

## 친환경 경화제 MBDA를 사용한 바닥용 폴리우레탄 제조에 대한 연구

이상원 · 정동운\*

원광대학교 공과대학 화학공학과  
(접수 2019. 9. 16; 게재확정 2019. 10. 28)

### A Study on the Preparation of Polyurethane Floor Coating Material with Eco-friendly Curing Agent MBDA

Sangwon Lee and Dongwoon Jung\*

Department of Chemical Engineering, Wonkwang University, Iksan 54538, Korea.

\*E-mail: djung@wku.ac.kr

(Received September 16, 2019; Accepted October 28, 2019)

주제어: 폴리우레탄, 경화제, 친환경, MOCA, MBDA

Key words: Polyurethane, Curing agent, Non-toxic, MOCA, MBDA

폴리우레탄은 폴리올(polyol)을 주성분으로 하는 연질부(soft segment)와 이소시아네이트(isocyanate)와 저분자의 디올(diol) 또는 디아민(diamine)의 사슬연장제로 구성된 경질부(hard segment)로 이루어진 블록형 고분자이다.<sup>1</sup> 폴리우레탄은 화학구조에 따라 물성의 변화가 다양하여, 탄성체에서 엔지니어링 플라스틱에 준하는 폭 넓은 물성을 지닌 소재로서 엘라스토머, 코팅제, 접착제 분야에서 산업적으로 널리 활용되고 있다. 특히 폴리우레탄을 사용한 제품 중에서 높은 기술력을 바탕으로 제조되는 폴리우레탄 코팅제는 고부가가치의 제품으로 건축과 토목에 많이 적용되고 있으며, 수요가 매년 증가하고 있다. 건축용 코팅제의 대표적인 탄성체는 방수코팅제(waterproof coating)와 바닥코팅제(floor coating)인데, 특히 콘크리트 건축 구조물에서 우수한 탄성과 접착력을 가지는 폴리우레탄 소재가 주로 사용되고 있다.

폴리우레탄 탄성체의 열적, 기계적 특성은 여러 가지 영향인자들 중에서도 폴리올(polyol), 이소시아네이트 및 쇠연장제의 종류와 이들 간의 조합에 따라 크게 달라지게 된다.<sup>2-4</sup> 현재까지 폴리우레탄의 경화를 위한 쇠연장제로는 MOCA[4,4'-Methylene-bis(2-chloroaniline), Fig. 1 참조]가 널리 사용되어 왔다.<sup>5-9</sup> MOCA는 포름알데하이드(formaldehyde)와 클로로아닐린(2-chloroaniline)의 반응에 의하여 제조되며 폴리우레탄 전구체와 반응함으로써 폴리우레탄의 경질부를 형성하며 코팅의 반응성, 인장강도, 신율 등에 큰 영향을 미친다. MOCA는 화학구조에서 포함된 염소의 방해에 의해 아민그룹의 반응성이 크게 늦

어지고 이를 이용하여 반응성을 조절할 수 있고, 극성 결합에 의한 강력한 하드 세그먼트를 구성할 수 있으므로, 폴리우레탄 반응에서의 쇠연장제 또는 경화제로 사용되어 강인한 기계적 물성을 가진 폴리우레탄 탄성체를 만드는 데 오랫동안 사용되어 왔다. 폴리우레탄 제조반응에서 생성물에 점성이 생기면 연장된 폴리우레탄 체인이 얽히게 되는데 MOCA를 사용하여 경화를 시키면 체인의 경질 및 연질 세그먼트에 질서화가 일어난다. 하드 세그먼트는 강하게 응집되어 소프트 세그먼트의 유동성을 제한하고 생성물이 탄성 거동을 나타낼 수 있도록 하여 경도와 같은 폴리우레탄의 탄성 중합체의 기술적 특성에 기여한다.

그러나 현재 범용으로 사용되고 있는 MOCA는 상온에서 고체로 존재하므로 실제 사용 시에는 110 °C 이상에서 용융하여야 하는 문제가 있고, 자동화 성형공정에서는 분배라인을 지속적으로 가열하여 고형화되는 것을 방지해야 하는 불편함이 있다. 특히 MOCA는 구조적으로 분자당 2개의 염소원자가 붙어 있기 때문에 과열되어 200 °C 이상이면 분해되어 극히 유해한 포스젠과 HCl을 생성하기 때문에 강력한 발암물질로 규정되어 EPA(environmental protection agency)에서는 가장 독성이 큰 물질 중의 하나로 분류하고

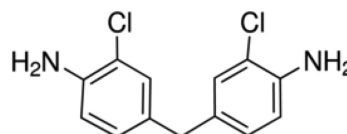


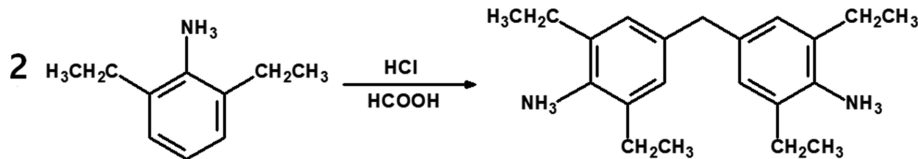
Figure 1. MOCA.

있다.<sup>10</sup> 국내에서도 이미 산업안전보건법 39조에 의거하여 유독물질로 분류하고 있다.<sup>11</sup> 이러한 문제점들로 인하여 MOCA를 대신하여 상온에서 쉽게 사용할 수 있는 친환경적인 폴리우레탄 탄성체의 쇠연장제 또는 경화제로 액상 아민류의 질소화합물을 이용하고자 하는 많은 연구가 이루어져 왔다.<sup>3,6,8</sup>

또한 세계적인 추세에 따라 염소를 친환경 치환체로 치환한 새로운 쇠연장제를 개발할 필요성이 대두되었다. 새로운 쇠연장제가 개발되었을 경우 이를 사용한 경화 폴리우레탄의 물성은 기존의 MOCA를 사용했을 때와 비슷하게 유지되어야 한다. 지금까지 폴리우레탄 수지 중 non foam 분야에 적용되는 경화제는 MOCA를 대신하여 많은 연구가 이루어져 왔다. 대표적인 예로, Ethacure-300(Dimethyl-thio toluene diamine), HQEE(Hydroquinone bis(2-hydroxyethyl ether) 등의 상품명으로 시판되고 있다. Ethacure-300은 2,4- 및 2,6-isomer의 혼합체로서 MOCA에 비해 반응성이 매우 빨라서 작업중 반응 조절이 까다롭고 MOCA에 비해 가격이 3배 이상 비싸며, 화학 구조상으로 유황이 함유되어 있어 냄새, 변색 등이 나타나므로 유색 제품에는 사용이 불가하다는 단점이 있다. HQEE 역시 경제적인 측면과 제품자체의 흡습성에 인하여 습기와 불순물의 오염에 취약하며, 분말의 형태이기 때문에 사용상의 불편을 가지며 빛(UV)에 민감하여 갈변한다는 단점을 가지고 있다. 따라서 본 연구에서는 기존에 상용되는 제품들의 모든 단점들을 고려하여 용점을 낮추어 상온에서 편리하게 사용할 수 있고, 최종 생성물인 폴리우레탄 탄성체의 기계적 물성을 저해하지 않으며, 경제적인 측면에서도 시장 경쟁성을 가지는 친환경 제품의 합성기술을 개발하고 이를 경화제로 이용한 폴리우레탄 제품을 개발할 것이다. 개발 될 경화제인 MBDA[4,4-methylene bis-(2,6-diethylaniline)]는 상온에서 고체이나 액상화 과정을 거쳐 실제 적용시에는 액상이기 때문에 MOCA와는 달리 폴리우레탄 탄성체 제조공정에서 수송문제나 용융공정등을 고려하지 않아도 되므로 사용상의 많은 이점이 있다. 이러한 공정상의 이점은 상온 고상의 MOCA의 경우에 발생할 수 있는 반응물 혼합 시 또는 자동화된 metering 장비에서의 고체화와 연관된 문제를 해결할 뿐 아니라 실온에서 공정이 이루어지므로 공정비용을 절감할 수 있는 추가적인 장점이

있으며 또한 가장 중요한 독성 문제를 해결할 수 있다. 본 연구에서는 MBDA를 합성하고 이를 실제 공정에 편리하게 사용할 수 있도록 상온에서 액상화하는 과정을 진행했으며 액상화된 MBDA를 사용하여 폴리우레탄을 제조할 때 기존의 MOCA를 사용했을 때와 마찬가지로의 반응성, 경화시간, 그리고 최종적으로 적당한 경도를 가지는 가를 시험하였다. MBDA를 합성하기 위해서 출발물질로 diethylaniline과 formaldehyde를 사용하였는데 이들의 반응식을 아래의 Scheme 1에 나타냈다.

반응을 위하여 먼저 상온에서 diethylaniline을 xylene과 H<sub>2</sub>O가 혼합된 용매에 첨가하여 10분간 교반한다. 완전히 혼합이 이루어진 후 이 용액에 반응의 촉매작용을 하는 HCl 수용액을 첨가하며 역시 10분간 교반한다. 얻어진 용액에 반응물인 formaldehyde를 한 방울씩 서서히 첨가한다. 이 과정에서 반응물이 완전하게 혼합되도록 하기 위해 30분 정도 계속 교반한다. 이후 용액에 열을 가하여 90 °C가 될 때까지 온도를 올리고 이 온도에서 2시간 동안 반응시킨다. 반응이 끝나면 용액의 온도를 80 °C로 낮춘 후 용액의 pH가 11이 될 때까지 NaOH 수용액을 서서히 첨가한다. 모든 과정이 끝나면 용액의 층 분리가 발생하는데 층 분리가 마무리 된 후 분액깔때기를 사용하여 아래에 가라앉은 H<sub>2</sub>O를 제거한다. 얻어진 생성물을 12시간 동안 냉동실에 보관하면 용액이 고형화 되는데 이 과정에서 용매는 대부분 제거된다. 최종적으로 용매를 완전하게 제거하기 위해 건조기에서 밤을 새워 건조시킨다. 건조 후 고체상태의 MBDA를 얻을 수 있다. 고체상태의 MBDA는 액체상태인 우레탄 원료물질들과의 혼합이 어렵기 때문에 폴리우레탄 경화반응에서 사용이 불편하다. 따라서 이 경화제를 액상화하여 사용할 수 있다면 반응공정에서의 편리함과 공정단축의 효과를 얻을 수 있다. MBDA의 액상화를 위해 먼저 MBDA와 propylene glycol을 1:1 비율로 혼합하고 90 °C로 온도를 올려 혼합물을 용융시킨다. 용융된 혼합물에 MBDA 중량의 10%에 해당하는 양의 D-50 촉매를 첨가하고 온도를 130 °C로 올린다. 얻어진 액상의 혼합물에 중량비로 8%의 polyether polyol을 첨가하고 완전히 혼합한 후 상온까지 냉각시키면 바닥용 폴리우레탄 코팅제 제조 시 간편하게 사용할 수 있는 액상의 MBDA 혼합물(이 후 이 혼합물을 SMO-880으로 명기)을 얻을 수 있다.



Scheme 1. The preparation of MBDA from diethylaniline.



Figure 2. Solid state MBDA (left) and liquid phase SMO-880 (right).

고체상태의 MBDA와 액체상태의 SMO-880 시료를 Fig. 2에서 사진으로 확인할 수 있다.

Fig. 2에서 나타난 바와 같이 상온에서 액상으로 존재하는 새로운 친환경 경화제인 SMO-880을 폴리우레탄 경화과정에서 반응공정에 편리하게 투입할 수 있게 되었다. 액상화 전의 합성된 MBDA의 IR 및 proton-NMR 분석결과를 Fig. 3 및 Fig. 4에 각각 나타냈다.

IR 분석자료에서 C1의 peak이 사라지고 2950-3050  $\text{cm}^{-1}$  사이에서 벤젠 링에 결합된 alkyl peak가 나타나 염소원자가 alkyl group으로 치환되었음을 확인할 수 있었다. 또한

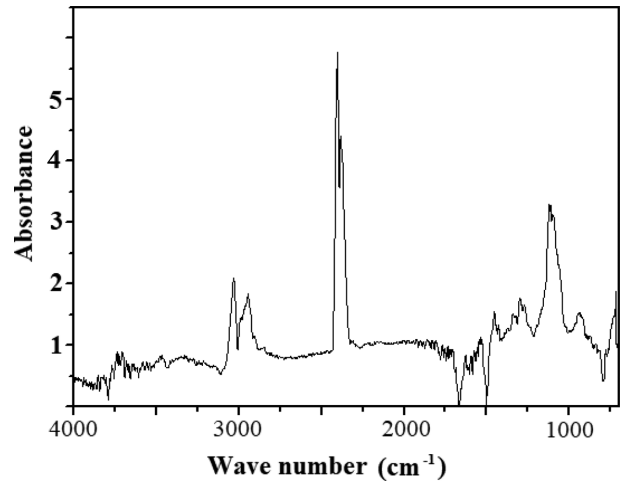


Figure 3. IR spectrum of MBDA.

proton-NMR 데이터에서는 benzene ring에 직접 결합된 4개의 proton이 6.8 ppm에서 나타나 있으며 ethyl기의  $\text{CH}_3$ 에 결합된 12개의 proton들은 1.2 ppm에서 나타나며 이들의 peak 크기로부터 구한 abundance 비율이 1.83과 5.79로 거의 1:3의 intensity를 확인할 수 있었으며 ethyl group의  $\text{CH}_2$ 에 결합되어 있는 8개의 proton들은 2.5 ppm에서 3.73

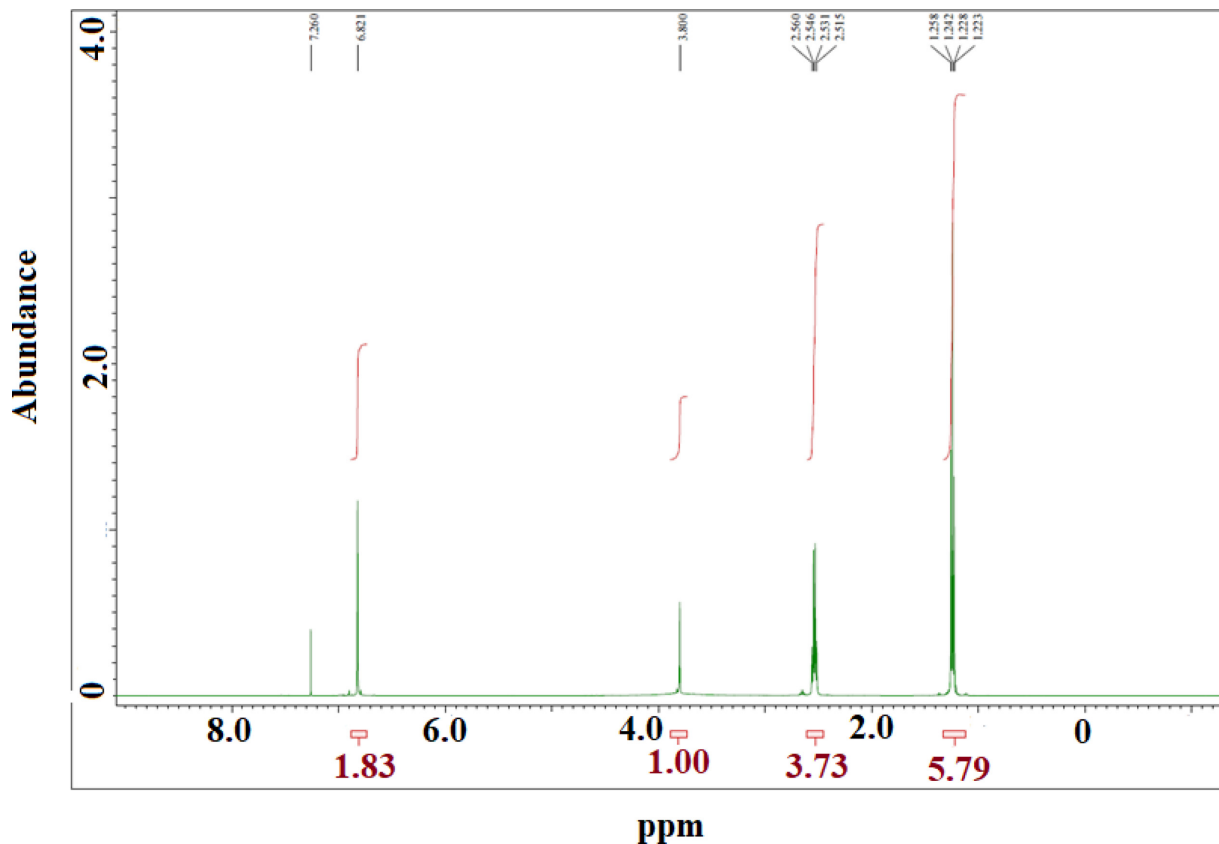
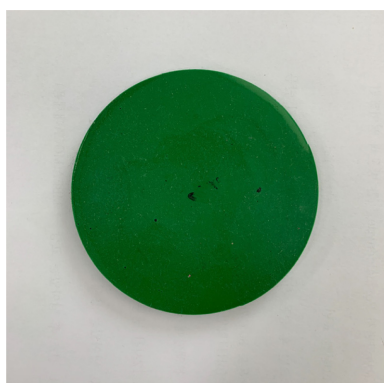


Figure 4. Proton-NMR spectrum of MBDA.



**Figure 5.** Polyurethane floor coating material prepared by using SMO-880 curing agent.

의 크기로 나타나 확실하게 MBDA가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 이러한 IR과 proton-NMR 결과를 바탕으로 MBDA가 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.

합성된 MBDA는 앞에서 언급한 방법에 의하여 액상화를 진행하여 최종적으로 SMO-880을 제조하였다. 이 액상 혼합물의 IR 및 proton-NMR 데이터는 MBDA의 그것들과 비슷하므로 여기서 나타내지 않았다. 다만 SMO-880 시료는 MBDA에 몇 가지 다른 화합물을 혼합했기 때문에 MBDA peak 이외의 다른 peak들이 나타나는 것을 확인하였다.

제조된 액상의 SMO-880을 폴리우레탄 제조과정 중 중합과정에서 이소시아네이트, 폴리올과 혼합한 후 바닥용 폴리우레탄을 제조하였으며 그 생성물을 Fig. 5에 나타냈다.

SMO-880을 사용하여 폴리우레탄을 제조할 때 경화되는 과정에서 가사시간(pot life), 경화시간, 그리고 경화도를 분석하였다. 생성된 폴리우레탄의 물성은 지금까지 사용되었던 MOCA를 경화제로 사용하여 제조한 폴리우레탄 시료와 비교하였다.

Table 1에서 나타난 바와 같이 친환경 SMO-880 경화제를 사용하여 폴리우레탄을 제조하는 경우 기존의 MOCA를 사용했을 때와 비교하여 pot life, 경화시간, 그리고 경화 후 경화도에서 거의 차이가 없었다. 이러한 결과로부터 독성의 문제가 대두된 MOCA를 대체하여 독성이 거의 없는 새로운 경화제를 사용한 폴리우레탄 탄성체의 제조가 가능

**Table 1.** The reactivity in curing reaction when MOCA and SMO-880 were used as curing agents

	Pot life	경화시간	경도
MOCA	13분	120분	66
SMO-880	12분 50초	110분	64

하다는 것을 뜻하며 또한 경화과정에서 고체 상태의 경화제를 용융시켜야 하는 공정이 더 이상 필요하지 않아 에너지 비용과 공정시간을 감소시킬 수 있다는 것을 알 수 있었다.

**Acknowledgments.** 이 연구는 2019년 원광대학교의 연구비 지원사업의 지원을 받아 수행되었습니다.

## REFERENCES

- Otto, B. *Angew. Chem.* **1947**, *59*, 257.
- Chen, X.-D.; Zhou, N. Q.; Zhang, H. *J. Biomed. Sci. Eng.* **2009**, *2*, 245.
- Barikani, M.; Fazeli, N.; Barikani, M. *J. Polym. Eng.* **2013**, *33*, 87.
- Gisselält, K.; Helgee, B. *Macromol. Mater. Eng.* **2003**, *288*, 265.
- Rico, M.; Lopez, J.; Bouza, R.; Bellas, R. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2011**, *105*, 599.
- Demarest, C. "Life Beyond MOCA", *The Polyurethane Manufacturers Association Annual Meeting Phoenix, AZ* 2014, May, pp. 1-16.
- Qin, X.-M.; Xiong, J.-W.; Yang, X.-H.; Wang, X.-L.; Zheng, Z. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *104*, 3554.
- Beck, R. A.; Truss, R. W. *Polymer* **1995**, *36*, 767. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(95\)93106-V](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(95)93106-V)
- Beck, R. A.; Truss, R. W. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *126*, 1461.
- U. S. Environmental Protection Agency, Health Effects Assessment Summary Tables, FY 1997 Update. Office of Research and Development, Office of Emergency and Remedial Response, Washington, DC. ERA/540/R-97-036, 1997.
- Article 37, 39 of the Industrial Safety and Health Law (2018. 10. 18)