

다양한 폴리올을 갖는 수분산 폴리우레탄의 특성 비교

서석훈^{1,2}, 이영희¹, 박차철³, 김한도^{1,*}

¹부산대학교 유기소재시스템공학과
46241 부산광역시 금정구 부산대학로 63번길 2

²한국신발피혁연구원
47154 부산광역시 부산진구 당감서로 152

³동서대학교 교양대학
47011 부산광역시 사상구 주례로 47

(2018년 8월 9일 접수; 2018년 9월 6일 수정본 접수; 2018년 9월 7일 채택)

Comparison of Properties of Waterborne Polyurethanes Containing Various Polyols

Suk-Hun Sur^{1,2}, Young-Hee Lee¹, Cha-Cheol Park³, and Han-Do Kim^{1,*}

¹Department of Organic Material Science and Engineering, Busan National University
2 Busandaehang-ro 63 beon-gil, Geumjeong-gu, Busan, 46241, Korea

²Korea Institute of Footwear & Leather Technology
152 Danggamseo-ro, Busanjin-Gu, Busan, 47154, Korea

³Libral Arts College, Dongseo University
47 Jurye-ro Sasang-gu, Busan, 47011, Korea

(Received for review August 9, 2018; Revision received September 6, 2018; Accepted September 7, 2018)

요 약

3-Methyl-1,5-pentanediol (MPD)/1,6-hexane diol (HD)/1,4-butanediol (BD)과 adipic acid (A)로부터 얻어진 에스터 폴리올 (A/BD/MPD 및 A/BD)과 카보네이트 폴리올(C/HD/MPD, C/HD, C/BD)과 에터 폴리올 [poly(tetramethylene oxide glycol), PTMG]과 같은 3 종류의 폴리올을 사용한 수 분산 폴리우레탄(WPU) 에멀전(평균 입도: 59 ~ 71 nm)을 제조하였다. 본 연구는 폴리올 분자구조(소프트 세그먼트의 분자구조)가 WPU의 특성에 미치는 영향에 대하여 초점을 맞추었다. 소프트 세그먼트 Tg (Tgs), 100% 탄성률 및 인장강도는 카보네이트 폴리올을 사용한 경우가 가장 높고 그 다음이 에스터 폴리올이며 에터 폴리올이 가장 낮게 나타났으나, 신도의 경우는 이와 반대의 경향을 나타내었다. 그리고 MPD가 함유된 폴리올을 이용하여 합성된 WPU의 경우가 MPD를 함유하지 않은 경우보다 Tgs, 100% 탄성률 및 강도는 낮고 신장률은 보다 높게 나타났다. MPD 성분을 함유한 WPU 필름의 투명도는 MPD 성분을 함유하지 않은 WPU 필름보다 광 투광도 및 투명도가 우수함을 알 수 있었으며, 카보네이트 폴리올 기반의 WPU 필름의 광 투광도 및 투명도가 에스터 폴리올 및 에터 폴리올 기반의 WPU 필름보다 약간 우수함을 알 수 있었다.

주제어 : 수분산 폴리우레탄, 폴리카보네이트 디올, 폴리에스터 디올, 다양한 폴리올

Abstract : Various waterborne polyurethanes (WPU) with three different types of polyol such as ester type polyol [adipic acid (A)/BD/3-methyl-1,5-pentandiol (MPD) and A/BD]/carbonate type polyol (C/HD/MPD, C/HD, C/BD)/ether type polyol (PTMG) were prepared in this study. This study focused on the effect of polyol type on the properties of WPU. Soft segment Tg (Tgs), 100% elastic modulus and tensile strength were highest when using carbonate polyol, followed by ester polyol and ether polyol, while those of elongation showed the opposite trend. The WPU synthesized with MPD - containing polyol showed lower Tgs, 100% elasticity and strength, and higher elongation than MPD - free WPU. The % transmittance and transparency of the WPU film containing the MPD component was superior to that of the WPU film containing no MPD component, and it was found that the film based on carbonate polyol was slightly better than the film based on ester polyol and ether polyol.

Keywords : Polyurethane dispersion, Polycarbonate diol, Polyester diol, Various polyols

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kimhd@pusan.ac.kr; Tel: +82-51-510-2410; Fax: +82-51-512-8175

doi: 10.7464/kscst.2018.24.3.190 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

폴리우레탄은 일반적으로 섬유, 피혁, 플라스틱, 목재, 콘크리트, 유리, 금속재료 등의 기질에 코팅제 및 접착제, 충전제 등과 같은 다양한 형태와 폴리우레탄이 지니고 있는 여러 물성 즉, 내마모성, 유연성, 내구성, 강인성 때문에 공업적으로나 상업적으로 그 관심이 점점 높아지고 있다[1,2].

환경에 대한 관심이 증대되면서 유기용제 사용에 규제를 받기 때문에 유기 용제를 사용한 폴리우레탄 제조에 점차 제한을 받고 있다. 이에 대한 방안으로 유기용제 사용에 따른 단점을 보완하고 환경을 오염시키지 않는 물을 사용한 친환경적인 수계 수지 특히 수분산 폴리우레탄에 대한 연구와 응용에 관심이 증대되었다. 수분산 폴리우레탄의 제조 및 응용에 관한 연구는 1970년대부터 연구되었으며 1980년대부터는 부분적으로 산업에 적용되기 시작했고 그 후 실용화 되었다[3-5].

폴리우레탄을 수성화 시키기 위하여 종래에는 유화제를 사용한 강제 유화법을 이용했지만 유화제로 인한 물성 저하로 소수성인 폴리우레탄을 물에 대한 수용성과 수분산성을 증대시키기 위하여 폴리우레탄 골격에 이온기를 도입하여 친수화시킨 자기 유화법이 주로 사용되고 있다[6-8]. 충분한 함량의 이온기가 폴리우레탄에 도입된 폴리우레탄 ionomer는 물에 분산/용해되어 수 분산/용액 폴리우레탄을 형성한다. 휘발성 유기 용제의 방출이 거의 없으므로 환경오염의 문제점이 없기 때문에 기존 용제 기반 폴리우레탄보다 큰 장점을 지닌 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane, WPU) 분산액은 섬유, 피혁, 플라스틱, 목재, 콘크리트, 유리, 금속재료 등의 다양한 기질에 대한 접착제 및 코팅제로서 상업적으로 광범위한 분야에서 사용되어왔다.

일반적으로 폴리우레탄의 물성은 구성성분의 화학적 구조와 함량에 따라 결정된다. 특히 폴리우레탄 합성에 사용되는 폴리올의 특성에 따라 탄성 및 탄성회복률, 기계적 물성 등을 조절할 수 있으므로 인공피혁, 우레탄 폼, 접착제, 의약품 등 다양한 용도로 사용할 수 있다[9,10]. 폴리우레탄 제조에 사용되는 폴리올은 크게 polyether polyol type, polyester polyol type 그리고 기타 polyol 로 나눌 수 있다. 주로 이용되는 폴리올의 분자량은 200~10,000으로써 폴리올의 분자량이 증가할수록 폴리우레탄은 유연해 진다.

폴리우레탄에 특성을 부여시키기 위하여 폴리올을 혼합하여 사용하거나 특수한 폴리올을 사용한다[11-20]. 일반적으로 에스터 폴리올 기반 폴리우레탄은 기계적 물성이 우수하다. 전형적인 폴리에스터 디올은 에틸렌 글리콜, 1,4-부탄디올(BD), 1,6-헥산 디올(HD), 네오 펜틸 글리콜 또는 이들 디올의 혼합물과 같은 과량의 디올과 아디프산과의 반응으로 제조된다. 일반적으로 2,000 이상의 분자량을 갖는 호모 폴리에스터 디올은 용융 온도가 약 50~60 °C인 결정성 물질인 반면, 산과 2개 이상의 디올로부터 제조된 코폴리에스터 디올은 결정성이 없다. 폴리올 성분 중의 BD 및 HD와 같은 선형 사슬 디올 대신에 측쇄 구조를 지닌 3-메틸-1,5-펜탄 디올(MPD)는 분자의 패키징을 방해하므로 얻어진 폴리올은 결정성을 가질 수 없

다. 따라서 생성된 폴리우레탄은 무정형이며 우수한 유연성, 우수한 내구성, 넓은 용매 호환성, 우수한 투명성 및 우수한 내오염성 등의 특성을 가질 수 있다.

특히, 카보네이트 폴리올 기반 폴리우레탄은 통상적인 폴리올 기반 폴리우레탄에 비해 가수 분해 안정성, 기계적 특성, 내구성 및 투명성이 우수하다. 따라서, 폴리카보네이트 폴리올 기반 폴리우레탄은 자동차 코팅, 건축 코팅 및 UV 경화 수지 등에 광범위하게 적용된다[21-26]. 일반적으로, 폴리 카보네이트 디올은 1,6-헥산 디올과 포스겐으로부터 제조되거나, 디에틸 또는 디페닐 카보네이트와 같은 저 분자량 카보네이트와의 에스테르 교환 반응에 의해 제조된다.

에터 폴리올 기반 폴리우레탄은 가수분해 저항성, 유연성(softness) 및 증기 투과도가 높은 특징이 있다고 잘 알려져 있다. Ethylene oxide (EO), propylene oxide (PO), tetrahydrofuran (THF)로부터 각각 PEG, PPG, PTMG와 같은 폴리에터 폴리올이 얻어진다. 특히 PTMG의 경우 주로 탄성체(elastomer), 섬유, 필름 등의 제조에 사용되며 PTMG는 내한성 및 내가수 분해성이 우수한 것이 특징이다.

이러한 소프트 세그먼트인 폴리올의 종류와 함량은 폴리우레탄의 특성을 결정하는 중요한 요소이다. 따라서, 본 연구에서는 polyester-polyols[1,4-butanediol (BD)/3-methyl-1,5-pentanediol (MPD) 기반 co-polyadipate diol (A/BD/MPD) 및 BD 기반 polyadipate diol (A/BD)], polycarbonate-polyols [1,6-hexanediol (HD)/MPD 기반 co-polycarbonate diol (C/HD/MPD), HD 기반 polycarbonate diol (C/HD) 및 BD 기반 polycarbonate diol (C/BD)] 그리고 polyether-polyol (PTMG)를 사용하여 WPU를 제조하였다. 두 성분 BD/MPD 기반의 co-polyester-polyol (A/BD/MPD)와 단일 성분 BD 기반의 polyester-polyol (A/BD), 두 성분 HD/MPD 기반의 co-polycarbonate-polyol, 단일성분 HD 혹은 BD 기반의 polycarbonate-polyol, 그리고 polyether-polyol (PTMG)를 사용하여 이들 polyol type (ester/carbonate/ether type) 및 구조가 WPU의 물성에 미치는 영향을 비교하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험 재료 및 시약

폴리올로는 3-methyl-1,5-pentanediol (MPD)이 함유된 polycarbonate diol (M.W 2,000, C2090, Kuraray, Japan), MPD가 함유된 polyester diol (M.W 2,000, P2010, Kuraray, Japan), polycarbonate diol (M.W 2,000, T4692, T6002, Asahi Kasei, Japan), polyester diol (M.W 2,000, HP1020, Heung-II polychem, Korea), polyether polyol계 폴리올로 poly(tetramethylene ether) glycol (M.W 2,000, Terathane, Sigma-Aldrich, USA)를 65 mmHg, 100 °C에서 3시간 동안 탈수하여 사용하였으며, 폴리올의 특성은 Table 1에 나타내었다. Isophorone diisocyanate (IPDI, Sigma-Aldrich, USA), dimethyl propionic acid (DMPA, Sigma-Aldrich, USA), dibutyltin dilaurate (DBTDL Sigma-Aldrich, USA), n-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Aigma-Aldrich, USA), tri-ethylene amine (TEA, Junsei Chemical, Japan), ethylene

Table 1. Macroglycols used in this study

Macroglycols		
Sample designation	Product name	Characteristics
A/BD/MPD	P2010	Polyadipate diol based on 1,4-butanediol/3-methyl-1,5-pentanediol (MPD)
A/BD	HP1020	Polyadipate diol based on 1,4-butanediol
C/HD/MPD	C2090	Polycarbonate diol based on 1,6-hexanediol/3-methyl-1,5-pentanediol (MPD)
C/HD	T6002	Polycarbonate diol based on 1,6-hexanediol
C/BD	T4692	Polycarbonate diol based on 1,4-butanediol
E-PTMG	Terathane	Poly(tetramethylene ether) glycol (PTMG)

diamine (EDA, Junsei Chemical, Japan), methyl ethyl ketone (MEK, Junsei Chemical, Japan), antioxidant (Irganox 1010, BASF,

Germany)를 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

2.2. 수분산 폴리우레탄(WPU) 합성 및 필름제조

여러 종류의 폴리올을 사용하여 수분산 폴리우레탄을 합성하는 과정을 Scheme 1에 나타내었다. 폴리올은 에스터 기반 폴리올, 에터 기반 폴리올, 카보네이트 기반 폴리올을 사용하였다. 일정량의 폴리올, DMPA, IPDI를 반응시키고 중화시킨 다음 분산시켜 NCO-프리폴리머 분산체(NCO-PPD)를 만든 후 분산된 상태에서 색연장시키는 방법인 프리폴리머 분산 공정법으로 PUD를 제조하였다. 교반기, 환류 냉각기, 질소 주입구, 분액 깔대기가 장착된 1 L 용량의 합성용 반응기에 폴리올을 칭량하여 투입하고 NMP (DMPA 중량의 6배)에 녹인 DMPA와 산화방지제를 고형분의 0.1 wt%를 투입하여 질소를 통과시키면서 90 °C에서 1시간 동안 균일하게 혼합하였다. 혼합물이 투명해지면 온도를 낮추고 IPDI와 촉매인 DBTDL

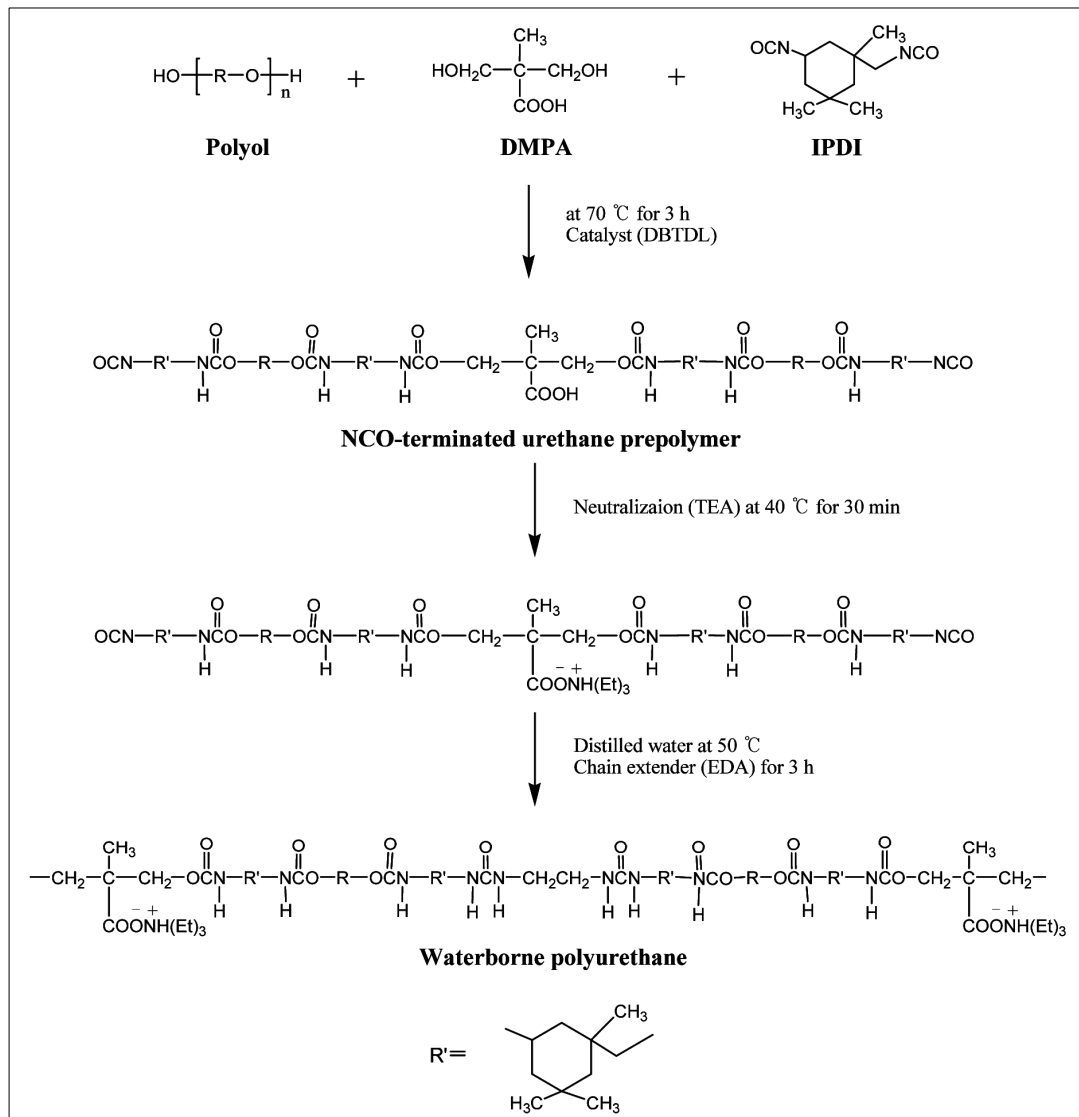
**Scheme 1.** Preparation process of WPU containing various polyols.

Table 2. Sample designation and composition of WPU containing various polyols

Sample designation	Composition (molar ratio)										Mean particle size (nm)
	Isocyanate	Polyol						DMPA	EDA	TEA	
		IPDI	A/BD/MPD	A/BD	C/HD/MPD	C/HD	C/BD				
ES-A/BD/MPD	0.15	0.05	-	-	-	-	-	0.05	0.05	0.05	64
ES-A/BD	0.15	-	0.05	-	-	-	-	0.05	0.05	0.05	66
CA-C/HD/MPD	0.15	-	-	0.05	-	-	-	0.05	0.05	0.05	59
CA-C/HD	0.15	-	-	-	0.05	-	-	0.05	0.05	0.05	60
CA-C/BD	0.15	-	-	-	-	0.05	-	0.05	0.05	0.05	62
E-PTMG	0.15	-	-	-	-	-	0.05	0.05	0.05	0.05	71

을 투입한 다음 70 °C에서 3시간 동안 반응시키면서 카르복실산기를 가진 NCO 말단 프리폴리머를 제조하였다. 반응기 온도를 40 °C로 낮추고 계산된 양의 TEA를 투입하고 30분간 중화반응을 시켜 이온화된 NCO 말단 프리폴리머를 얻었다.

여기서 반응 온도를 50 °C로 하고 300 rpm으로 교반하면서 물(DI water)을 일정한 속도로 투입하여 수분산된 NCO 말단 프리폴리머를 얻었고, 계산된 양의 EDA를 잔여량의 물에 녹여 반응기에 투입하고 3시간 동안 반응시켜 최종 쇄연장된 PUD를 합성하였다. 이 때 고형분의 함량은 25 wt%로 하였다.

프리폴리머 합성 시 이소시아네이트(NCO)와 수산기(OH) 비를 1.5 : 1.0으로 고정된 후 DMPA의 함량을 전체 고형분의 약 4.5 wt%로 고정하여 합성을 진행하였다. 수분산 폴리우레탄의 시료명과 조성비를 Table 2에 나타내었다.

WPU의 기계적 물성 분석을 위해서 유리로 제조된 샤프에 일정량의 WPU를 넣은 후 용매를 모두 휘발시키기 위하여 상온에서 5일 동안 방치하여 WPU 필름을 제조하였다. 잔여 용매의 휘발을 위하여 드라이 오븐에서 25 °C에서 3시간 건조시킨 다음 80 °C에서 1시간 건조하여 최종 WPU 필름을 제조하였다.

2.3. 측정 및 분석

평균 입자 크기는 동적 광산란기(Laser diffraction particle size analyzer, Beckman LS 13 320, USA)를 이용하여 측정하였다.

점도는 Brookfield 점도계(Brookfield viscometer RV, USA)의 스피들 LV-3을 사용하고 25 °C에서 10 rpm 조건으로 측정하였다.

합성된 WPU의 구조는 적외선분광광도계(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR 3D analysis system, MB 104, Bomem, USA)를 사용하여 확인하였다. FTIR spectra는 Attenuated total reflectance (ATR, ZnSe crystal) 기구를 사용하여 파수 (wave number) 4000~650 cm⁻¹ 범위에서 32 scan, resolution 16 으로 측정하였다.

열적 특성 분석을 위하여 시차주사 열량계(differential scanning calorimeter, Model Q-25, TA Instruments, USA)를 사용하였으며, 시료를 10.0±1.5 mg을 알루미늄 팬에 넣고 -80 °C

까지 급냉시킨 후, -80 °C에서 100 °C까지 10 °C min⁻¹로 질소 분위기하에서 승온시키면서 열량 변화를 측정하였다.

동적 기계적 특성을 알아보기 위하여 동적기계적 특성분석기(dynamic mechanical analyzer, Model Q-800, TA Instruments, USA)를 사용하여 분석하였다. 진폭은 20 μm, 진동수는 1 Hz, 인장 클램프모드로 5 °C min⁻¹의 승온 속도로 측정하였다.

합성된 WPU 필름의 인장강도 및 신장률은 만능재료시험기(universal testing machine, UTM, M-130, Instron, USA)을 사용하였으며 ASTM D 412: 2016 규격에 준하여 측정하였다. 또한 100 mm min⁻¹의 시험 속도로 인장 실험을 하였고, 한 조건 당 10개의 시험편으로 시험을 하여 평균값을 사용하였다.

제조된 WPU 필름의 광학 투명도를 확인하기 위하여 자외선 가시광선 흡광도기(ultraviolet-visible spectrometer, UV-vis.: SHIMADZU UV-1601, Japan)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 평균입자 크기 및 점도

본 연구에서 합성된 WPU 에멀전의 평균입자 크기를 Table 2에 나타내었다. 평균입자 크기는 에스터 기반 폴리올을 사용한 WPU의 경우가 에터 기반 폴리올을 사용한 경우보다 작게 나타났는데 이는 에스터기가 에터기와 비교하여 극성이 더 크기 때문인 것으로 생각된다. 그리고 카보네이트 폴리올 기반의 WPU의 평균입자 크기가 가장 작게 나타났는데 이 또한 역시 소프트 세그먼트 내에 있는 극성기의 차이에 기인된 것이라 생각된다.

본 연구에서 합성된 WPU의 점도를 Figure 1에 나타내었다. 카보네이트 기반 폴리올을 이용하여 합성한 WPU의 점도가 가장 높았으며, 다음 에스터 기반 폴리올 및 에터 기반 폴리올을 사용한 WPU의 순으로 낮아짐을 알 수 있었다. 그리고 MPD가 함유된 폴리올을 이용하여 합성된 WPU의 경우가 MPD를 함유하지 않은 경우보다 점도가 높게 나타남을 알 수 있었다. 보다 높은 점도를 나타내는 이유는 보다 작은 평균입자 크기에 기인되는 것으로 생각된다[27,28]. 특정 용도에 따라 최적의 입도와 점도가 필요하므로 화학 조성을 통해 이 값을 조절할 수 있어야 한다. 그런데 평균 입자 크기는 WPU 캐스트 필름의 물리적 성질과 직접적인 관련이 없다고 일반

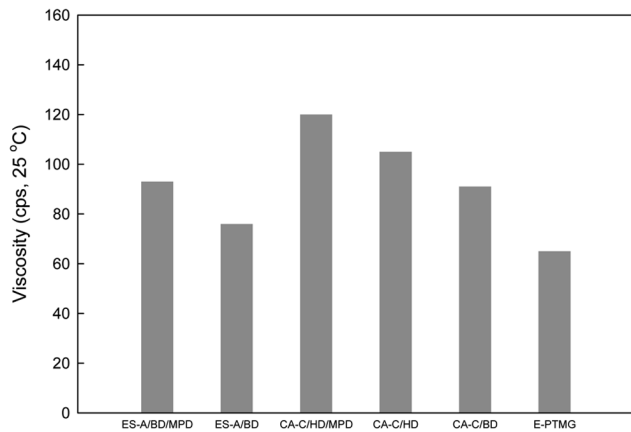


Figure 1. Viscosity of WPU emulsions.

적으로 알려져 있다[27,28]. 그리고 비교적 큰 입자는 빠른 건조를 위한 표면 코팅에 바람직하지만, 작은 입자는 기질에 분산액의 깊은 침투가 필수적 일 때 바람직하다.

합성된 WPU의 점도가 낮을수록 유화 시 수분산이 용이하고 프리폴리머의 점도조절을 위해 사용되는 용매(acetone/THF)의 사용량을 줄일 수 있으므로 상대적으로 높은 고형분의 WPU를 합성할 수 있을 것으로 판단된다.

3.2. 구조 분석

합성된 WPU의 구조를 FT-IR을 사용하여 분석한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 에스터 기반 폴리올을 이용하여 합성한 WPU (ES-A/BD/MPD, ES-A/BD)는 2950, 2873 cm^{-1} 에서 2개의 지방족 신축진동에 의한 특성 피크가 나타남을 알 수 있으며, 1733 cm^{-1} 에서 에스터 내 카르보닐기의 신축진동에 의한 특성 피크가 나타남을 알 수 있다. 또한 아디페이트(adipate)계의 고유의 특성 피크가 1200, 1300 cm^{-1} 에서 각각 나타나고 있음을 알 수 있었다. 그리고 3300~3500 cm^{-1} 와 1500 cm^{-1} 에

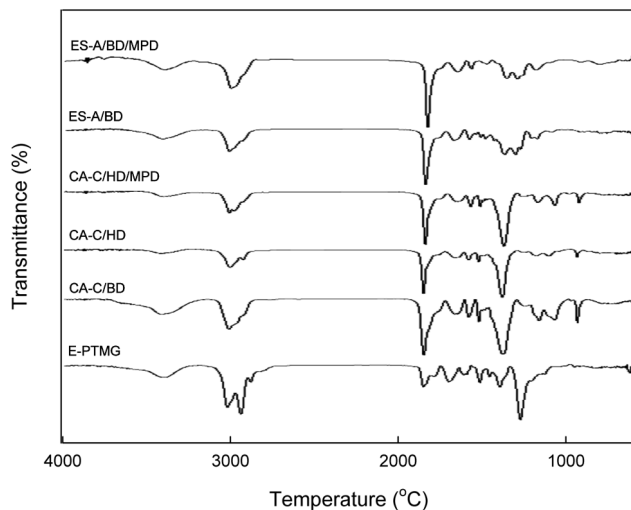


Figure 2. FT-IR spectra of WPUs.

서의 피크는 우레탄의 N-H 피크로서 이들 피크로부터 우레탄이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 카보네이트 기반 폴리올을 사용한 WPU (CA-C/HD/MPD, CA-C/HD, CA-C/BD)는 우레탄기 외에 1250 cm^{-1} 부근에서 카보네이트 그룹(-O-COO-C) 고유의 특성 흡수 피크가 나타남을 알 수 있었다. 3400 cm^{-1} 의 OH 피크와 3300~3500 cm^{-1} 와 1500 cm^{-1} 에서의 NH 피크로서 우레탄기가 형성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 PTMG를 이용하여 합성된 WPU (E-PTMG)는 2937~2700 cm^{-1} 부근에서 3개의 피크로 나타나는 $-\text{CH}_2-$ 의 신축진동에 의한 피크가 나타남을 확인할 수 있었다. 이들 결과를 바탕으로 합성된 WPU는 폴리에스터 디올, 폴리카보네이트 디올 및 PTMG 성분을 각각 함유하고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 FT-IR 분석을 통하여 2250 cm^{-1} 에서 NCO 흡수 피크가 반응 진행에 따라서 소멸되는 것을 확인하였다.

3.3. 소프트 세그먼트의 유리 전이온도 및 저장탄성율

Figure 3에 WPU 필름의 DSC curves를 나타내었다. 또한 WPU 필름의 DMA의 결과인 저장탄성률(storage modulus, E')을 Figure 4(a)에, Tan δ 을 Figure 4(b)에 각각 나타내었다. DSC curves 및 Tan δ 로부터 구한 WPU 필름의 유리 전이온도(glass transition temperature, T_g)를 Table 3에 나타내었다. 카보네이트 폴리올 기반 WPU의 소프트 세그먼트의 T_g (T_{gs})가 가장 높게 나타났으며, 그 다음이 에스터 폴리올 기반 WPU의 T_{gs} 가 높으며, 에터 폴리올 기반 WPU의 T_{gs} 가 가장 낮은 값을 나타내었다. 이러한 순서는 폴리올 분자의 극성의 차이에 기인된다고 생각된다. 즉 카보네이트기가 가장 극성이 크고 그 다음이 에스터기 그리고 에터기가 극성이 가장 낮기 때문으로 생각된다. 그리고 BD기반의 CA-C/BD가 HD기반의 CA-C/HD보다 약간 높은 T_{gs} 를 나타내었다. 이것은 HD가 BD보다 메틸렌(methylene)기의 수가 약간 높으므로 극성이 다소 낮기 때문이 원인이 아닌가 생각할 수 있었다. 그리고 메틸 분지를 지닌 MPD를 함유한 WPU가 MPD를 함유하

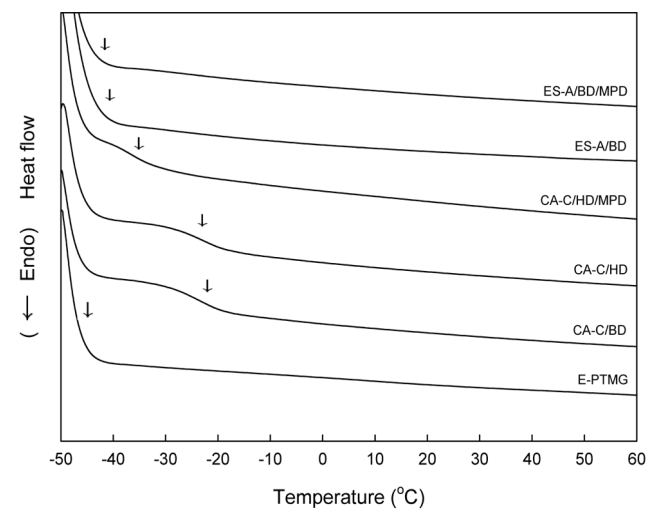


Figure 3. DSC thermograms of WPU films.

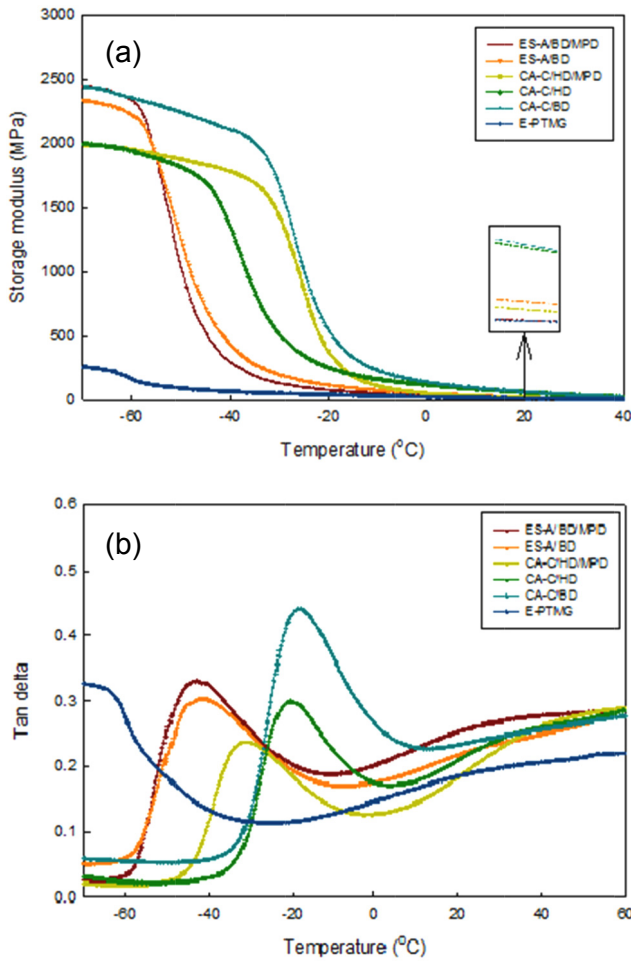


Figure 4. Storage modulus (a) and Tan delta (b) of WPU films.

Table 3. Thermal and mechanical properties of WPU films

Sample designation	DSC result	DMA result	Mechanical properties		
	T _{gs} (°C)	T _{gs} (°C)	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation at break (%)	100% Modulus (kgf/cm ²)
ES-A/BD/MPD	-39	-43	235	559	22
ES-A/BD	-37	-41	256	499	56
CA-C/HD/MPD	-31	-30	269	395	67
CA-C/HD	-22	-20	271	298	89
CA-C/BD	-21	-17	343	249	95
E-PTMG	-47	-60	286	492	38

지 않은 WPU보다는 약간 낮은 T_{gs}를 나타내는 것을 알 수 있었다. 이러한 원인은 MPD를 함유한 폴리올은 분지를 지닌 copolymer이기 때문으로 추정된다. 그런데 DSC와 DMA의 T_{gs} 결과치가 꼭 일치 하지는 않았지만, 폴리올 종류에 따른 DSC 및 DMA의 T_{gs} 변화 트렌드는 일치하는 것을 알 수 있었다.

Figure 4(a)에 의한 저장탄성률은 카보네이트 폴리올 기반의 WPU가 가장 높았으며, 그 다음이 에스터 폴리올 기반 WPU이며, 에터 폴리올 기반 WPU가 가장 낮게 나타났다. 그리고 실온에서의 저장 탄성률도 이러한 순서인 것을 알 수 있었다. 이러한 결과들도 역시 소프트 세그먼트 내에 있는 극성기의 차이에 기인된 것이라 생각된다.

3.4. 기계적 물성

Figure 5에는 합성된 WPU 필름의 스트레스-스트레인(stress-strain) 곡선을 나타내었으며, 인장강도, 신장률 및 100% 탄성률은 Table 3에 나타내었다. 대체적으로 카보네이트 폴리올 기반 WPU의 경우가 에스터 폴리올 기반 WPU보다 강도와 100% 탄성률이 보다 높게 나타남을 알 수 있었다. 대체적으로 MPD 성분을 포함하는 copolymer-polyol을 사용한 경우 100% 탄성률이 낮았으며, 특히 MPD를 함유한 에스터 폴리올을 사용하여 합성한 ES-A/BD/MPD 시료의 경우 가장 낮은 100% modulus 특성을 나타내었다. 그런데 신장률은 카보네이트 폴리올을 사용한 경우가 가장 낮았으며, 에스터 폴리올과 에터 폴리올의 경우는 거의 비슷한 신장률을 나타내었으나, MPD 성분을 함유한 에스터 폴리올의 경우가 가장 높은 신도를 나타냄을 알 수 있었다.

3.5. 광학 투명도

합성된 WPU 필름의 가시광선 투광도를 Figure 6(a)에 나타내었으며, 투광도를 시각적으로 확인하기 위하여 필름이 씌워진 글씨의 선명도를 Figure 6(b)에 나타내었다. 투광도는 모든 시료가 80% 이상을 나타내었으며, 투광도 및 투명도는 카보네이트 폴리올을 사용한 경우가 약간 높았으며, 그 다음이 에터 폴리올을 사용한 필름이 높았고, 에스터 폴리올을 사용한 경우가 가장 낮은 것을 알 수 있었다. 그리고 MPD를 사용한 copolymer type의 폴리올을 사용한 경우가 가장 높은 투광도 및 선명도를 나타내는 것을 알 수 있었다. 이는 측쇄 구조

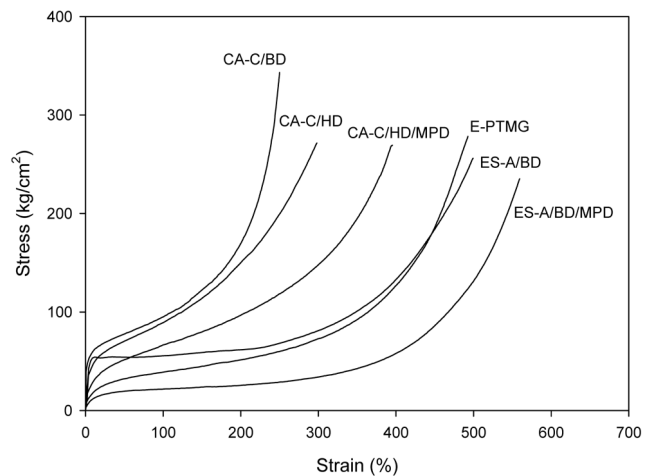


Figure 5. Stress-strain curves of WPU films.

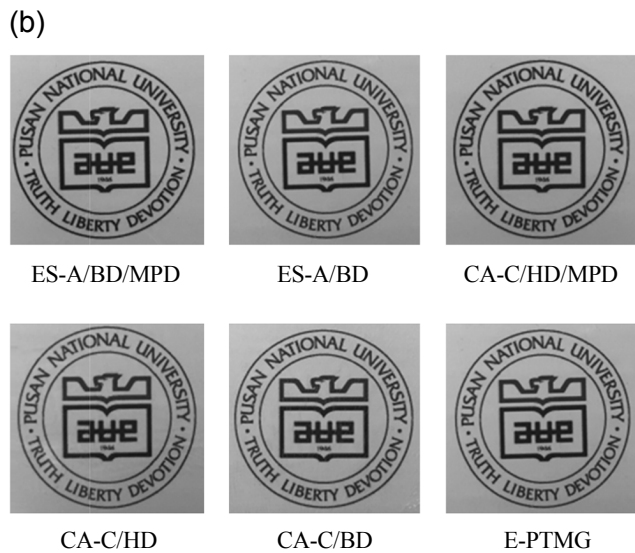
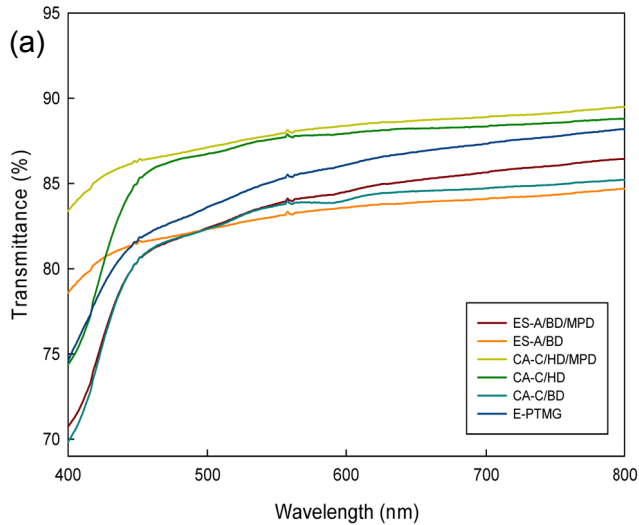


Figure 6. Transmittance curves (a) and transparency (b) of WPU films.

를 지닌 MPD의 영향과 공중합된 폴리올의 경우 쇠(chain)의 규칙도가 떨어져서 보다 무정형이 되기 때문으로 생각된다.

4. 결론

본 연구에서는 3-methyl-1,5-pentanediol (MPD)을 함유한 카보네이트 폴리올과 에스터 폴리올을 이용하여 수분산 폴리우레탄(WPU)을 제조하고, MPD를 함유하지 않은 카보네이트 폴리올과 에스터 폴리올 그리고 에터 폴리올을 이용하여 WPU를 제조하였으며, 이들 폴리올의 분자구조가 WPU의 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 소프트 세그먼트 Tg (Tgs), 100% 탄성을 및 인장강도는 카보네이트 폴리올을 사용한 경우가 가장 높고 그 다음이 에스터 폴리올이며 에터 폴리올이 가장 낮게 나타났으나, 신도의 경우는 이와 반대의 경향을 나타내었다. 그리고 MPD가 함유된 폴리올을 이용하여 합성된 WPU의 경우가 MPD를 함유하지 않은 경우보다 Tgs, 100%

탄성을 및 강도는 낮고 신장률은 보다 높게 나타났다. MPD 성분을 함유한 WPU 필름의 투명도는 MPD 성분을 함유하지 않은 WPU 필름보다 광 투과도 및 투명도가 우수함을 알 수 있었다.

References

1. Woods, G., "The ICI Polyurethane Book," ICI Polyurethanes, New Jersey, 88-100 (1987).
2. Oertel, G., "Polyurethane Handbook," Car; Hanser Verlag, Munich, 555-564 (1985).
3. Kim, B. K., and Kim, T. K., "Aqueous Dispersion of Polyurethanes from H₁₂MDI, PTAd/PPG, and DMPA: Particle Size of Dispersion and Physical Properties of Emulsion Cast Films," *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 393-398 (1991).
4. Kim, C. K., and Kim, B. K., "IPDI-Based Polyurethane Lonomer Dispersions: Effects of Ionic, Nonionic Hydrophilic Segments, and Extender on Particle Size and Physical Properties of Emulsion Cast Film," *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 2295-2301 (1991).
5. Kang, S. G., Jang, J. S., Park, C. J., and Ryu, H. I., "A Study on the Effect of Chain Extenders on the Properties of TDI-based Aqueous Polyurethane Adhesives," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 902-907 (2001).
6. Goos, H. C., and Overbeek, G. C., "Aqueous Dispersions," U. S. Patent No. 5,137,961 (1992).
7. Tatsuhiko, K., "Process for Producing Aqueous Polyurethane Coating and Coat Therefrom," U. S. Patent No. 5,662,966 (1997).
8. Muller, H. P., Gruttman, H., Petzoldt, J., muller, H., meixner, J., and Kurek, G., "Coating Composition Comprising Diverse Anionic Polyurethane-Polyurea Dispersions," U. S. Patent No. 6,482,885 (2002).
9. Krol, P., "Synthesis Methods, Chemical Structures and Phase Structures of Linear Polyurethanes. Properties and Applications of Linear Polyurethanes in Polyurethane Elastomers, Copolymers and Ionomers," *Prog. Mater. Sci.*, **52**, 915-1015 (2007).
10. Zdrahala, R. J., and Zdrahala, I. J., "Biomedical Applications of Polyurethanes: A Review of Past Promises, Present Realities, and a Vibrant Future," *J. Biomater. Appl.*, **14**, 67-90 (1999).
11. Xiu, Y., Wang, D., HU, C., Ying, S., and Li, J., "Morphology-Property Relationship of Segmented Polyurethaneurea: Influences of Soft-Segment Structure and Molecular Weight," *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 867-869 (1993).
12. Chen, C. T., Eaton, R. F., Chang, Y. J., and Tobolsky, A. V., "Synthesis, Characterization, and Permeation Properties of Polyether-Based Polyurethanes," *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 2105-2114 (1972).
13. Phillips, R. A., Stevenson, J. C., Nagarajan, M. R., and Cooper, S. L., "Structure-Property Relationships and Moisture Sensitivity of PDMS/PTMO Mixed Soft Segment Urethane Elastomer," *J. Macromol. Sci.*, **27**, 245-274 (1988).

14. Yu, X. H., Nagarajan, M. R., Grasel, T. G., Gibson, P. E., and Cooper, S. L., "Polydimethylsiloxane - Polyurethane Elastomers: Synthesis and Properties of Segmented Copolymers and Related Zwitterionomers," *J. Macromol. Sci. Phys. B*, **23**, 2319-2339 (1985).
15. Ahn, T. O., Jung, S. U., Jeong, H. M., and Lee, S. W., "The Properties of Polyurethanes with Mixed Chain Extenders and Mixed Soft Segments," *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 43-49 (1994).
16. Yen, M. S., and Kuo, S. C., "Effects of Mixing Procedure on the Structure and Physical Properties of Ester-Ether-Type Soft Segment Waterborne Polyurethane," *J. Appl. Polym. Sci.*, **61**, 1639-1647 (1996).
17. Yen, M. S., and Kuo, S. C., "PCL-PEG-PCL Triblock Copolydiol-Based Waterborne Polyurethane. I. Effects of the Soft-Segment Composition on the Structure and Physical Properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 883-892 (1997).
18. Yen, M. S., and Kuo, S. C., "PCL-PEG-PCL Triblock Ester-Ether Copolydiol-Based Waterborne Polyurethane. II. Effect of NCO/OH Mole Ratio and DMPA Content on the Physical Properties," *J. Appl. Polym. Sci.*, **67**, 1301-1311 (1998).
19. Kwak, Y. S., Park, S. W., Lee, Y. H., and Kim, H. D., "Preparation and Properties of Waterborne Polyurethanes for Water-Vapor-Permeable Coating Materials," *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 123-129 (2003).
20. Kwak, Y. S., and Kim, H. D., "Preparation and Properties of Waterborne Polyurethanes Based on Triblock Glycol (CL)_{4.5}-PTMG-(CL)_{4.5} for Water Vapor Permeable Coatings: Effect of Soft Segment Content," *Fibers. Polym.*, **3**, 153-158 (2002).
21. Poreba, R., Špírková, M., and Hrdlička, Z., "Mechanical and Thermomechanical Properties of Polycarbonate-Based Polyurethane-Silica Nanocomposites," *Proc. Appl. Ceram.*, **5**, 155-159 (2011).
22. Gunatillake, P. A., Meijs, G. F., McCarthy, S. J., Adhikari, R., and Sherriff, N., "Synthesis and Characterization of a series of Poly(alkylene carbonate) Macrodiols and the Effect of Their Structure on the Properties of Polyurethanes," *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 1621-1633 (1998).
23. Tanaka, H., and Kunimura, M., "Mechanical Properties of Thermoplastic Polyurethanes Containing Aliphatic Polycarbonate Soft Segments with Different Chemical Structures," *Polym. Eng. Sci.*, **42**, 1333-1349 (2002).
24. Špírková, M., Pavličević, J., Strachota, A., Poreba, R., Bera, O., Kaprálková, L., Baldrian, J., Šlouf, M., Lazičand, N., and Budinski-Simendić, J., "Novel Polycarbonate-based Polyurethane Elastomers: Composition-Property Relationship," *Eur. Polym. J.*, **47**, 959-972 (2011).
25. Eceiza, A., Larrañaga, M., de la Caba, K., Kortaberria, G., Marieta, C., Corcuera, M. A., and Mondragon, I., "Structure-Property Relationships of Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on Polycarbonate Diols," *J. Appl. Polym. Sci.*, **108**, 3092-3103 (2008).
26. Eceiza, A., Martin, M. D., de la Caba, K., Kortaberria, G., Gabilondo, N., Corcuera, M. A., and Mondragon, I., "Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on Polycarbonate Diols with Different Soft Segment Molecular Weight and Chemical Structure: Mechanical and Thermal Properties," *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 297-306 (2008).
27. Delpech, M. C., and Coutinho, F. M. B., "Waterborne Anionic Polyurethanes and Poly(urethane-ureas): Influence of the Chain Extender on Mechanical and Adhesive Properties," *Polym. Test.*, **19**, 939-952 (2000).
28. Chen, H., Chen, D., Fan, Q., and Yu, X., "Synthesis and Properties of Polyurethane Ionomers Based on Carboxylated Polycaprolactone," *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 2049-2056 (2000).