

음이온계 폴리우레탄 에멀전의 물성에 관한 연구

안정호 · 김성철

한국과학기술원 화학공학과

(1983년 3월 17일 접수, 1983년 4월 2일 심사완료)

요약 : Poly(tetramethylene adipate) glycol과 trimellitic anhydride로 이루어진 폴리에스터 프리폴리머와 hexamethylene diisocyanate를 반응시켜 $-COO^-$ 기를 가지는 음이온계 폴리우레탄 에멀전을 합성하였다. 이온기의 함량, 1,4-butanediol함량, NCO/OH index의 변화가 폴리우레탄 에멀전의 물성에 미치는 영향을 조사하였다. 이온기의 함량이 증가하면 글라스 전이온도는 상승하였으나 용점과 결정용해열에는 거의 영향이 없었다. 한편 결정성은 1,4-butanediol함량과 NCO/OH index가 증가함에 따라 감소하였다.

1. 서 론

폴리우레탄 도료는 폴리우레탄이 발명된 이래 가장 먼저 이용된 분야의 하나로서, 용매를 사용하는 일성분계 도료, 이성분계 도료, 폴리우레탄 라커 등이 널리 사용되어 왔으나 현재는 환경 보호와 안전성의 향상이란 점에서 장점을 갖고 있는 무용제 도료와 수성 도료에 관심이 집중되고 있다. 수성 폴리우레탄을 제조하는 방법 으로서는 유화제와 강력한 교반의 도움으로 에멀전을 얻는 강제유화법과¹⁻⁴ 교반자의 주체나 축체에 이온기를 도입하여 자기 유화가 가능케 하는 자기유화법이 있다. 이때 도입되는 이온기에 따라 quaternary ammonium을 이용하는 양이온계와⁵⁻⁸ 술포산기나⁹⁻¹¹ 카르복실기를¹² 이용하는 음이온제로 나눌 수 있다.

자기유화법에 의하여 제조한 폴리우레탄 에멀전은 유화제를 사용하지 않기 때문에 도막 형성이 용이하고, 건조 도막의 표면 광택이 양호하며, 물리적 가교 효과로 인하여 훌륭한 기계적 물성을 갖는 등의 장점을 지니고 있다¹³. 양이온계 폴리우레탄 에멀전의 구조에 따른 물성의 변화는 이미 보고된바 있으며¹⁴, 본 연구에서는 카

르복실기를 이온기로 갖는 음이온계 폴리우레탄 에멀전에 대하여 그 구조와 물성의 관계를 검토하였다.

2. 실험

2-1. 시 약

사용된 시약은 Table 1에 열거하였으며 이중 poly(tetramethylene adipate) glycol과 1,4 butanediol은 감압탈수하여 사용하였고 아세톤은 molecular sieve로 수분을 제거하였으며, 이외의 약품은 그대로 사용하였다.

2-2. 폴리우레탄 에멀전의 합성

2-2-1. 폴리에스터 프리폴리머

자석식 교반기와 자석봉을 교반 장치로 하고, 온도계, 분별냉각기를 갖춘 용량 1/사구둥근바닥 플라스크에 poly(tetramethylene adipate) glycol 358.8g과 trimellitic anhydride (1) 19.21g(몰비; 3.5 : 1)을 계량하여 넣고, 질소가 흐르는 유리관을 반응물 액위의 1/2지점에 고정한다. 반응기의 온도를 100°C로 유지하면서 50분간 교반하여 주면 monoester(2)가 되면서 균일한 상태에 도달한다. 이때 다시 반응기의 온도를 190°C, 분별냉각기의 온도를 95°C로 유지하여 4시간 반응

Table 1. Materials

Material	Specification	Supplier
Poly(tetramethylene adipate) glycol, <u>PTAdG</u>	M.W.:1025	Fine Chem. Co.
Hexamethylene diisocyanate, <u>HDI</u>	EP Grade	Tokyo Kasei, Jpn.
Trimellitic anhydride, <u>TMA</u>	EP Grade	Tokyo Kasei, Jpn.
Phthalic anhydride	EP Grade	Wako Chem. Ind., Jpn.
1,4-Butanediol, <u>1,4 BD</u>	EP Grade	Tokyo Kasei, Jpn.
Triethylamine, <u>TEA</u>	EP Grade	Kanto Chem., Jpn.
Acetone	EP Grade	Junsei Chem., Jpn.
Dibutyltin dilaurate, <u>T-12</u>	Tech. Grade	M & T Chem., U.S.A.
Tetrabutyl orthotitanate	Tech. Grade	Eastmann Kodak, U.S.A.

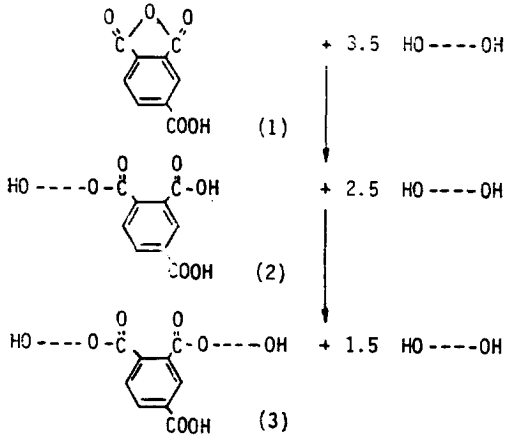


Fig. 1. Synthesis of polyester prepolymer for ionic polyurethane.

을 진행하여 이론적 산가(acid No.)에 도달하였을 때 반응을 중지시킨다(Fig. 1).

이때 이론적 산가라 함은 trimellitic anhydride의 3개의 카르복실기중 2개만 에스터화 반응이 진행되고 1개는 반응하지 않고 남아있을 때의 산가(14.85)를 말한다. 이 프리폴리머를 60°C에서 3시간 감압증류하여 수분을 제거한 후 산가와 수산가를 측정하여¹⁵ 다음 단계 반응의 기준으로 삼는다.

또한 이온기가 없는 폴리우레탄을 합성하여 그 물성을 서로 비교하기 위해 phthalic anhydride와 poly(tetramethylene adipate) glycol을 몰비 1:3.5로 하여 비 이온성 폴리에스터 프리폴리머를(4) 합성하였다(Fig. 2). 이때 촉매로는

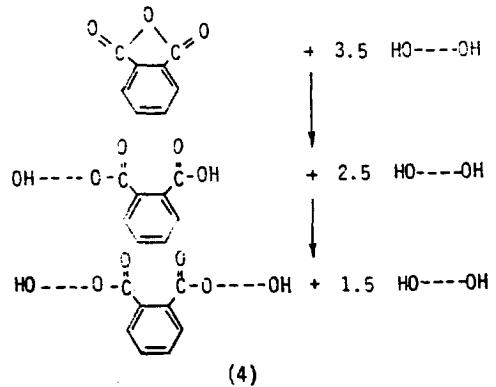


Fig. 2. Synthesis of polyester prepolymer for non-ionic polyurethane

tetrabutyl orthotitanate를 0.01wt% 사용하여 반응기 온도 210°C에서 20시간 반응하였다. 이 프리폴리머도 수분을 제거한 후 산가와 수산가를 측정하였다.

2-2-2. 폴리우레탄의 합성

교반기와 환류콘덴서, 질소 주입구, 온도계를 갖춘 500ml 사구둥근바닥 플라스크에 2-2-1에서 얻은 폴리에스터 프리폴리머(3) (이론적으로는 TMA의 에스터화 반응물과 미반응 PTAdG의 혼합물로서 평균 당량치가 753인 것)를 75.3g 계량하여 넣고 1,4-butanediol/PTAdG 혼합물을 적당량(\bar{M}_n 와 1,4BD함량을 변화시키기 위해 임의로 조정함)을 넣은 후 50°C로 가열한다. 가열된 내용물에 triethylamine을 2.02g가하여 15분간 교반하여 프리폴리머에 있는 카르복실기를 중화

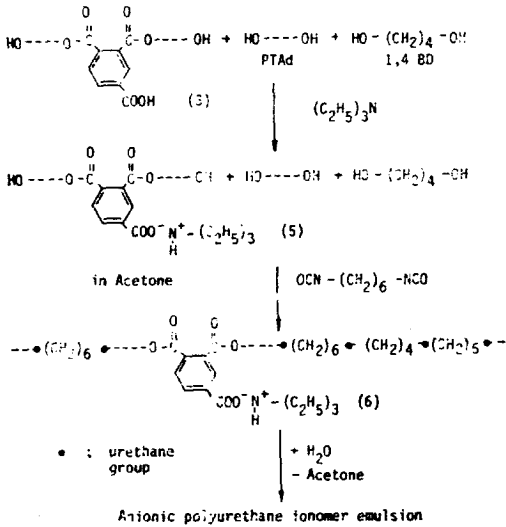


Fig. 3. Synthesis of anionic polyurethane emulsion.

시킨다(5). 여기에 아세톤 180ml를 가해 완전히 용해시킨후 필요량의 HDI를 넣어 50°C에서 반응을 진행시킨다. 이때 HDI의 필요량은 투입된 프리폴리머, 1,4BD, PTAdG의 OH 총량과 NCO/OH비를 맞추기 위해 계산된 양으로 한다. 촉매로는 dibutyltin dilaurate (T-12) 0.29g(0.2 wt%)를 사용하며 반응 개시 후 3시간이 경과하면 I.R.에 의해 2270cm⁻¹의 isocyanate peak가 완전히 소멸됨을 알 수 있다. 반응이 완결된 폴리우레탄 아세톤 용액에 50°C로 덩혀진 증류수 220ml를 20분간에 걸쳐 소량씩 가해 에멀전을 형성한다. 이때 교반 속도는 750RPM으로 고정하였다. 물이 완전히 가해진 후 남아있는 아세톤을 40°C, 400mmHg에서 2시간 증류하여 제거하였다(Fig. 3).

본 연구에서는 실험 변수로서 폴리에스터 프리폴리머에 첨가하는 PTAcG와 1,4BD의 양을 조절하여 이온기 사이의 분자량 \bar{M}_i 와 전체 고분자 무게를 기준으로 한 1,4BD wt%를 변화시켰으며, HDI의 양을 조절하여 NCO/OH비를 1, 1.05, 1.10, 1.15로 변화시켰다.

이온성 폴리우레탄과 비교하기 위해 앞에서 준비한 비이온성 폴리에스터 프리폴리머(4)를 사용하여 비교하고자 하는 이온성 폴리우레탄과 같

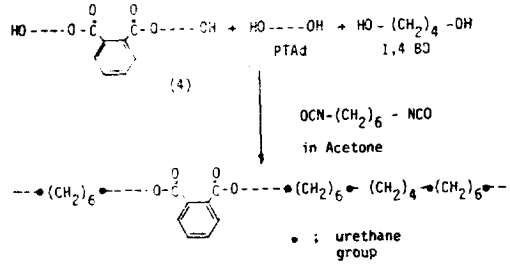


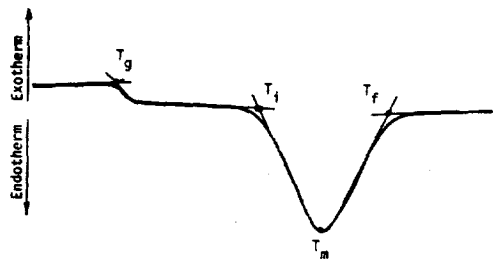
Fig. 4. Synthesis of non-ionic polyurethane.

은 함량의 aromatic group을 갖도록 조정하여 합성하였다(Fig. 4).

2-3. 물성 시험

2-3-1. Differential Scanning Calorimetry (D.S.C)

Dupont model 910 DSC와 Dupont model 990 thermal analyzer로 글라스 전이온도, 결정용해열, 융점을 각각 측정하였다. 20mg내외의 시료를 가열속도 10°C/min로 하여 dry nitrogen하에서 측정하였다. 글라스 전이온도는 시작점(on-set point)를 채택하였고 융점은 아래 그림의 T_i, T_m, T_f 를 각각 측정하였다.



결정용해열은 다음의 식에 의하여 구하였다.

$$\Delta H_f = \frac{60 \cdot A \cdot B \cdot \Delta qS \cdot E}{m}$$

ΔH_f : 결정용해열(heat of fusion)(J/g)

m : 시료의 무게(sample mass)(mg)

ΔqS : Y축의 감도(Y-axis sensitivity)(mv/cm)

A : 피크의 면적(peak area)(cm²)

B : 시간축의 단위(time base) (min/cm)

$$= \frac{\text{차트간격 (range: } ^\circ\text{C/min)}}{\text{가열속도 (program rate } ^\circ\text{C/min)}}$$

E : 보정 상수(cell calibration coefficient) (mv/mw) = 0.2

2-3-2. 인장 실험

유리판 위에 에멀전을 부어 film applicator로 캐스팅한 후 45°C에서 12시간 건조하여 필름을 제조하고 microtensile test specimen¹⁶ 크기로 잘라 시험하였다. 인장시험기(Instron Model 1127)를 사용하여 crosshead speed 100mm/min에서 인장강도, 연신율, 초기 탄성을 등을 측정하였다

3. 결과 및 고찰

3-1. 열적 물성(Thermal Property)에 미치는 영향

글라스 전이온도는 \bar{M}_i 가 감소할 수록 증가하여 $\bar{M}_i=7200$ 의 -55°C에서 $\bar{M}_i=4700$ 의 -48°C로 7°C가량의 증가를 보인다 (Fig. 5). 이것은 \bar{M}_i 가 감소함에 따라 분자간의 이온 결합 농도가 증가하여 비결정부의 분자간 응집력이 커지는 것과 \bar{M}_i 가 낮아지면서 동시에 trimellitic anhydride의 aromatic group 농도가 커지는 것에 기인한다 이온 결합의 증가에 따른 T_g 변화와 aromatic

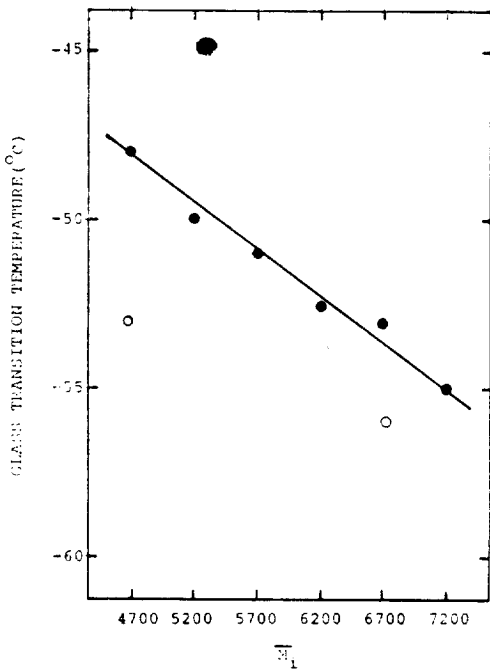


Fig. 5. Effect of \bar{M}_i on glass transition temperature, 1,4 BD wt%=0, NCO/OH index=1 (●; ionic ○; non ionic)

group의 농도 증가에 따른 T_g 변화를 구별하기 위하여 같은 함량의 aromatic group을 갖도록 조정 한 비 이온성 폴리우레탄과 비교하여 보면 이온 결합의 증가에 따른 차이가 \bar{M}_i 가 작아질수록 점점 증가하는 경향을 보인다.

그러나 같은 \bar{M}_i , 즉 같은 양의 이온기를 가지고 있는 이온성 폴리우레탄에서 1,4BD의 함량을 변화시켰을 경우 글라스 전이온도에는 영향을 미치지 않는다. 또한 Table 2에서 보는 바와 같이 \bar{M}_i 의 감소에 따라 글라스 전이온도는 상승하고 있으나 결정융해열이나 용점은 큰 영향을 받지 않고 있어 이온기가 붙어있는 aromatic group 주위의 segment들은 bulky하기 때문에 결정에서 배제되어 비결정부에 있게 되고, 이온기가 증가하면 비결정부의 분자간 응집력이 증가하는 것으로 생각된다.

\bar{M}_i 가 일정한 상태에서 1,4BD의 양이 증가하면 용점과(Fig. 6) 결정융해열(Fig. 7)이 모두 감소하여 결정성이 줄어들고 있음을 보여준다.

그러나 용융초기와 융해말기의 온도차(T_f-T_i)의 값은 (Fig. 8) 1,4BD의 함량이 늘어날수록 증가한다. 이 증가경향의 요인은 Fig. 9에서 보는 바와 같이 T_f 는 거의 변함이 없는 반면에 T_i 가 감소하기 때문인 것을 알 수 있다. 따라서 HDI-1,4BD로 이루어진 segment들이 주위의 폴리에스터의 규칙성을 깨뜨려 결정성을 감소시키고 1,4BD의 함량이 커질수록 결합이 많은 결정의 수가 증가하는 것으로 생각된다.

한편, $\bar{M}_i=5200$, 1,4BD wt%=2%에서 NCO/OH비를 변화시킨 결과 index 1.1에서는 용점과 (Fig. 10) 결정융해열(Fig. 11) 모두가 급격히 감소하였고 index 1.15에서는 분산이 불가능하

Table 2. Thermal Properties

\bar{M}_i	4700	5200	6700	7200
T_g (°C)	-48	-50	-53	-55
T_i (°C)	32	31	30	31
T_m (°C)	40	39	39.5	40
T_f (°C)	47	47	47	47
ΔH_f (J/g)	51	47.4	47.4	48.6

1,4 BD wt % = 0

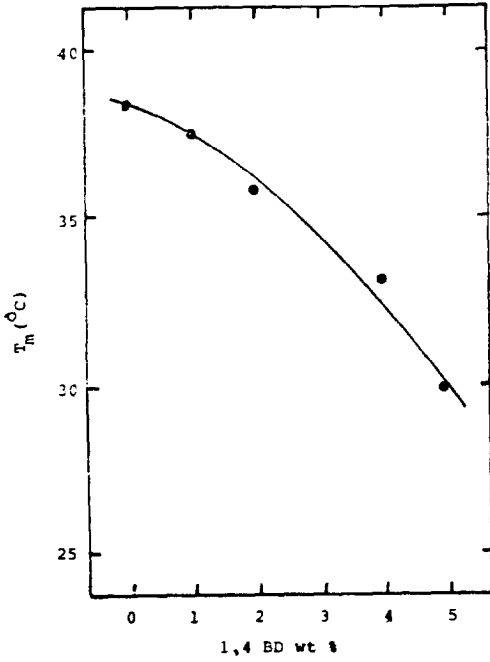


Fig. 6. Effect of 1,4 BD on T_m , $\bar{M}_i=5200$, NCO/OH index=1

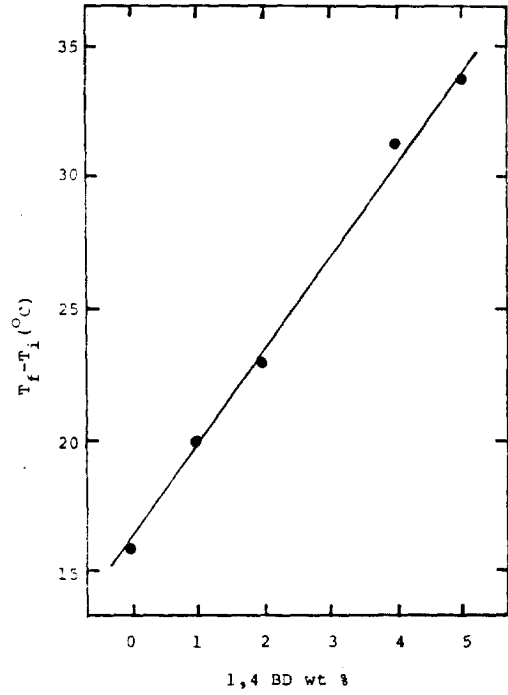


Fig. 8. Effect of 1,4 BD on $T_f - T_i$, $\bar{M}_i=5200$, NCO/OH index=1

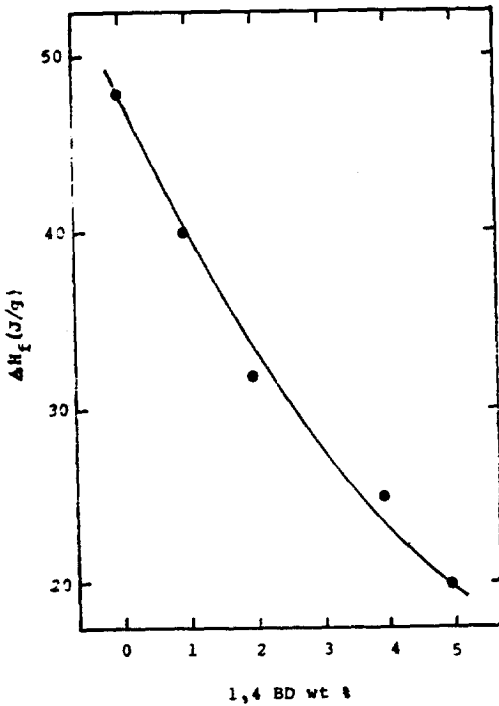


Fig. 7. Effect of 1,4 BD on heat of fusion, $\bar{M}_i=5200$, NCO/OH index=1

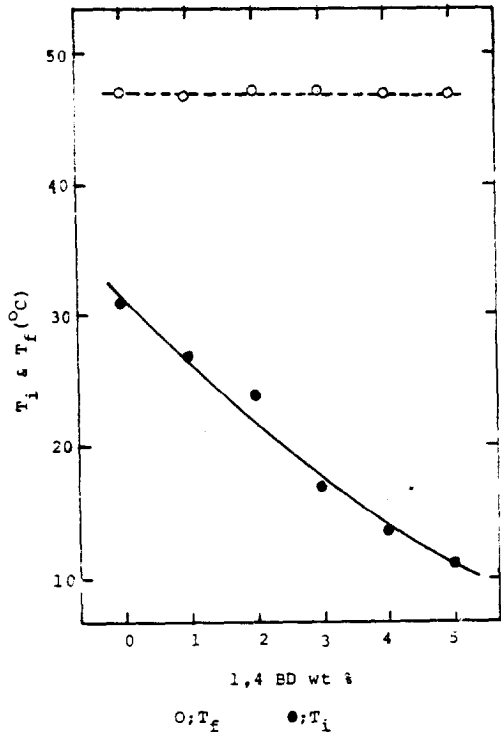


Fig. 9. Effect of 1,4 BD on T_i and T_f , $\bar{M}_i=5200$, NCO/OH index=1

였다. 이것은 위의 기계적 물성과도 일치하는 결과로서 화학적인 가교결합이 형성되었음을 시사한다 하겠다.

3-2. 기계적 물성에 미치는 영향

\bar{M}_i 가 감소함에 따라 항복점에서의 인장강도는 76.5kg/cm²에서 93.3kg/cm²로, 파괴점에서의 인장강도는 87.5kg/cm²에서 141.2kg/cm²로 각각 증가하였고(Fig. 12), 초기 탄성을 또한 735kg/cm²에서 970.4kg/cm²로 증가하였다(Fig. 13).

$\bar{M}_i=4200$, 1,4BDwt%=0인 이온성 폴리우레탄과 같은 양의 aromatic group을 갖는 비이온성 폴리우레탄과 비교하면 항복점의 인장강도는 63.7kg/cm²에서 93.7kg/cm²로, 파괴점에서의 인장강도는 84.7kg/cm²에서 141.2kg/cm²로 각각 이온성 폴리우레탄이 증가한 값을 보였다. 이상과 같은 기계적 물성의 향상은 고분자 사슬중의 이온기 농도가 증가하면 Fig.14에 나타낸 바와 같이 이온기의 정전기적 인력과 이로인한 인접 CO, NH기간의 수소결합 정도가 커지게 되어 물리적 가교효과가 커지기 때문으로 생각된다¹⁷.

\bar{M}_i 를 고정한 상태에서 1,4BD의 함량이 증가

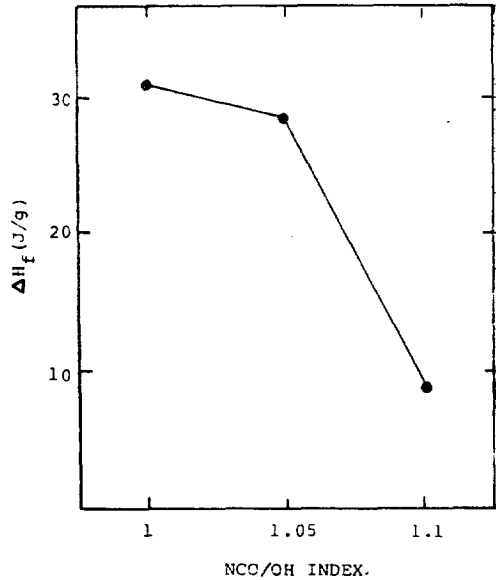


Fig. 11. Effect of NCO/OH index on heat of fusion, $\bar{M}_i=5200$, 1,4 BD wt % = 2

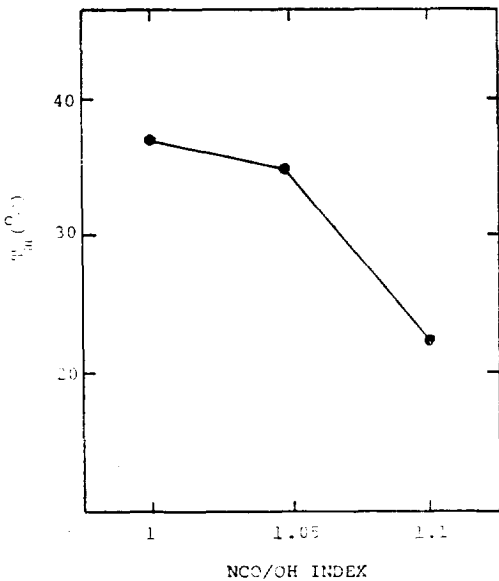


Fig. 10. Effect of NCO/OH index on T_g, $\bar{M}_i=5200$, 1,4 BD wt % = 2

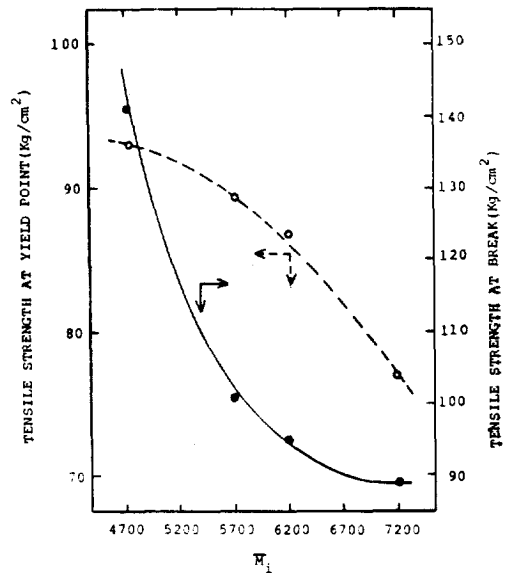


Fig. 12. Effect of \bar{M}_i on tensile strength, 1,4 BD wt % = 0, NCO/OH index = 1

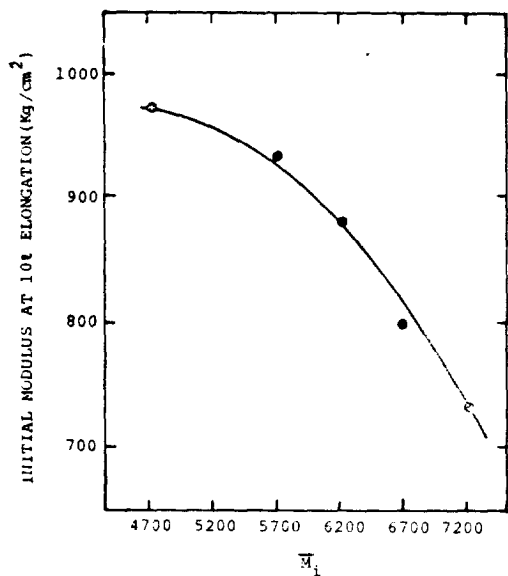


Fig. 13. Effect of \bar{M}_1 on initial modulus, 1,4 BD wt % = 0, NCO/OH index = 1

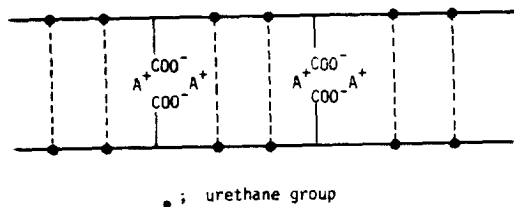


Fig. 14. Physical crosslink of polyurethane

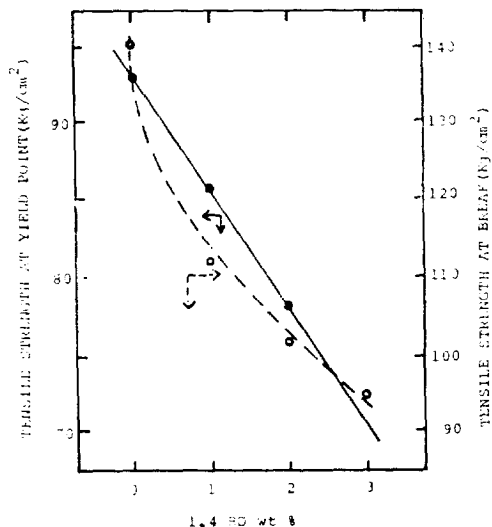


Fig. 15. Effect of 1,4 BD on tensile strength, $\bar{M}_1 = 4700$, NCO/OH index = 1

하면 인장강도(Fig. 15)와 초기탄성율(Fig. 16)이 모두 감소하는 경향을 보였다, 이것은 앞의 DSC결과에서 보다시피 1,4BD함량 증가에 따른 결정성 감소에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 17은 NCO/OH index를 변화시켰을 때의 stress-strain diagram이다. NCO/OH index가 1인 경우에만 항복점을 보이고 1.05, 1.1 두 경우에는 항복점이 나타나지 않는다. 이것은 DSC결과

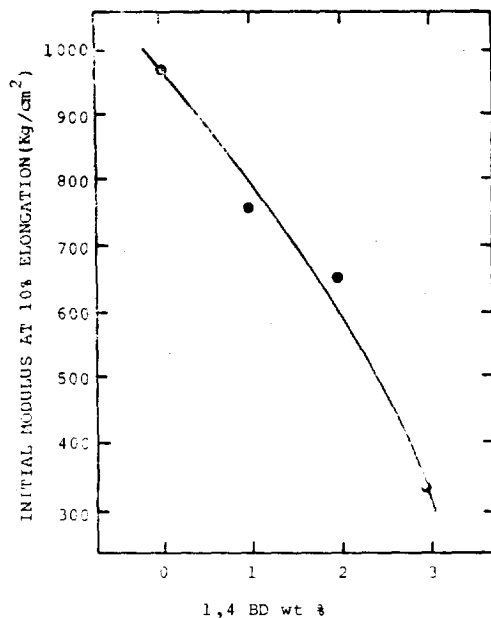


Fig. 16. Effect of 1,4BD on initial modulus, $\bar{M}_1 = 5200$, NCO/OH index = 1

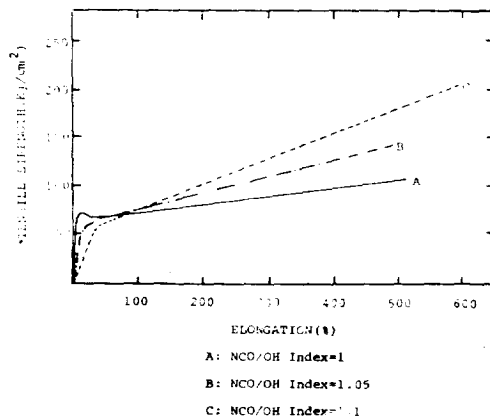


Fig. 17. Stress-strain diagram, $\bar{M}_1 = 5200$, 1,4 BD wt % = 2

에서 index가 커질수록 결정성이 감소한 것과 비교하여 보면 공유결합에 의한 가교가 생겼다고 생각된다.

4. 결 론

Trimellitic anhydride와 polyester glycol을 반응시켜 카르복실 음이온기와 triethylamine counter 이온을 갖는 음이온계 폴리우레탄 에멀전을 합성하였다.

폴리우레탄에 함유된 이온기의 양이 증가함에 따라 글라스 전이온도는 상승하였으나 용점과 결정용해열은 변화를 보이지 않고, 비 이온성 폴리우레탄과 비교하더라도 이온성 폴리우레탄의 용점과 결정용해열이 거의 차이를 보이지 않아 이온기를 형성하는 aromatic group주위의 segment 들은 결정에서 배제되어 있고 이온기들은 비결정부의 분자응집력을 증가시켜 글라스 전이온도의 상승을 가져오는 것으로 생각된다. 이온기의 정전기적 인력과 수소결합의 결과인 물리적 가교효과가 이온기의 함량이 증가할수록 심화되어 인장강도, 탄성을 등이 증가하였고 비 이온성 폴리우레탄과 비교하더라도 향상된 기계적 물성을 나타내었다. 같은 이온기 함량을 유지하면서 1, 4 BD의 함량을 증가시키면 글라스 전이온도에는 큰 영향을 미치지 않으나 용점과 결정용해열은 감소하였다. 이것은 HDI-1, 4BD로 이루어진 segment농도가 증가함에 따라 주위의 폴리에스터의 규칙성을 깨게 되어 결정성의 결함요인이 되기 때문으로 생각된다.

이온기의 함량과 1, 4BD의 양을 고정하고 NCO/OH index를 변화시킨 결과 파괴점에서의 인장강도가 index 1일때 106kg/cm²에서 index 1.1의 203kg/cm²으로 증가하였다. 이것은 allophanate의 형성이나, isocyanate와 carboxyl기의 반응으로 인한 화학적 가교의 결과로 보여지며 DSC에 의한 결정용해열이 감소한 결과로서도 가교반응이 생성됨을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. S.L. Axelrood, U.S. Pat. 3, 148, 173(1963); U.S. Pat. 3,281,397(1966); U.S. Pat. 3,294, 724(1966).
2. J.M. McClellan and I.C. McGugan, *Rubber Age*, 100, No.3, 66(1967).
3. J.M. McClellan, S.L. Axelrood and O.M, Grace, U.S. Pat. 3, 410, 817(1968).
4. J.E. Mallones, DAS 1, 097, 678(1953).
5. D. Dieterich and W. Keberle U.S. Pat. 3, 491, 050(1970).
6. E.A. Blair and D. Edward U.S. Pat. 3, 822, 238(1974).
7. D. Dieterich, U.S. Pat. 3, 419, 533(1968).
8. D. Dieterich, O. Bayer and J. Peter, U.S. Pat. 3, 388, 087(1967).
9. E. Velker, F. Bentz and H. Reiff, U.S. Pat. 3, 879, 450(1975).
10. G.D. Wolf, H. Engelhard, F. Bentz and G. Nisox Brit. Pat. 1, 451, 748(1974).
11. H. Reiff, W. Wenzel, J. Grammel and D. Dieterich Brit. Pat. 1, 462, 597(1975).
12. W. Keberle and G. Oertel, U.S. Pat. 3, 539, 480(1970).
13. D. Dieterich, W. Keberle and R. Wuest, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 53, 363(1970).
14. D.W. Park, Y.K. Lee and S.C. Kim, *Polymer(Korea)*, 6, No.2, 127(1982).
15. D.J. David and A.B. Staley "Analytical Chemistry of Polyurethane" in "High Polymer" Vol. 16, Pt3, Wiely, New York (1969).
16. ASTM D-1708
17. D. Dieterich, W. Keberle and H. Witt, *Angew. Chemie. Int. Edit.*, 9, 40(1970).

Properties of Anionic Polyurethane Emulsion

Jeong Ho Ahn and Sung Chul Kim

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul 131, Korea

(Received March 17, 1983; Accepted April 2, 1983)

Abstract: Anionic polyurethane emulsion with pendant —COO^- group was synthesized by reacting hexamethylene diisocyanate with polyester prepolymer composed of poly(tetramethylene adipate)glycol and trimellitic anhydride. The effect of ionic group content, 1,4-butanediol content, NCO/OH index on the properties of polyurethane emulsion were evaluated. With increasing ionic group content, the glass transition temperature increased. But the ionic group content had little effect on the melting temperature and total heat of fusion. The crystallinity was found to decrease with the increase in 1,4-butanediol content and NCO/OH index.