

H₁₂MDI를 이용한 수분산 폴리우레탄 수지의 합성 및 ammonium dihydrogen phosphate에 의한 물성변화에 관한 연구

이주엽[†] · 남상성*

중원대학교 이공대학 방재안전공학과
(2014년 2월 7일 접수; 2014년 3월 6일 수정; 2014년 3월 7일 채택)

A study on synthesis of polyurethane dispersion by H₁₂MDI and how effect to mechanical properties by ammonium dihydrogen phosphate

Joo-Youb Lee[†] · Sang-Sung Nam*

*Department of Disaster Management and Safety Engineering, Jungwon University
Chungbuk, Korea*

(Received February 7, 2014; Revised March 6, 2014; Accepted March 7, 2014)

요약 : 본 연구에서는 H₁₂MDI(4,4'-methylene dicyclohexyl diisocyanate)를 이용한 수분산 폴리우레탄 수지를 합성한 다음 방염제로 활용이 되고 있는 2-인산암모늄(ammonium dihydrogen phosphate) 수용액을 수분산 우레탄 수지에 적하량을 점차 증가시켜 변화하는 물성을 피혁(leather)에 표면 코팅처리된 상태 및 열풍 건조시킨 필름의 물성을 측정 분석하였다. 내용제성 측정 결과 높은 내용제성 물성을 지닌 폴리우레탄 수지에 2-인산암모늄의 함량에 따른 물성적 변화는 크게 없었으며 모두 높은 물성치를 나타내었다. 인장 강도 측정치에서는 폴리우레탄 단독 필름의 측정치가 3.114 kg/mm²로 가장 높은 수치를 나타내었으며, 2-인산암모늄의 함량이 제일 높은 DPU-AD3가 가장 낮은 인장력 2.510 kg/mm²을 나타내었다. 또한 내마모도 측정에서는 DPU가 제일 높은 50.50 mg.loss로 우수한 물성변화를 나타내었고, 연실율의 경우역시 우레탄 단독 코팅인 DPU가 602 %로 가장 높은 수치를 나타내었다. DSC측정 결과 2-인산암모늄의 함유가 높은 DPU-AD3이 T_m 값이 384℃로 고온에서 가장 안정한 수치를 나타내었다.

주제어 : 폴리우레탄수지, 수분산, 2-인산암모늄, 가죽 코팅, 난연제

Abstract : For this research, prepared ammonium dihydrogen phosphate aqueous solution and polyurethane dispersion. Use these resin, this article has been analyzed about change of mechanical properties by increasing amount of ammonium dihydrogen phosphate aqueous solution in polyurethan resin on coated leather and dried film.

According to measure data for solvent resistance, DPU(polyurethane dispersion) resin and DPU-AD1, D2, D3(samples of polyurethaneresin with ammonium dihydrogen phosphate aqueous

[†]Corresponding author
(E-mail: jake20@jwu.ac.kr)

solution) had good property. As known in the results, increase of ammonium dihydrogen phosphate constant did not influence to big change of polyurethane resin properties. As test of tensile strength, DPU had highest tensile characteristic(3.114 kgf/mm²) and DPU-AD3 had lowest tensile characteristic(2.510 kgf/mm²). As same as tensile characteristic, abrasion test determined DPU(50.5 mg.loss) had highest properties. In elongation case, DPU had best properties(602 %) in this experiment.

Keywords : polyurethane, dispersion, ammonium dihydrogen phosphate, leather coatings, flame retardant

1. 서 론

일반적으로 폴리우레탄은 화학구조적으로 우레탄(-NHCOO-)결합을 다수 가지고 있는 고분자 화합물의 총칭이다. 우레탄 결합은 반응성이 강한 이소시아네이트(-NCO-)기와 활성수소(-H)를 가진 화합물의 알코올(-OH)기와의 부가반응으로 생성되는데 활성수소를 가진 화합물로는 알코올 이외에 아민(-NH), 물(-OH)등이 많이 사용되어지며 이중 알코올과 반응할 경우, 우레탄 결합이 형성되고 아민이나 물과 반응할 경우 우레아(-NHCO-)결합을 생성하게 된다[1-5]. 여기서 이소시아네이트와 폴리머릭 폴리올이 반응하여 이루어진 연결고리는 연질이되고, 쇠연장제와 반응할 경우 경질의 연결고리가 만들어진다. 일반적으로 분자량이 큰 폴리머릭 폴리올보다 분자량이 작은 쇠연장제의 경우가 디이소시아네이트와 보다 빠른 반응을 한다[6-9].

그러나 최근 산업전반에 걸쳐 유기용제 타입의 일반적인 폴리우레탄은 많은 환경적 문제점을 내포하고 있어 친환경적 또는 인체에 유해한 영향을 줄이기 위해 많은 연구결과가 발표되고 있다. 수분산 폴리우레탄(DPU)은 접착제 또는 플라스틱, 목재, 금속 그리고 섬유 코팅제로써 활용되어지고 있다. 또한 폴리우레탄 필름은 무독성, 화재안정성, 신축성, 내마모성 그리고 낮은 온도에서 뛰어난 내한성을 보여주고 있다[10]. 게다가 최근에 환경 오염, 건강, 그리고 안전상의 위협에서 염려되어지는 부분에 폴리우레탄은 커다란 흐름으로 재조명되고 있다.

일반적으로 사용되는 수분산 폴리우레탄은 hydroxyl 혹은 amino 기를 갖는 diol 혹은 polyol 과 diisocyanate 혹은 polyisocyanates 의 축합반응에 의하여 생성된다[11].

수분산 폴리우레탄에서 폴리올 수지의 분자 내 폴리에틸렌옥사이드(PEO)기의 도입은 폴리머의 수분산화에 영향을 끼쳐 전해물질에 대해서 안정한 상태를 유지시키며, 저온에서도 수분산체가 겔화되지 않도록 하는 작용기로 작용한다. 음이온성 우레탄 기를 결정하는 카르복실기(-COOH)는 아민 중화에 의해 염이 형성되어 콜로이드 입자들의 안정성을 유지시켜 주며 공중합체 말단에 존재하게 되는 -NCO기는 사슬연장제에 의해 분자량의 증가함으로써 강력한 우레탄 결합을 가진 수지를 합성케 한다.

또한 수분산 폴리우레탄수지의 연구 발전과 더불어 수지의 난연성에 대한 연구 또한 병행하여 꾸준히 이어져 왔으며, 주로 시공후 방염처리로 수지의 난연성을 향상 시키는 방법이 활용되고 있다.

일반적으로 난연제는 반응형과 첨가형으로 나누며, 첨가형은 다시 유기계와 무기계로 나눌 수 있다[12, 13]. 반응형 난연제는 고분자에 화학적으로 결합되어 내구성이 높고 난연 효과가 뛰어나지만 중합하여 사용하기 때문에 고비용과 제조시간이 많이 걸리는 단점이 있다. 무기계 첨가형 난연제는 가격이 싸고 할로겐화 유기화합물과 상승작용을 일으키며 충전제로 사용가능하고 유기계 첨가형 난연제는 고분자와의 혼합이 쉽다는 장점이 있다[14-17].

본 연구에서는 그동안 사용되어오던 할로겐계의 난연제 중 브롬계의 난연제가 유해성 문제로 규제를 받고 있는 실정으로 인산 암모늄을 이용한 난연제의 연구를 진행하였다. 일반적으로 인산 암모늄의 주요 방염 작용은 탈수작용으로 탄화물 형성을 용이하게 하여 화재가 진행되는 것을 억제하는 작용을 한다. 본 연구에서는 2-인산암모늄(ammonium dihydrogen phosphate)을 합성 완

성된 수분산 폴리우레탄에 수용액형태로 적용하여 각종 기계적 화학적 물성 측정을 필름형태 및 피혁 표면에 코팅 처리하여 각각의 물성 변화를 분석 하였다.

2. 실험

2.1. 시약

먼저 PUD 합성시 이용한 시약은 Polytetramethylene glycol(PTMG, 분자량 2000, BASF), 4,4'-methylene dicyclohexyl diisocyanate(H₁₂MDI, Bayer), dimethylolpropionic acid(DMPA, GEO), N-methyl-2-pyrrolidone(NMP, BASF), dibutyltin dilaurate(DBTDL, Aldrich), triethylamine(TEA, Fluka), ethylene diamine(EDA, Fluka), BYK-080(소포제, BYK chemi), ammonium dihydrogen phosphate(NIST Chemistry).

2.2. 기기

Simultaneous DSC-TGA(SDT Q50, TA Instr., U.S.A), UTM(Universal testing machine, Instron Co., U.S.A.), Scanning electron microscope(SEM, CX-100S, 코셈), Taber abrasion tester(TO 880T, (주)테스트원), Sun lamp(DW-300, 동성과학)

2.3. 수분산 폴리우레탄수지 합성 및

2-인산암모늄 용액 준비

수분산 폴리우레탄 합성을 위한 프리폴리머를 합성하기 위해서 4구 플라스크를 수분제거를 위해 50°C에서 질소 치환하면서 1시간동안 가열 건조 해준다. 이후 질소치환작업을 병행하면서 PTMG와 NMP, DMPA를 넣은 다음 60°C ~ 70°C에서 2시간 동안 교반시켰다. 다음 단계로 H₁₂MDI와 DBTDL을 천천히 플라스크에 적하한 뒤 80°C ~ 90°C에서 6시간 동안 교반시켰다. 이때 반응물의 NCO함량은 dibutylamine역적정법으로 측정하여 잔류 NCO함량이 계산치에 도달했는지 확인하였다. 이후 반응조를 35°C ~ 40°C까지 냉각시킨다. 이후 TEA를 적하여 중화작업을 완성한 다음 교반기 속도를 200 rpm 으로 교

반시키면서 증류수를 투입하여 수분산화 시켜 주었다. 이후 사슬연장을 위해 EDA를 천천히 2시간 동안 적하시켜 주었다. 이후 온도를 유지시켜 주면서 3시간동안 교반시킨 뒤 소포제(BYK-080)을 0.25 % 넣고 1시간 동안 교반 하여 수분산 폴리우레탄 수지를 합성 완성한다. 이후 물성 측정에 필요한 2-인산암모늄 용액은 50°C의 증류수를 200 ~ 300 rpm 으로 교반해주면서 용해하여 준비해두었다. 폴리우레탄 화합물의 배합비율은 Table 1과 같고, 2-인산암모늄 용액의 배합비율은 Table 2와 같다. 이후 물성 측정에 사용된 샘플 조성 비율은 Table 3에 나타내었으며 합성 공정은 Fig. 1에 나타내었다.

Table 1. The compounds used in Ammonium dihydrogen phosphate aqueous solution

Components	Weight(g)
Ammonium dihydrogen phosphate	5
Distilled water	95

Table 2. The compounds used in polyurethane dispersion synthesis

Components	Weight(g)
PTMG(Mw 2000)	70.85
H ₁₂ MDI	40.4
DMPA	10.50
NMP	30
TEA	8.20
DBTDL	0.015
EDA	1.4
Distilled water	276.505

Table 3. The compounds used in DPU and mixture of ammonium dihydrogen phosphate for analysis

Components	DPU	DPU-AD1	DPU-AD2	DPU-AD3
Polyurethane dispersion	100	99	97	95
Ammonium dihydrogen phosphate aqueous solution	0	1	3	5

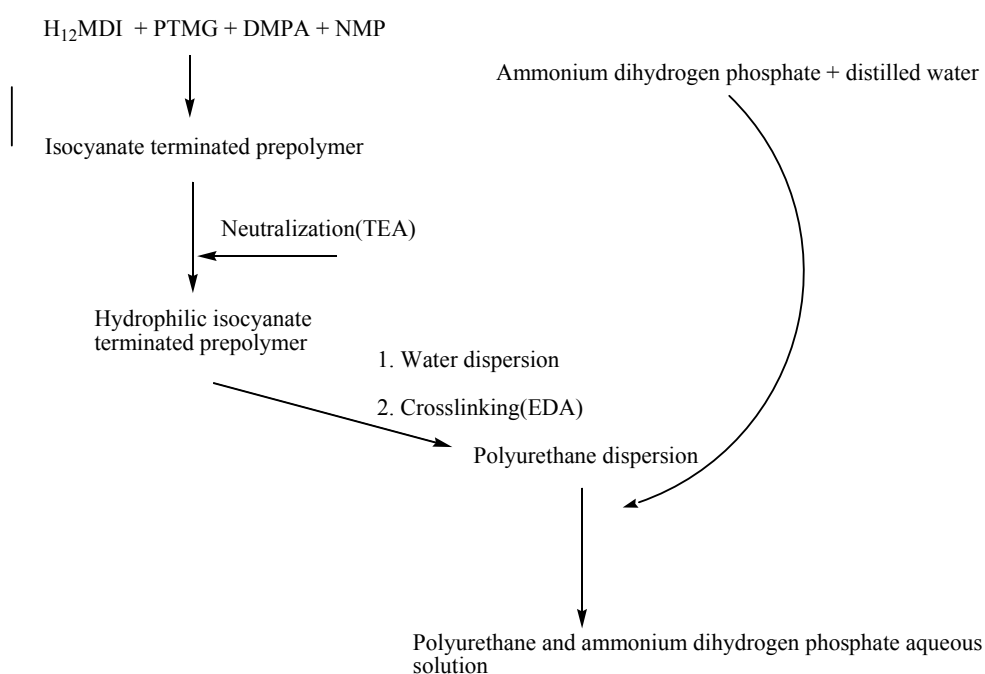


Fig. 1. Procedure for synthesise of polyurethane dispersion and mixture of polyurethane and ammonium dihydrogen phosphate aqueous solution.

3. 결과 및 고찰

3.1. DSC 측정 분석

2-인산암모늄을 포함한 DPU의 DSC 측정 결과 Fig 2와 같이 DPU의 T_m 이 354°C 로 측정되었으며, 2-인산암모늄의 포함량이 증가함에 따라 DPU-AD1 이 366°C , DPU-AD2 가 375°C , DPU-AD3 가 384°C 로 T_m 값이 증가함을 알

수 있었다. 이는 DPU-AD 샘플들에 포함된 2-인산암모늄에 포함되어 있는 인산기($-\text{HPO}_4^-$)가 열저항성에 영향을 주었음을 알 수 있다.

3.2. 기계적 물성 측정 분석

Table 4는 준비된 DPU-AD 샘플들의 내용제성과 내마모도를 측정한 수치이다. 내용제성과 내마모도 기계적 물성 측정의 시료는 가죽 코팅에 필요한 1차적인 작업이 끝난 상태의 가죽(Full

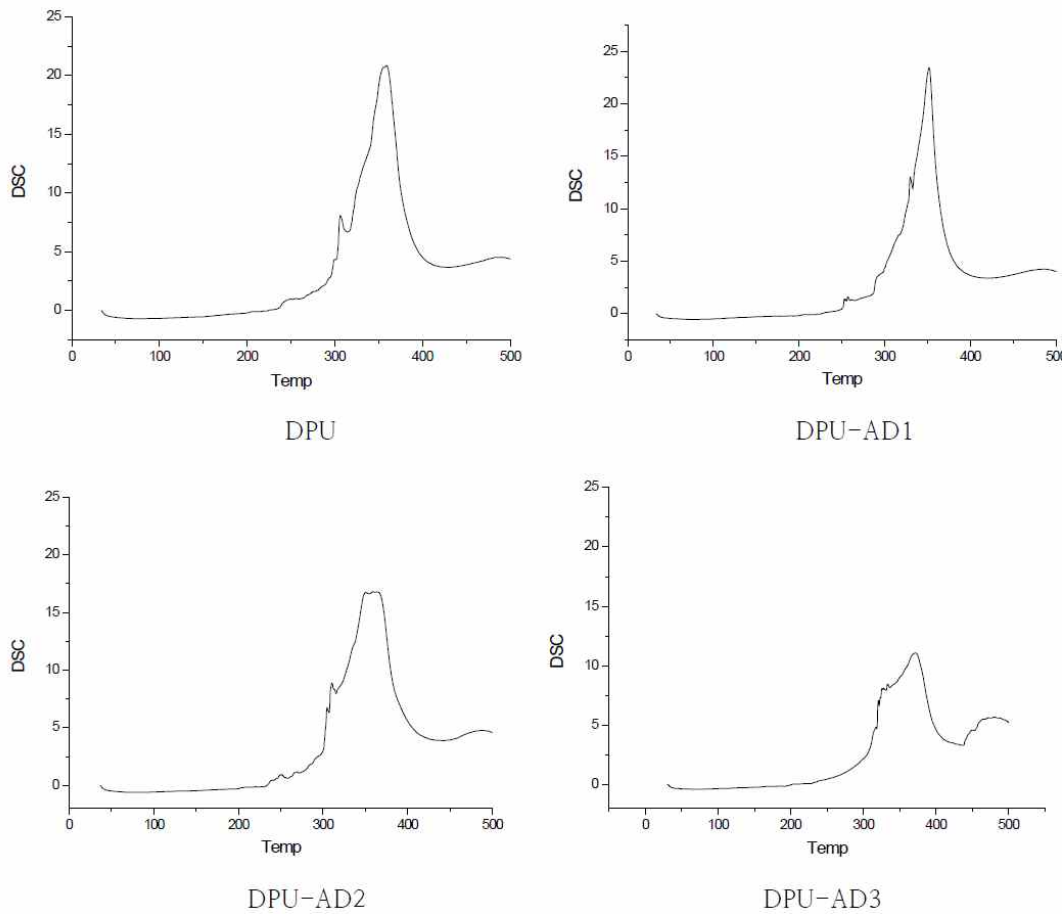


Fig. 2. DSC spectra of samples.

Table 4. Analysis of polyurethane and polyurethane-ammonium dihydrogen phosphate mixture resin properties in Leather coatings

ITEM	UNIT	SAMPLES				METHOD
		DPU	DPU-AD1	WPU-AD2	DPU-AD3	
Solvent resistance	Grade	5	5	5	5	KS M 6882 (Toluene test)

Grain : 천연소가죽, (주)디아이씨캡}에 각각의 코팅 수지를 0.2 mm 두께로 코팅한 다음 상온에서 24시간 건조 후 80°C ~ 90°C에서 12시간 건조시킨다. 내용제성 측정에는 유기용제인 톨루엔을 가죽 표면에 2-3방울 적하 한 다음 24시간 후 변색정도를 Sun lamp로 Glay scale을 확인하였다. 측정된 내용제성은 KS M

6882 에 의거 물성 측정을 하였으며, 내마모도 측정은 KS K 0815, ASTM 1175 시험방법에 의거하여 시험편의 무게를 측정한 후 내마모도 측정 장비에 의해서 Wheel number CS-10번으로 1,000 싸이클 회전 후 감소된 무게 측정을 하였다. 인장강도 및 연실을 측정을 위해 필름 시험편을 두께 0.3 mm 너비 30 mm 로 준비

한 다음 인장시험기에 의해서 인장속도 100 ± 20 mm/min으로 인장하였다.

측정한 내마모도, 인장강도, 연신율의 측정값을 Fig 3, Fig 4, Fig 5 에 그래프를 통해 나타내었으며, 내용제성과 내마모도 측정 표면을 SEM을 이용하여 각각 Fig. 6, Fig. 7 에 나타내었다. SEM을 이용한 표면 촬영을 통해 내용제성과 마모도 측정에 의한 결과에 따른 표면의 변화를 확인할 수가 있었다.

Fig. 3의 그래프에서 DPU의 내마모성이 가장 높게 나타났으며, 내마모도는 50.05 mg.loss으로 측정되었으며 2-인산암모늄 용액이 가장 많이 혼합된 DPU-AD3의 경우 내마모도가 57.47 mg.loss로 2-인산암모늄의 비율이 높아짐에 따라 코팅된 가죽 표면의 코팅 손실율이 적게나마 많아짐을 알 수 있었다. 인장강도의 경우 Fig. 4 에서와 같이 2-인산암모늄의 혼합비율이 증가함에 따라 필름의 인장강도 측정 수치가 작은 차이로 낮아짐을 알 수 있었으며, DPU의 경우 3.114 kgf/mm²으로 가장 높은 수치를 나타내었다. DPU-AD3의 인장강도 측정 수치는 2.510 kgf/mm²으로 2-인산암모늄의 혼합 비율이 증가함에 따라 인장강도의 물성이 낮아짐을 알 수 있었다. 연신율의 경우 Fig. 5에서 확인 할 수 있듯이 DPU 시료가 연신율이 가장 좋은 602%이었으며, DPU-AD3의 경우 559%로 측정값이 낮아짐을 확인할 수 있었다.

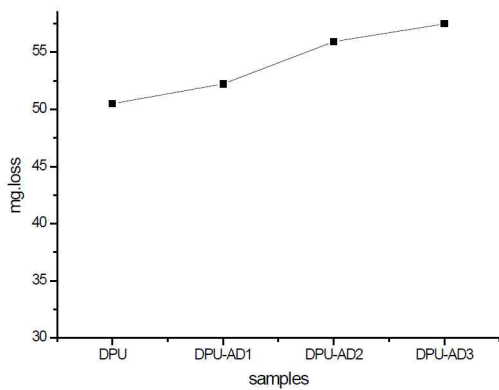


Fig. 3. Abrasion test result of DPU and DPU-AD samples in leather coatings.

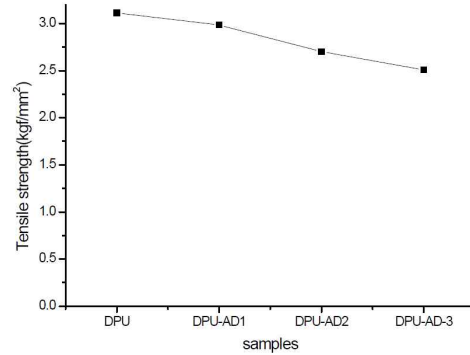


Fig. 4. Tensile strength test result of DPU and DPU-AD films.

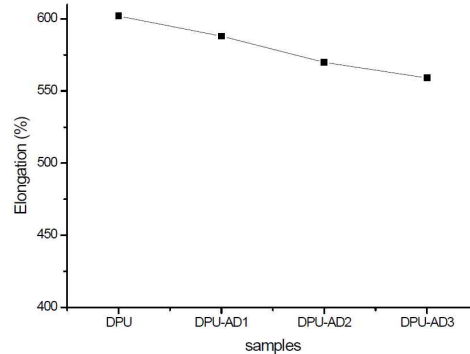


Fig. 5. Elongation test result of DPU and DPU-AD films.

Fig 6의 가죽표면 코팅상태를 SEM측정에 의해 확인되어진 내용제성 결과는 샘플들 모두 표면손상이 거의 없음을 알 수 있었으며, 내마모성 테스트 측정 결과는 Fig 7과 같이 2-인산암모늄의 비율의 증가함에 따라 가죽 표면의 코팅 손실상태가 점차 증가함을 알 수 있었다.

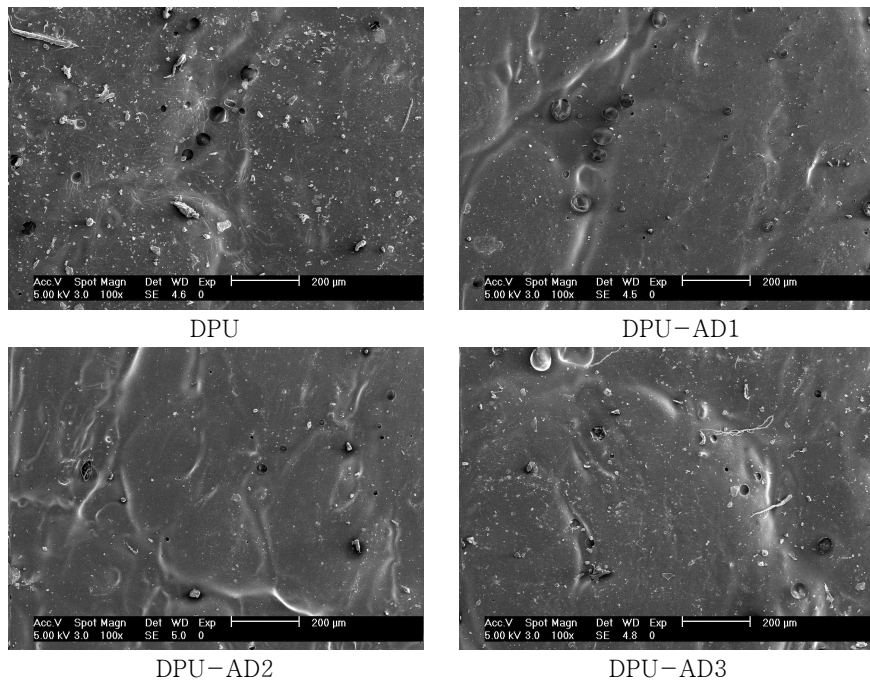


Fig. 6. Solvent resistance phenomena for DPU and DPU-AD samples on the leather surface observed by SEM.

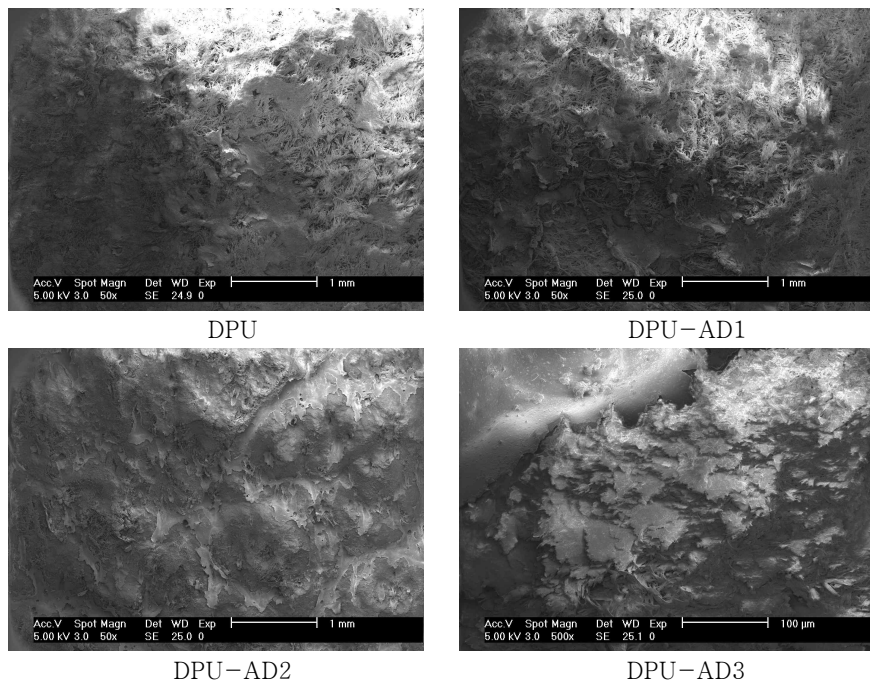


Fig. 7. Abrasion phenomena for DPU and DPU-AD samples of leather surface by SEM.

4. 결 론

본 연구를 위해 먼저 수분산 폴리우레탄을 합성하였으며 이후 합성 완성된 수지에 2-인산암모늄 용액을 혼합하여 아래와 같은 분석 결과를 얻었다.

DSC 측정 결과 DPU의 경우 T_m이 354°C이며 2-인산암모늄 함유 비율이 가장 많은 DPU-AD3 경우가 가장 높은 384°C로 2-인산암모늄의 함유가 수지의 열적 안정성에 영향을 끼침을 알 수 있었다.

내용제성 실험 결과 DPU 수지에 2-인산암모늄 용액의 함유량에 따른 Toluene의 가죽 표면 파괴강도의 물성 변화가 낮음을 알 수 있었다.

인장강도 실험 결과 DPU 인장강도가 3.114 kgf/mm²이며, 2-인산암모늄의 함유 비율이 늘어남에 따라 인장강도가 조금씩 감소해 DPU-AD3의 경우에는 2.510 kgf/mm² 으로 인장강도가 조금 약해짐을 알 수 있었다. 내마모성 실험 결과 역시 인장강도와 같이 2-인산암모늄의 함유량에 따라 DPU(50.5 mg.loss)의 경우가 내마모성의 결과 수치가 높았으며, DPU-AD3(57.47 mg.loss)의 경우가 내마모성이 낮은 수치를 나타냈음을 알 수 있었다.

연신율의 경우 DPU의 경우가 연신율이 602%이며 2-인산암모늄의 함유가 가장 높은 DPU-AD3의 경우 559% 임을 알 수 있었다.

위의 결과에 따라 수분산 폴리우레탄 수지에 2-인산암모늄의 혼합 비율이 높아짐에 따라 피혁 표면 코팅시의 물성 및 필름의 물성에 점차 변화가 생김을 알 수 있었으며, 이에 따라 2-인산암모늄의 혼합 비율에 따른 수지의 물성 변화를 예측할 수 있다.

References

1. Y. K. Yang, T. S. Hwang, E. H. Hwang, Preparation of Urethane Nanocomposites with inorganic Nano Fillers and Their Physical Properties. *Polymer(Korea)*. **30**, 129 (2006).
2. A. R. Marrion (Ed.), The Chemistry and Physics of Coatings, *Royal Society of Chemistry Paperbacks*. 1 (1994).
3. J. Y. Lee, and K. J. Kim, Study on Mechanical Properties of Waterborne Polyurethane-Acrylic Hybrid Resin for Leather Coatings, *J. Kor. Oil Chemist's Soc.*, **27**, 188 (2010).
4. S. S. Lee, S. H. Lee, D. S. Lee, Preparation and Properties of Waterborne Polyurethane Based on Mixtures of Hydroxy-Terminated Polybutadiene and Poly(propylene glycol). *Polymer(Korea)*, **30**, 152 (2006)
5. Elisabete Almeida, Dulcinea Santos, and Jorge Uruchurtu, Corrosion performance of waterborne coatings for structural steel, *Prog. Org. Coatings*, **37**, 131 (1999).
6. L. K. Aggarwal, P. C. Thapliyal, S. R. Karade, Properties of polymer-modified mortars using epoxy and acrylic emulsion, *Con. Bul. Materials*, **21**, 379 (2007).
7. Y. Okamoto, Y. Hasegawa, F. Yoshino, Urethane/acrylic composite polymer emulsions, *Prog. Org. Coatings*, **29**, 175 (1996).
8. V. I. Yeliseyeva, N. G. Zharkova, A. V. Chubarova, P. I. Zubov, Emulsion polymerization of lower alkyl acrylates, *Polym. Sci. U.S.S.R.*, **7**, 171 (1965).
9. S. K. Kim, P. W. Shin, D. C. Lee, Synthesis of Water Soluble Acrylic Modified Epoxyester Resin and Physical Properties of Coatings, *J. Kor. Oil Chemist's Soc.*, **28**, 35 (2011).
10. Y. K. Lee, S. Y. Cho, H. S. Park and J. P. Wu, Preparation and Characterization of Polyurethane Emulsion Modified with Halogen Compound, *J. Kor. oil Chemist's Soc.*, vol **18**, 241 (2001).
11. Alex Wegmann, Chemical resistance of waterborne epoxy/amine coatings, *Prog. Org. Coatings*, vol. **32**, 231 (1997).
12. K. H. Park, Y. S. Lee, J. Y. Song, S. Lee, S. I. Kim, The Effect of Thermal Decomposition of Epoxy Resin for a Variation of Hardener, *J. Kor. oil Chemist's Soc.*, vol. **24**, 397 (2007).
13. W. B. Im and H. S. Park, Preparation and Physical Properties of Polyurethane Flame Retardant Coatings by Phosphate-

- Containing Modified Polyester/TDI-Adduct, *J. Kor. oil Chemist's Soc.*, vol. **15**, 77 (1998).
14. J. W. Lim, S. M. Yun and N. H. Jeong, Synthesis of Epoxy Functionalized Fluoro-silicone Surfactant, *J. Kor. oil Chemist's Soc.*, vol. **27**, 87 (2010).
15. Z. Yang, J. Li, J. Luo, P. Wang, K. Zhou, Solid-liquid phase equilibrium for the ternary system urea phosphate + ammonium dihydrogen phosphate + water at 25 and 55 °C, *Fluid Phase Equilibria*, **335**, 60 (2012).
16. M. T. Zafarani-Moattar, J. Gasemi, Liquid-liquid equilibria of aqueous two-phase systems containing polyethylene glycol and ammonium dihydrogen phosphate or diammonium hydrogen phosphate. Experiment and correlation, *Fluid Phase Equilibria*, **198**, 281 (2002)
17. A. Abdel-Kader, A.A. Ammar, S.I. Sal, Thermal behaviour of ammonium dihydrogen phosphate crystals in the temperature range 25-600 °C, *Thermochimica Acta*, **176**, 25 (1991).