

Monomeric Diol에 따른 수분산 폴리우레탄의 합성 및 특성

신상훈^{1,2} · 정부영² · 정일두¹ · 조남주¹ · 천정미² · 천제환^{1,2†}

¹부산대학교 고분자공학과, ²한국 신발·피혁 연구소
(2010년 6월 8일 접수, 2010년 8월 19일 수정, 2010년 8월 24일 채택)

Synthesis and Properties of Polyurethane Dispersion Containing Monomeric Diol

Sang-Hoon Shin^{1,2}, Boo-Young Jeong², Il doo Chung¹, Nam-Ju Jo¹, Jung-Mi Cheon², and Jae-Hwan Chun^{1,2†}

¹Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University,

²Korea Institute of Footwear and Leather Technology (KIFLT)

(Received June 8, 2010; Revised August 19, 2010; Accepted August 24, 2010)

요약: 본 연구에서는 수분산 폴리우레탄에 영향을 미치는 여러 가지 요인을 알아보기 위해 monomeric diol의 종류, polyol/monomeric diol 몰비 및 dimethylolpropionic acid (DMPA)의 함량에 따라 수분산 폴리우레탄의 물성변화를 알아보았다. Polyester type polyol, 4,4-dicyclohexylmethane diisocyanate (H₁₂MDI), DMPA 그리고 monomeric diol을 반응시켜 prepolymer를 제조한 후 이를 연속상에 분산시켜 수분산 폴리우레탄을 합성하였다. 열적 특성에서 monomeric diol의 분자량, monomeric diol 함량 및 DMPA 함량이 증가함에 따라 T_g가 미세하게 증가하였다. 기계적 물성을 평가한 결과, monomeric diol의 분자량과 polyol/monomeric diol에서 monomeric diol의 함량 및 DMPA 함량이 증가함에 따라 인장강도는 증가하였다. 접착강도는 polyol/monomeric diol의 몰비가 8 : 2 일 때 가장 높은 값을 나타내었다.

Abstract: In this study, polyurethane dispersion was prepared by polyester polyol, 4,4-dicyclohexylmethane diisocyanate (H₁₂MDI), dimethylolpropionic acid (DMPA), and monomeric diol. The effect of various monomeric diol, polyol/monomeric diol molar ratio and DMPA contents on the properties of polyurethane dispersion were investigated. As the molecular weight of monomeric diol and monomeric diol molar ratio increased, T_g gradually increased. And when DMPA contents increased, also T_g gradually increased. In the results of mechanical properties, when the molecular weight of monomeric diol, monomeric diol molar ratio of polyol/monomeric diol and DMPA contents increased, tensile strength was increased. Finally, optimum peel strength obtained when polyol/monomeric diol ratio was 8 : 2.

Keywords: waterborn polyurethane, monomeric diol, water resistance, adhesive

1. 서 론

Polyisocyanates의 반응 화학이 O. Bayer에 의해서 처음으로 제시된 1930년대 이후 foam, elastomer 및 코팅 개발의 기초가 되었으며, 현재까지 폴리우레탄의 합성 방법은 다양한 형태로 폭넓게 발전하여 왔다[1].

폴리우레탄(PU)은 화학적으로 활성 수소기(-OH)를 가지고 있는 폴리올(Polyol)과 이소시아네이트(Isocyanate)기(-NCO)를 가지고 있는 디이소시아네이트(Diisocyanate)의 부가반응에 의하여 형성된 우레탄 결합을 일정량 이상 함유하고, 1,000 g/mol 이상의 분자가 결합된 고

분자 화합물이다. 또한 일반적으로 우레탄기는 다른 구조 단위에 비해 오히려 소량이고 우레탄기 이외 부분의 구조는 다종다양하기 때문에 폴리올과 이소시아네이트의 종류와 결합에 따라 선택할 수 있으며 발포체, 엘라스토머, 접착제, 도료, 섬유 합성 피혁 등 고분자 재료의 거의 모든 분야에 광범위하게 응용 가능하다 [2-9].

폴리우레탄은 분리된 블록 코폴리머(Block copolymer)로써 일반적으로 소프트세그먼트(Soft segment)와 하드세그먼트(Hard segment)로 구분된다. 소프트세그먼트에는 분자량이 400~3,000 g/mol을 갖는 폴리올로 구성되는데 폴리올에는 폴리에스테르 또는 폴리에테르계로

†Corresponding author: Jae-Hwan Chun (jhchun@kiflt.re.kr)

구성된다. 폴리에스테르계 폴리올은 에스테르결합의 강한 상호작용 때문에 폴리우레탄 물성에 있어서 인장강도, 열적안정성, 내약품성의 우수한 특성이 있으며, 저온에서도 좋은 탄성을 나타냄으로 합성피혁이나 인공피혁에 사용되며 섬유 코팅제로서 사용가능하다. 또한 하드세그먼트에 속하는 디이소시아네이트는 크게 방향족과 지방족으로 나눌 수 있으며 폴리올과의 반응에 있어 방향족이 지방족보다 훨씬 빠른 반응성을 가지고 있다. 하지만 황변성을 가지고 있기 때문에 미관상 지방족 이소시아네이트를 사용하기도 하며 내용매성과 빛 안정성의 장점을 가지고 있다[12,13].

그러나 현재 폴리우레탄은 대부분 유기용제로부터 얻어지며 유기용제의 사용은 휘발성 유기용제(VOC)로 인한 작업시 유해성과 안전성 등이 큰 문제가 되고 있다. 더구나 1980년대 후반부터 지구 환경 및 자원의 보존과 절약에 관한 문제가 중요한 관심으로 부각되면서, 환경 보호 측면에서 VOC 삭감의 일환으로 산업 전반에 걸쳐 새로운 친 환경적 소재 및 공정 체계의 개발에 대한 요구를 더욱 절실히 요구하게 되었다. 이에 미국, 유럽 등지에서는 폴리우레탄 소재의 수성화 또는 수분산화 연구를 지속적으로 진행하여, 유기 용제형 폴리우레탄 수지와 같은 우수한 물성을 가지면서 환경 친화적인 제품을 개발, 많은 부분이 상업화 단계에 있다[5,8-16].

수분산 폴리우레탄의 물성과 특성에 영향을 줄 수 있는 요소들을 알아보기 위해, prepolymer 혼합법과 중화 유효법을 이용하여 수분산 폴리우레탄을 제조하여 크게 세 가지의 요소들의 영향을 살펴보았다.

첫째, DMPA 함량과 polyol/monomeric diol 몰비를 일정하게 고정시킨 뒤 monomeric diol의 종류에 따라 수분산 폴리우레탄에 미치는 영향을 알아보았다.

둘째, DMPA 함량과 monomeric diol의 종류를 고정시키고, polyol/monomeric diol의 몰 비율에 따른 수분산 폴리우레탄의 물성과 특징 변화를 살펴보았다.

마지막으로 monomeric diol의 종류와 polyol/monomeric diol 몰 비를 고정시킨 뒤 DMPA의 함량에 따른 수분산 폴리우레탄의 변화를 관찰하였다.

일반적으로 수분산 폴리우레탄에서 DMPA 함량이 증가함에 따라 수분산 폴리우레탄 입자의 분산이 용이하다는 장점이 있지만 초기접착력이 떨어진다는 단점을 가지고 있다. 본 연구에서는 이러한 단점을 개선하고자 DMPA 함량을 줄이는 대신 monomeric diol을 추가하여, 하드세그먼트 함량을 조절하면서, 열적, 기계적 물성 및 접착력에 미치는 영향을 알아보고자 하였다.

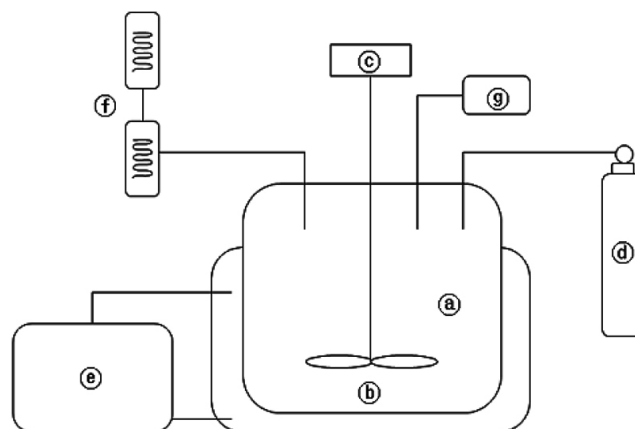


Figure 1. Schematic diagram of synthetic apparatus-2 ; ① Dual reactor, ② Impeller, ③ mechanical stirrer, ④ Nitrogen Bomb, ⑤ Water thermostat, ⑥ Reflux condenser, and ⑦ Sample Injection Adapter.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

수분산 폴리우레탄 제조시 사용된 폴리올로는 대원 폴리머(주)사의 에스테르형인 DT-2040 (adipic acid/neopentylglycol, Mw = 2000 g/mol, B-20)을 80°C의 진공오븐에서 8 h 이상, 수분기를 0.01% 미만으로 정제하여 사용하였다. 이소시아네이트로는 Aldrich사의 4,4-dicyclohexylmethane diisocyanate (H₁₂MDI)를 사용하였고, short chain 역할을 하는 각각의 diol도 Aldrich사를 사용하였다. 친수성기를 도입하기 위하여 Aldrich사의 Dimethylol propionic acid (DMPA), 촉매는 Aldrich사의 Dibutyltin dilaurate (DBTDL), 사슬연장제로 Junsei Chemical사의 ethylene diamine (EDA)과 용제는 Junsei Chemical사의 methyl ethyl ketone (MEK)를 정제과정 없이 그대로 사용하였다.

2.2. 실험 방법

수분산 폴리우레탄을 합성하기 위하여 Figure 1과 같은 반응기에 Table 1과 같은 조건으로 NCO/OH 비율을 1.3으로 하여 폴리올과 각각의 다이올을 칭량하여 투입하고, 80°C에서 1 h 동안 균일하게 혼합하였다. 이 때 만약에 남아있을 수분을 제거하기 위해 vacuum pump로 수분을 제거하였다. 그 후 NMP 10 g에 녹인 DMPA 및 촉매인 DBTDL을 투입하고 질소를 통과시키면서 1 h 동안 균일하게 혼합하였다. 균일하게 혼합된 후 sample injection adapter에 디이소시아네이트를 30 min 동안 적가하면서 약 4 h 동안 반응시켰다. 반응물의 NCO 함량은 dibutylamine back-titration법을 통해 확인하였으며, 이론적 NCO 함량에 도달할 때까지 합성반응을 진행하였다.

반응 온도를 40°C로 낮추고 계산된 양의 TEA를

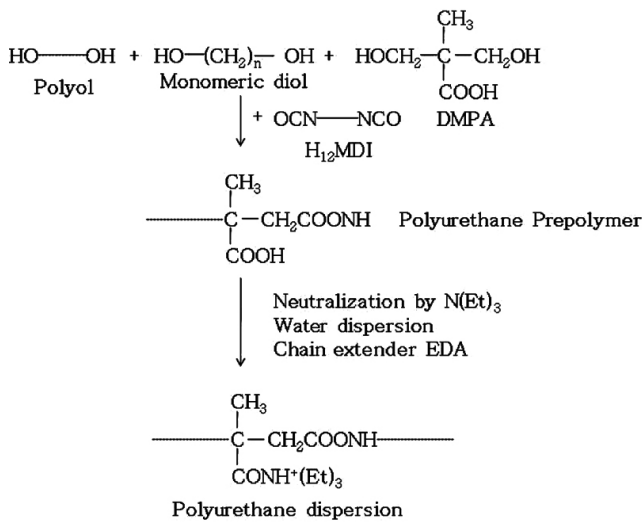


Figure 2. Schematic mechanism of polyurethane dispersion.

Table 1. Recipe for polyurethane dispersion

SAMPLE	Mole Ratio Polyol (B-20)	Mole Ratio diol	Ionic group (wt%)*
SH-1	8	1,2-ethandiol 2	2.5
SH-2	8	1,3-propandiol 2	2.5
SH-3	8	1,4-butandiol 2	2.5
SH-4	8	1,5-pentandiol 2	2.5
SH-5	8	1,6-hexanediol 2	2.5
SH-6	10	diol 0	2.5
SH-7	9	1,6-hexanediol 1	2.5
SH-8	7	1,6-hexanediol 3	2.5
SH-9	8	1,6-hexanediol 2	2.0
SH-10	8	1,6-hexanediol 2	3.0
SH-11	8	1,6-hexanediol 2	3.5

MEK 약 5 g에 희석시켜 투입하고 1 h 중화반응을 시켜 이온화된 NCO 말단 프리폴리머를 얻었다. 여기에 증류수를 투입하며 600 rpm으로 교반을 하면서 수분산된 NCO 말단 프리폴리머를 얻었고 계산된 양의 EDA를 소량의 MEK에 녹여 반응기에 투입하고 1 h 동안 반응시켜 최종 채연장된 PUD를 합성하였다. 이 때 고형분의 함량은 30 wt%로 하였다.

2.3. 수분산 폴리우레탄의 물성 분석

수분산 폴리우레탄의 합성 유무를 확인하기 위해 Fourier transform infrared spectrometer (JASCO, FT/IR-6200)를 이용하여 확인하였고, 이때 파장범위 4,000~400 cm^{-1} 에서 주사회수를 30으로 하였다. 열적 성질은 DSC (differential scanning calorimeter, Dupont Instrument Model-

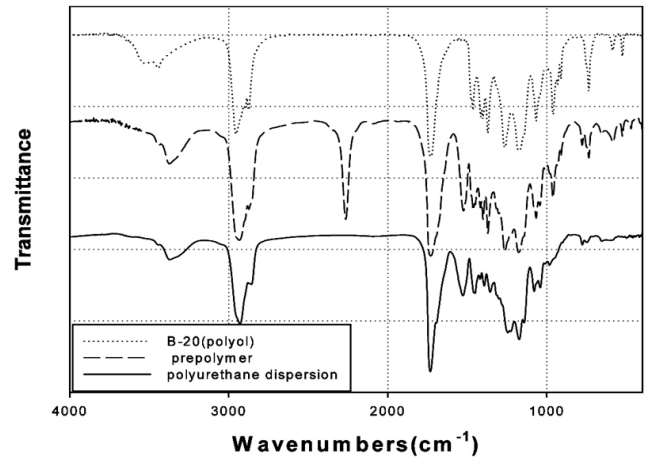


Figure 3. FT-IR spectra of polyurethane dispersions.

910)를 질소 기류하에서 -90~200°C 범위에서 10°C/min의 승온 속도로 분석하였다. 물리적 특성은 universal testing machine (UTM, model; DTU-900MHA)을 사용하여 응력-변형을 곡선을 얻었으며, 이로부터 인장강도 및 신장률을 측정하였다. 또한 평가시편은 길이 20 mm, 폭 10 mm, 두께는 약 ± 0.5 mm, cross-head speed는 500 mm/min의 조건으로 하여 상온에서 측정하였다. 기계적 물성은 시편 5개를 측정하여 평균값으로 하였다.

합성된 수분산 폴리우레탄을 접착제로 응용하기 위하여 접착력 평가를 진행하였다. 신발 밑창용 고무를 2×10 cm로 절단한 뒤 MEK로 세척하고 primer 처리 후 합성된 수분산 폴리우레탄에 동성 NSC사의 경화제 ARF40을 5 phr 첨가하여 일정량 도포하여 접착평가를 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수분산 폴리우레탄의 FT-IR 분석

합성된 수분산 폴리우레탄의 FT-IR spectra를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(a)에서 보는 바와 같이 폴리올의 경우 1,750~1,740 cm^{-1} 에서 폴리에스터의 C=O stretch, 2,880~2,890 cm^{-1} 에서 C-H stretch 피크가 나타나고 있는 것으로 Polyol의 구조를 확인 할 수 있었다. 또한 Figure 3(b)는 일정 조성비의 Polyol, H₁₂MDI 그리고 monomeric diol를 4 h 반응 후의 FT-IR spectrum을 나타낸 것으로 Figure 3(b)에서 보는 바와 같이 반응이 진행됨에 따라 우레탄 결합의 -COO 피크가 약 1,700 cm^{-1} 부근에서 나타나고, -OH기에 의한 특성피크가 3,300~3,500 cm^{-1} 부근에서 N-H 신축진동 피크와 중첩되어 나타나며, 미반응 이소시아네이트 피크가 약 2,200 cm^{-1} 부근에서 나타났지만 피크의 intensity가 감소하여 폴리우레탄 프리폴리머가 합성되었음을 확인할 수 있었다. Figure 3(c)

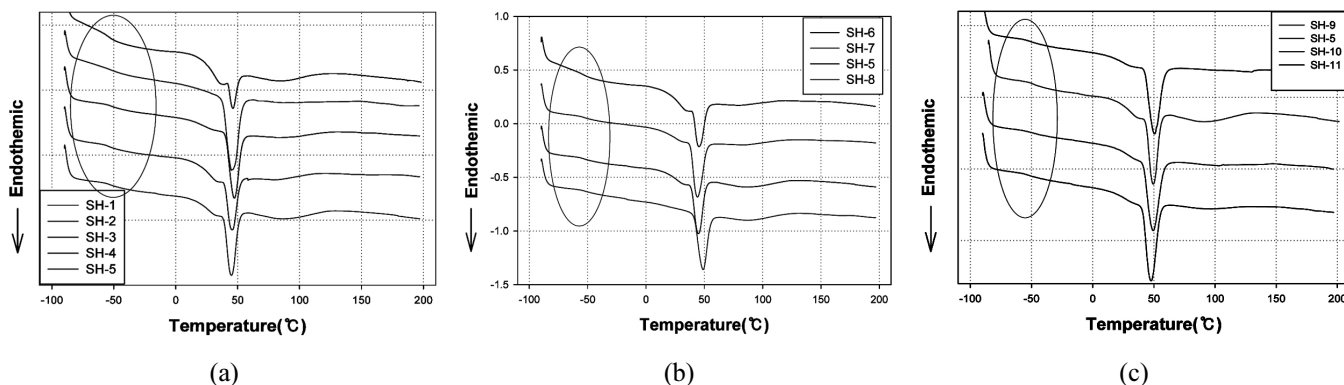


Figure 4. DSC thermograms of polyurethane dispersions. (a) according to molecular weight of monomeric diol, (b) according to polyol/monomeric diol molar ratio, and (c) according to DMPA contents.

는 폴리우레탄 프리폴리머의 쇠연장 반응 후 생성된 중합체의 FT-IR 결과로 2,200 cm^{-1} 에서 나타났던 이소시아네이트의 피크가 사라지고, 약 3,300 cm^{-1} 부근에서 -OH기에 의한 흡수피크가 사슬 연장반응 후 약간 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 우레탄 특성피크인 3,300~3,500 cm^{-1} 에서 N-H stretch에 의한 피크와 중복되기 때문에 intensity 변화는 크게 나타나지 않은 것을 확인할 수 있었다.

3.2. 수분산 폴리우레탄의 열적 특성 분석

수분산 폴리우레탄의 열적 특성을 알아보기 위해 DSC를 측정된 결과를 Figure 4의 (a), (b), and (c)에 나타내었다. Figure 4(a)는 monomeric diol의 종류를 달리 하여 측정된 것으로, Figure 4에서 보는 바와 같이 monomeric diol의 분자량이 증가함에 따라 T_g 가 미세하게 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 monomeric diol의 분자량이 증가함에 따라 T_g 가 증가하는데, monomeric diol의 탄소수가 증가함에 따라 수분산 폴리우레탄의 소프트 세그먼트의 T_g 에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

Figure 4(b)는 polyol/monomeric diol의 몰비를 달리하여 열적 특성을 비교한 결과이다. Figure 4(b)에서 보는 바와 같이 polyol/monomeric diol의 몰비에서 diol의 함량이 증가하면 증가할수록 T_g 가 미세하게 증가하는 것을 확인할 수 있다.

Figure 4(c)은 DMPA의 함량이 폴리우레탄의 열적 특성에 어떠한 영향을 미치는지를 알아보기 위해 1,6-hexanediol로 고정시킨 뒤 DMPA함량을 달리하여 합성된 수분산 폴리우레탄의 열적특성을 평가한 것이다. 일반적으로 수분산 폴리우레탄에서 소프트세그먼트로 작용하는 그룹보다 하드 세그먼트로 작용하는 그룹이 증가하면 순수한 폴리올의 T_g 보다 높게 나타난다고 알려져 있으며[17], 이러한 사실은 Figure 4(c)에서 나타낸 바와

같이, DMPA의 함량에 따른 T_g 변화를 나타내는 DSC 곡선에서 이를 확인 할 수 있었다. 이것은 DMPA 함량이 증가함에 따라 하드 세그먼트가 증가하기 때문으로 설명할 수 있다.

3.3. 수분산 폴리우레탄의 기계적 특성

Figure 5(a)는 monomeric diol의 종류에 따른 기계적 물성을 나타낸 결과이다. Figure 5(a)에서 보는 바와 같이 monomeric diol의 분자량이 증가함에 따라 인장강도는 증가하고 신율은 감소하는 것을 알 수 있다. 그 중 1,6-hexanediol을 사용하였을 경우 인장강도가 가장 높은 값을 나타내었는데, 이는 monomeric diol의 분자량이 증가할수록 하드 세그먼트 영역이 증가하여 인장강도가 증가한 것으로 사료된다.

Figure 5(b)는 polyol/monomeric diol의 몰비에 따른 기계적 물성을 나타내었다. Polyol/monomeric diol의 몰비에서 monomeric diol의 함량이 증가할수록 인장강도 값이 증가하였고, 신율은 감소하였다. 이 역시 하드 세그먼트인 monomeric diol의 함량이 증가하여 인장강도에 영향을 주었고, polyol의 함량은 감소하여 소프트 세그먼트가 감소하여 신율에 영향을 준 것으로 사료된다.

Figure 5(c)는 합성된 수분산 폴리우레탄의 DMPA의 함량에 따른 기계적 물성을 나타낸 것으로 Figure 5(c)에서 보는 바와 같이 DMPA의 함량이 증가할수록 하드 세그먼트 함량이 증가하여 인장강도는 증가하였고 신율은 감소하였다.

3.4. 수분산 폴리우레탄의 접착 특성

합성된 수분산 폴리우레탄의 접착 물성을 알아보기 위해 접착평가를 진행하였으며 초기와 상태 접착력을 Figure 6(a), (b), and (c)에 나타내었다. Figure 6(a)는 monomeric diol의 종류에 따른 접착 강도를 나타낸 것으로, Figure 6(a)에서 보는 바와 같이 monomeric diol의

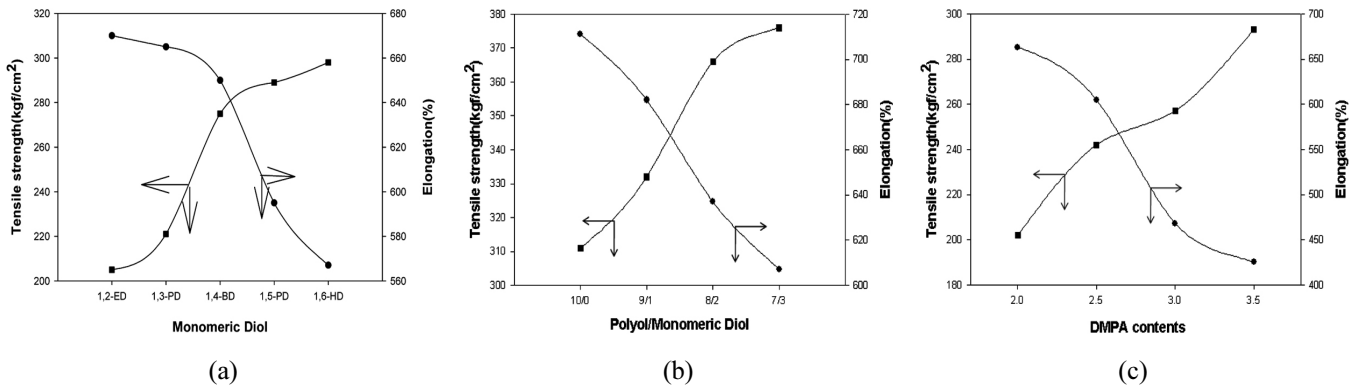


Figure 5. The plot of mechanical properties. (a) according to the molecular weight of monomeric diol, (b) according to polyol/monomeric diol molar ratio, and (c) according to DMPA contents.

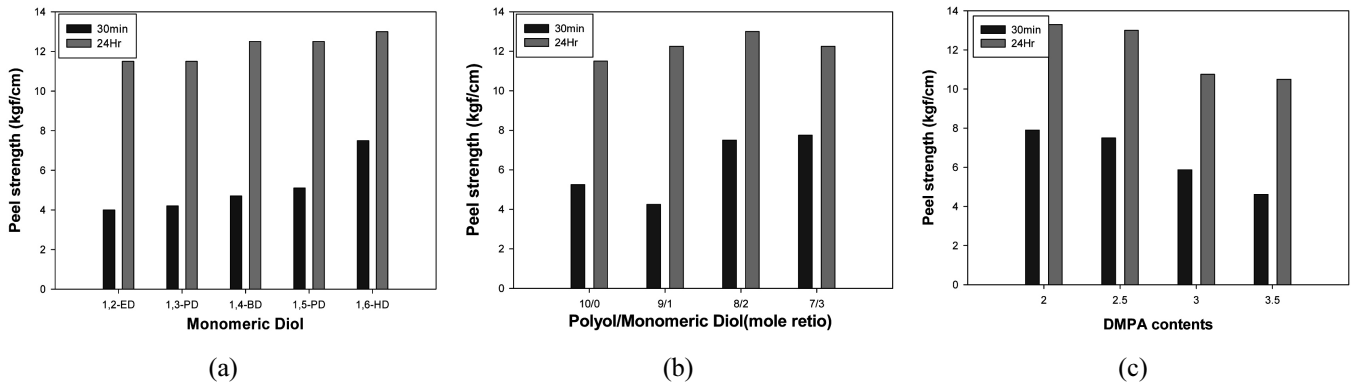


Figure 6. Peel strength of polyurethane dispersion. (a) according to molecular weight of monomeric diol, (b) according to polyol/momomeric diol mole ratio, and (c) according to DMPA contents.

분자량이 증가할수록 초기와 상태 접착강도가 증가하는 것을 알 수 있다. 보통 접착력은 소프트세그먼트보다 하드세그먼트의 영향을 많이 받는데 monomeric diol의 함량이 증가할수록 하드세그먼트 함량이 증가하여 초기와 상태 접착력이 증가한 것으로 판단된다.

Figure 6(b)는 polyol/monomeric diol의 몰비에 따른 접착강도를 나타낸 결과로, Figure 6(b)에서 보는 바와 같이 polyol/monomeric diol의 몰비가 8 : 2일 때 접착력은 가장 높은 값을 나타내었다. 이는 하드 세그먼트의 함량이 증가함에 따라 접착력은 향상되나, 하드 세그먼트의 과도한 증가는 접착제의 물성을 너무 하드하게 만들어 오히려 접착강도에 악영향을 미치는 것으로 판단된다.

Figure 6(c)는 DMPA의 함량에 따른 접착강도를 나타낸 결과이다. DMPA의 함량이 증가함에 따라 유화 입자상이 세밀하게 되어 이온기 주위의 물과 수화되는 용매화 효과가 커지게 되어 접착력이 증가하게 되나, 본 연구에서는 오히려 감소하는 결과를 보였다. 이는 수분산 폴리우레탄의 결정화도(crystallinity)가 접착강도

에 영향을 미치는데, DMPA함량이 증가함에 따라 인체 결정화도가 감소하기 때문으로 사료된다[18,19].

4. 결 론

본 연구에서는 수분산 폴리우레탄에 영향을 미치는 여러 가지 요인을 알아보기 위해 monomeric diol의 종류, polyol/monomeric diol 몰비, DMPA의 함량에 따라 수분산 폴리우레탄을 합성하고 특성을 알아보았다.

합성된 수분산 폴리우레탄의 열적 특성을 평가한 결과 monomeric diol의 분자량, polyol/monomeric diol 몰비에서 monomeric diol 함량 그리고 DMPA의 함량이 증가함에 따라 T_g가 미세하게 증가하는 것을 확인 하였다

기계적 물성을 관찰한 결과 인장강도는 monomeric diol의 분자량이 증가함에 따라 증가하였고, 또한 1,6-hexanediol을 사용하였을 때 가장 높은 값을 나타내었다. 그리고 증가하였고, polyol/monomeric diol의 몰비에서 monomeric diol의 몰비가 증가함에 따라, DMPA함량이

증가함에 따라 증가하였으며. 신율은 반대의 값을 나타내었다.

접착강도는 인장강도와 비슷한 경향을 나타내었는데, 그 중 polyol/monomeric diol의 몰비가(8 : 2)일 때 가장 높은 값을 가졌다. 이는 수분산 폴리우레탄을 구성하는 하드 세그먼트의 과도한 증가는 접착제의 물성에 악영향을 미치는 것을 의미한다.

감사의 글

본 연구는 2010년 중소기업청 기술혁신개발 미래 선도과제 및 2010년 지방과학연구단지육성사업 R&D 역량강화 지원사업의 지원에 의해 일부 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. S.-H. Son, *Polymer (Korea)*, **21**, 375 (1997).
2. S.-M. Kim, *Polymer (Korea)*, **29**, 253 (2005).
3. G. Oertel, *Polyurethane Handbook*, Haser, Cincinnati, (1994).
4. G. Vertel, *Polyurethane, 2nd*, Hanser PUB., New York (1994).
5. S.-H. Son, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **133**, 295 (1998).
6. H. R. Allcock and F. W. Lampe, *Contemporary Polymer Chemistry*, Prentice Hall, New York, 43 (1990).
7. Y. J. Kim, *Journal of the Korea Institute of Rubber Industry*, **31** (1996).
8. Hyun-chul Kong, *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **8** (2002).
9. J. M. G. Cowie and H. H. Wu, *Polymer*, **29**, 934, (1998).
10. F. M. B. Coutinho, M. C. Delpech, and L. S. Alves, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 556 (2001).
11. S. K. Kim, *Journal of Colloid and Interface Science* **336**, 208 (2009).
12. H. Y. Jeong, *Colloid Surf. A*, **290**, 178 (2006).
13. H. T. Jeon, *Colloid Surf. A*, **302**, 559 (2007).
14. C. H. Yang, *Colloid Interface Sci.*, **302**, 123 (2006).
15. Y.-K. Jhon, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **179**, 71 (2001).
16. M. Angeles Perez-Laminana, *International Journal of Adhesion & Adhesive*.
17. O. Thomas, *Waterborned and Solvent Based Surface Coating Resins and Their Applications: Volume III Polyurethanes*, Sita Technology Ltd., London (1999).
18. S. K. Kim, *Elastomer*, **35**, 281 (2000).
19. C. S. Yoo and J. H. Chun, *Polymer Science and Technology*, **10** (1999).
20. M. Angeles Perez-Lininana, *International Journal of Adhesion & Adhesives*.