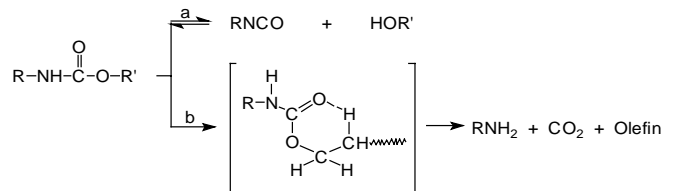


Figure 10. TGA curves of PUD cast films; (a) The variation of [DMPA]/[PTMG] mole ratio at constant [MDI]/[H₁₂-MDI] mole ratio (=1.0), (b) The variation of [MDI]/[H₁₂-MDI] mole ratio at constant [DMPA]/[PTMG] mole ratio (= 1.5).



Scheme 2. Thermal decomposition modes of urethane.

키고 MDI의 함량을 변화시켰을 때는 MDI의 함량이 증가됨에 따라 분산체 도막의 인장강도는 감소하고, 판단신율은 증가되는 경향을 나타내고 있다. 여기에서도 Figure 6에서와 같이 인장강도와 판단신율의 변화가 급격히 일어나는 임계 MDI의 함량을 나타낸다. 이것은 두개의 다른 구조를 갖는 디이소시아네이트가 분산체 도막의 연쇄 내에 도입됨으로써 하드세그먼트의 결정성과 연쇄간 및 카르복실기간 수소결합량이 저하되기 때문이다[26]. 이는 Figure 9의 스펙트럼에서 알 수 있듯이 MDI의 함량이 증가됨에 따라 수소결합을 한 C=O 스트레칭 흡수피크인 1700 cm⁻¹ 부근의 흡수대가 감소함을 확인함으로써도 예측 할 수 있었다.

3.4. 열적 성질

음이온성 폴리우레탄 분산체로부터 제조한 도막의 대표적인 열분해거동을 Figure 10에 나타내었다. Figure 10에서 (a)는 [MDI]/[H₁₂-MDI]의 몰비율이 1이고, [DMPA]/[PTMG]의 몰 비율이 각각 2.5와 3.0인 경우의 열분석도이며, (b)는 [DMPA]/[PTMG]의 몰비를 1.5로 고정시키고 [MDI]/[H₁₂-MDI]의 몰비율이 각각 0.3과 0.54이었을 때의 열분석도를 나타낸 것이다. 모두 450 °C 부근에서 분해되지만 분산체 도막의 연쇄 중에 DMPA의 함량과 MDI의 함량이 낮은 (b)의 경우에는 360 °C 부근에서 1차 분해반응이 진행되는 것을 알 수 있으나, DMPA의 함량과 MDI의 함량이 모두 높은 (a) 경우에는 1차 분해반응이 잘 나타나지 않음을 알 수 있다. 일반적으로 우레탄의 분해는 Scheme 2에서와 같이 평형반응 과정(a)과 고리제거반응(cyclic elimination) 과정(b)으로 진행된다[27]. 여기서 폴리올 말단의 β-수소가 관여되는 탈이산화탄소 반응은 특히 방향족 이소시아네이트계 폴리우레탄에서 잘 일어나는 것으로 보고되어져 있다[28,29]. 따라서 Figure 10의 (b)에서 1차 분해반응단계는 (a)의 조건에 비하여 MDI의

Table 2. The Characteristic Values of TGA Curves of PUD Cast Films

Samples	Weight loss temp. (°C)			Samples	Weight loss temp. (°C)		
	5%	10%	30%		5%	10%	30%
PHDP-1	275.8	315.8	392.9	DPPH-1	266.1	300.1	390.7
PHDP-2	268.5	308.2	384.2	DPPH-2	266.9	301.8	387.3
PHDP-3	243.7	284.3	364.4	DPPH-3	267.5	300.2	385.2
PHDP-4	239.5	284.3	363.5	DPPH-4	267.8	304.0	384.0
PHDP-5	233.8	272.8	347.6	DPPH-5	267.9	305.1	383.2
PHDP-6	227.5	266.7	343.6	DPPH-6	275.8	310.6	381.8

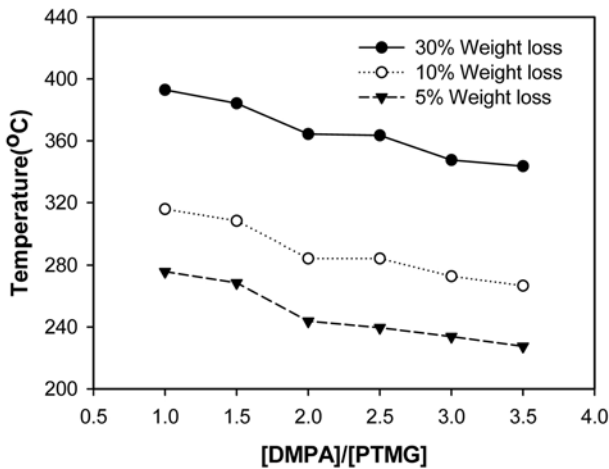


Figure 11. Weight loss plots of PUD cast films for various [DMPA]/[PTMG] mole ratio at constant [MDI]/[H₁₂-MDI] mole ratio (= 1.0).

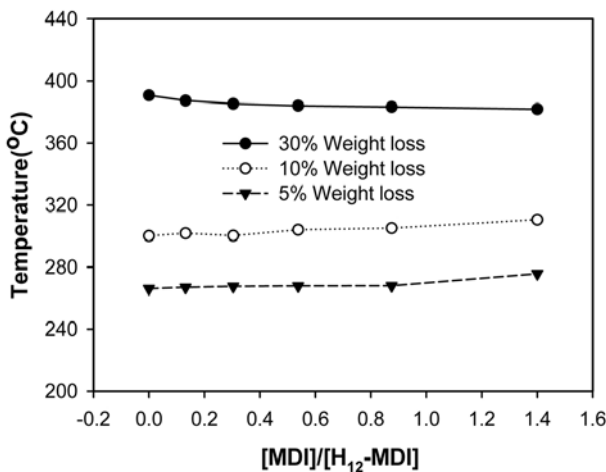


Figure 12. Weight loss plots of PUD cast films for various [MDI]/[H₁₂-MDI] mole ratio at constant [DMPA]/[PTMG] mole ratio (= 1.5).

높은 혼합배합의 영향인 것으로 생각할 수 있다. 배합조건이 서로 다른 수분산성 폴리우레탄 분산체들의 열분해 특성 값들을 Table 3과 Figure 12 및 Figure 13에 나타내었다. Figure 12에서 분산체 도막의 연쇄 내 DMPA 함량이 [DMPA]/[PTMG] 몰 비율로 1.5 이상인 경우 열분해온도가 현저히 낮아지는 것을 알 수 있다. 이것은 분산체 도막

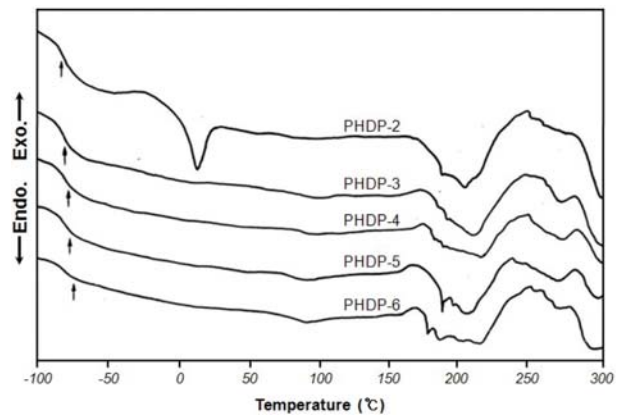


Figure 13. DSC thermograms of PUD cast films for various [DMPA]/[PTMG] mole ratio at constant [MDI]/[H₁₂-MDI] mole ratio (= 1.0).

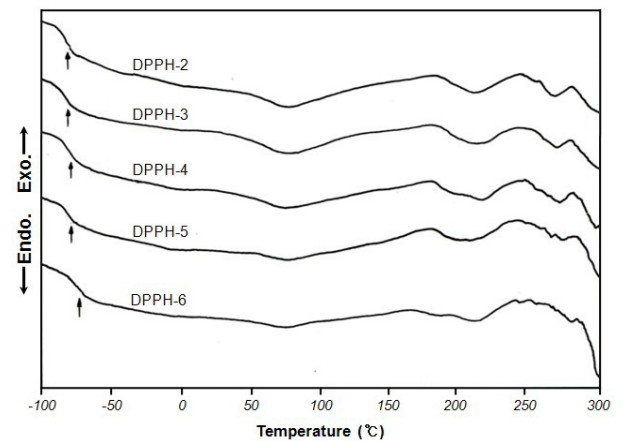


Figure 14. DSC thermograms of PUD cast films for various [MDI]/[H₁₂-MDI] mole ratio at constant [DMPA]/[PTMG] mole ratio (= 1.5).

의 연쇄 내 높은 MDI의 함량과 분자구조 내에 카르복실산기를 갖는 DMPA의 상호작용으로 탈이산화탄소 반응이 촉진되기 때문이라고 생각된다. 분산체 도막 내 MDI의 함량과 열분해 온도와의 관계를 나타낸 Figure 13에서는 5% 무게손실 온도와 10%, 30% 무게손실온도 모두 10 °C 정도의 온도차이만을 나타내고 있어 이오노머 내 MDI의 혼합효과가 거의 없는 것을 알 수 있다. 다만, 5% 무게손실과 10% 무게손실 온도는 MDI의 함량에 따라 분해온도가 약간 증가하는 경향을 보이고 있어 방향족 이소시아네이트는 분해개시온도에 영향을 주는

것으로 생각할 수 있다. 특히 Figure 13은 분산체 도막의 열분해 거동에 영향을 가장 많이 미치는 DMPA 함유 농도에서 MDI 함량의 변화에 따른 열분해 특성값의 변화를 나타낸 것이므로 DMPA의 함량이 다른 폴리우레탄 분산체 도막에서는 MDI의 혼합효과가 더욱 작을 것으로 예측된다.

Figures 14와 15는 각각 DMPA의 함량과 MDI의 함량을 변화시킨 분산체 도막의 DSC 열분석도이다. Figure 14에서 DMPA의 몰비율이 1.5 이상인 경우 하드세그먼트 Tm이 나타나며, DMPA의 함량이 증가함에 따라 소프트세그먼트의 Tg는 모두 -70 °C 부근으로 변화가 거의 없음을 알 수 있다. 이것은 MDI의 배합량을 50%로 고정하고 과량의 DMPA를 반응시켰으므로 분산체 도막 내의 하드세그먼트는 MDI/DMPA로 이루어져 있는데 비하여 소프트세그먼트는 H₁₂-MDI/PTMG/ DMPA의 혼합형으로 이루어질 수 있기 때문이라고 생각된다. 더욱이 DMPA 함량이 증가함에 따라 하드세그먼트의 Tm 영역이 넓어지고 복잡해지는 것은 하드세그먼트 내 카르복실기의 증가로 하드세그먼트의 카르복실기와 상호작용이 증대되며 중화제인 TEA 제거가 느리게 진행되기 때문이다. Figure 14의 열분석도에서 분산체 도막의 Tg와 하드세그먼트의 Tm 모두 MDI 함량의 영향이 거의 없는 것을 알 수 있다. 이는 DMPA의 함량이 낮아 전체적으로 하드세그먼트의 형성이 적으며, 소프트세그먼트는 MDI/H₁₂-MDI/PTMG 혼합형으로 이루어져 있기 때문이다. 다만, MDI의 반응 몰비율이 1.4인 DPPH-6의 경우 Tg가 약간 증가하는 것을 나타내고 있다. 이는 소프트세그먼트 내 높은 농도로 존재하는 MDI계 우레탄 결합의 상호작용 때문이라고 생각된다[26].

4. 결 론

음이온성 폴리우레탄 분산체의 연쇄 내 [MDI]/[H₁₂-MDI] 몰비율을 1로 고정하였을 때 분산체의 입자크기 변화와 점도변화로부터 분산체의 자기유화성은 이온기의 함량이 [DMPA]/[PTMG] = 1.5~2.0 부근에서 최대가 됨을 알 수 있었다. 그러나 분산체의 연쇄 내 MDI함량이 임계값 이상에서는 소수성의 영향이 급격하게 증대되는 경향을 나타냈다. DMPA 함량 증가에 따른 하드세그먼트의 증대 및 분자간 수소결합의 증대로 분산체 도막의 기계적 물성이 변화되나 DMPA의 함량이 낮게 고정된 조건에서는 하드세그먼트가 형성되지 않아 방향족 이소시아네이트의 배합효과가 나타나지 않았다. 분산체 도막의 열분해 거동에서도 카르복실기를 갖는 DMPA 함량의 영향은 크게 나타나지만 방향족 이소시아네이트 함량의 영향은 상대적으로 적었다. 또한, 본 실험조건 내에서 DMPA 함량변화와 MDI 함량변화가 분산체 도막의 Tg에 영향을 미치지 않았다.

참 고 문 헌

1. D. Dieterich, In Progress in Organic Coatings, **9**, 281 (1981).
2. Bayer AG, Ger. Offen., 1,495,745 (1963).

3. U. S. Patent, 3,479,310 (1969).
4. D. Dieterich and H. Reiff, *Angew. Makromol. Chem.*, **26**, 85 (1972).
5. D. Dieterich and H. Reiff, *Adv. Urethane Sci. Technol.*, **4**, 112 (1976).
6. C. Hepburn, *Polyurethane Elastomers*, 2^d edition, 10, Elsevier Science Publishers Ltd, New York (1991).
7. B. K. Kim and T. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 393 (1991).
8. B. K. Kim and T. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 2295 (1991).
9. C. K. Kim, B. K. Kim, and H. M. Jeong, *Colloid and Polym. Sci.*, **269**, 895 (1991).
10. T. K. Kim and B. K. Kim, *Colloid and Polym. Sci.*, **269**, 889 (1991).
11. U. S. Patent, 2,968,575 (1954).
12. U. S. Patent, 3,437,624 (1969).
13. D. J. David and H. B. Staley, *Analytical chemistry of polyurethane, Hight polymer series, XVI, Part III*, Wiley Interscience, New York (1969).
14. I. K. Han, B. K. Oh, Y. M. Lee, and S. T. Noh, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **3**, 595 (1992).
15. D. Dieterich, *Progr. Org. Coat.*, **9**, 281 (1981).
16. I. R. Rutger, *Rheol. Acta*, **2**, 305 (1962).
17. K. W. Kim, *Polymer(Korea)*, **4**, 96 (1980).
18. F. L. Saunder, *Rheological properties of Latex*, In *Advances in Emulsion Polymerization and Latex Technology*, vol II, Notes Compiled by M. El-Aasser, Lehigh Univ., Bethlehem, PA. (1990).
19. R. Buscall, T. Corner, and J. F. Stageman, In *Polymer Colloids*, Elsevier, New York (1985).
20. K. C. Frisch and D. Klempner, In *Advances in urethane Science and Technology*, 121, Technomic Publishing Company, Weatport (1987).
21. S. M. Huang and Y. K. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **105**, 3794 (2007).
22. D. Vanessa, G. Alessandro, N. B. Mohamed, B. Anne, E. Gilles, and J. L. Pautaux, *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 700 (2004).
23. I. H. Kim, J. S. Shin, I. W. Cheong, J. I. Kim, and J. H. Kim, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **207**, 169 (2002).
24. O. Lorenz and H. J. August, *Angew. Makromol. Chem.*, **63**, 11 (1977).
25. C. Hepburn, In *Polyurethane Elastomers*, Elsevier Science Publishers Ltd, New York (1982).
26. T.-O. Ahn, S.-U. Jung, H.-M. Jeong, and S.-W. Lee, *J. Apply. Polym. Sci.*, **51**, 43 (1994).
27. H. J. Fabris, *Adv. Urethane Sci. Technol.*, **4**, 89 (1976).
28. E. Oyer and G. C. Wright, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 2138 (1959).
29. Y. Chem and Y.-L. Chem, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 435 (1992).