

폴리(테트라메틸렌 글리콜)(PTMG)/폴리카프로락톤(PCL) 폴리올의 혼합비가 수분산계 폴리우레탄의 물성에 미치는 영향

양윤규 · 광노석 · 황택성[†]

충남대학교 공과대학 신소재공학부

(2004년 10월 25일 접수, 2005년 1월 5일 채택)

Effects of Physical Properties on Waterborne Polyurethane with Poly(tetramethylene glycol) (PTMG) and Polycaprolactone (PCL) Contents

Yun-Kyu Yang, Noh-Seok Kwak, and Taek-Sung Hwang[†]

School of Advanced Material Engineering, College of Engineering,

Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received October 25, 2004; accepted January 5, 2005)

초록: 본 연구에서는 폴리(테트라메틸렌 글리콜)(PTMG), 폴리카프로락톤(PCL) 및 isophron diisocyanate(IPDI)와 dimethylol propionic acid(DMPA)를 이용하여 물에 분산이 가능한 수분산계 폴리우레탄을 제조하였다. 또한, 사슬연장제의 함량을 변화시키면서 입도분석과 기계적 물성 등을 시험하였다. 유화된 폴리우레탄의 입경은 50~200 nm이었으며, PCL과 사슬연장제의 함량이 많을수록 작아졌으며, T_g 는 -70~-45 °C 범위이고 사슬연장제의 함량이 증가함에 따라 T_g 는 다소 상승하였다. PTMG와 PCL을 혼합하여 합성한 폴리우레탄의 T_g 는 이들을 각각 사용하여 합성한 T_g 와 비슷하게 나타났다. 인장강도는 PCL과 사슬연장제의 함량이 증가할수록 높아졌으며 신율은 낮아졌다. 폴리올을 혼합하였을 경우에는 단독으로 합성한 것보다 전반적으로 기계적 물성이 저하되는 것을 확인하였다.

Abstract: In this study, waterborne polyurethanes were synthesized with poly(tetramethylene glycol) (PTMG), polycaprolactone (PCL), dimethylol propionic acid (DMPA) and different molar ratio of chain extender. Particle size, polydispersity, thermal and mechanical properties of waterborne polyurethane were investigated. The particle size of waterborne polyurethane was in the range of 5~200 nm and decreased with increasing the amounts of PCL and chain extender. Glass transition temperatures (T_g) were in the range of -70~-45 °C and increased with as PCL and chain extender (ED) contents increased. The T_g of polyurethane prepared from the mixture showed similar trends as compared with those of in the same values of synthetic polyurethane using PTMG or PCL, respectively. Also, mechanical properties of mixed polyols (PTMG and PCL) were lower than those of PTMG and PCL, respectively.

Keywords: PTMG, PCL, mixed polyols, incompatibility, mechanical properties.

1. 서론

폴리우레탄(PU)은 반응성이 풍부한 원료 물질로부터 다양한 구조와 물성을 나타내어 넓은 분야에 응용되고 있다.¹ 특히, 1980년 이후 국내외적으로 환경 문제가 심각히 대두되면서 기존의 폴리우레탄 제조시 사용되던 유기용제들이 대기오염의 원인이 되어 규제가 늘어남에 따라 수용성/수분산성 폴리우레탄의 응용범위는 더욱 넓어지고 있다. 수분산성 폴리우레탄 분산체는 제조시에 사용되는 폴리올, 디이소시아네이트, 이온성기 및 사슬 연장제의 함량과 구조에 따라 다양한 물성 변화를 나타낸다.^{2,4} 일반적으로 수분산성 폴리우레탄 고분자 사슬에 이온성기를 도입하여 합성하는데, 이들은 입자 표면에 나타난 이온성기의 형태에 따라 양이온성, 음이온성, 양쪽성 이온으로 분류된다.⁵⁻⁹ 폴리우레탄 합성

시 이들 이온기는 이소시아네이트로 종결된 예비중합체에 화학적으로 결합을 하거나, 예비중합체의 사슬연장에 사용되는 사슬연장제와 화학적으로 결합하여 폴리우레탄이 합성된다. 이와 같은 이온기는 입자 표면에 전기적 이중층을 형성하여 합성된 수분산 폴리우레탄을 안정화시켜 페인트, 코팅제 등으로 사용이 용이하도록 한다. 지금까지 이 분야의 동향을 살펴보면, 먼저 Kim 등은 poly[oxypropylene] glycol (PPG)과 poly[butylene adipate] glycol (PBAG)의 혼합 폴리올을 사용하여, 두 폴리올간의 조성에 따라 소프트 세그먼트의 유리 전이 온도 (T_g)가 Fox 식에 의해서 예측되는 T_g 와 정확히 일치한다고 보고하였으며, PPG의 함량에 따른 물성 변화를 관찰하였다.¹⁰ Noh 등은 에스테르/에테르계 혼합 폴리올 poly[butylene/ethylene adipate] glycol(PBEAG)/poly[oxytetramethylene] glycol(PTMG)을 사용하여 제조한 수분산 폴리우레탄의 유화 물성과 필름의 물성 등을 연구한 바 있다.¹¹ 또한, 이러한 폴리올 이외에도 다른 종류를 사용하여 수분산 폴리우레탄 제조에 관한 여러 연구들이

[†]To whom correspondence should be addressed. E-mail: tshwang@cnu.ac.kr

진행되고 있으며, 기존의 연구의 대부분은 소프트 세그먼트로 작용하는 폴리올 중 poly[hexamethylene carbonate] glycol(PHMCG) 및 poly[tetramethylene carbonate] glycol(PTMCG) 등과 같은 카보네이트형 폴리올의 경질성을 개선하고, 반면 내열성 및 연질성과 내가수분해성이 우수한 폴리카프로락톤(PCL), 다이올로서 에틸렌 글리콜(EG), 디에틸렌 글리콜 등의 폴리에스테르형 폴리올을 이용하여 수분산 폴리우레탄의 합성에 관한 연구가 진행되고 있다. 그러나 이들은 내가수분해성이 낮은 단점이 있어 최근 들어 이들의 단점을 개선하기 위해 poly(tetramethylene glycol)(PTMG), poly(ethylene glycol)(PEG) 등의 폴리에테르형 폴리올 등을 사용하여 수분산 폴리우레탄 합성에 관한 연구가 진행되고 있다. 그러나 이들 역시 내열성이 낮은 단점이 있다.^{12,13} 따라서, 본 연구에서는 이러한 단점을 개선하고 섬유 처리시 주름 방지를 위한 첨가제로 수분산 폴리우레탄을 사용하기 위하여 내열성을 증대시킨 수분산 폴리우레탄을 합성하였다. 또한, 폴리에스테르형인 PCL과 폴리에테르형인 PTMG를 사용해 조성비를 변화시켜 수분산 폴리우레탄을 합성하였으며, 합성한 수분산 폴리우레탄의 기계적 물성, 열적 성질 및 사슬연장제의 함량에 따른 입자크기의 변화 등을 통해 최적의 합성 조건과 물성을 규명하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 시약

수분산 폴리우레탄을 합성하기 위해 사용한 폴리올은 폴리(테트라메틸렌 글리콜) (PTMG, $M_w = 2000$)과 폴리카프로락톤(PCL, $M_w = 2000$)을 사용하였다. 또한 친수성을 도입하기 위하여 dimethylol propionic acid(DMPA)는 80 °C 진공 오븐에서 48시간 동안 진공 건조하여 사용하였으며 di-*n*-butyltin(IV) dilaurate(DBTDL)은 Aldrich사의 제 1급 시약을 그대로 사용하였으며, 트리에틸아민(TEA)과 에틸렌 디아민(ED)은 Fluka사의 제 1급 시약을 탈수한 후 사용하였다. 용매인 아세톤은 건조 후 증류하여 사용하였으며, *N*-dimethyl formamide (DMF)는 1급 시약을 정제없이 사용하였다.

2.2 수분산 폴리우레탄의 합성

본 연구에서는 부반응을 줄이고 중합계의 조절이 용이한 2단계 중합법으로¹⁴ 수분산 폴리우레탄을 합성하였다. Figure 1과 같이

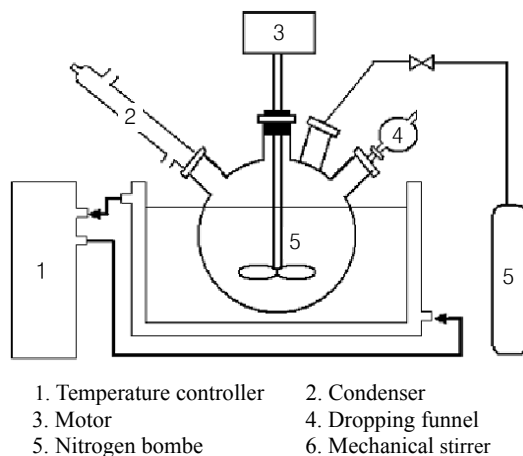


Figure 1. Apparatus for the synthesis of waterborne polyurethane.

교반기, 냉각기, 시료 주입구 및 질소 주입구가 부착된 300 mL 4 구 플라스크에 일정량의 폴리올, DMPA, IPDI를 반응시키고 중화시킨 다음 분산시켜 NCO- 말단을 가진 예비중합체 분산체를 합성한 후, 분산된 상태에서 사슬연장시키는 2단계 중합법으로 수분산 폴리우레탄을 합성하였다.^{15,16}

반응은 Figure 2의 합성 경로를 따라 Table 1의 반응 조건으로 반응기에 일정량의 폴리올을 칭량하여 DMPA를 넣고 아세톤으로 반응액의 양을 조절한 후, 질소를 통과시키면서 60 °C에서 100 rpm으로 균일하게 교반하였다. 혼합물이 투명해지면 IPDI를 넣고, 촉매(DBTDL) 0.5 g을 DMF 5 mL에 녹인 후 반응기에 주입하고 여기에 사슬 연장제를 넣고 5시간 동안 반응시켜 가교 폴리우레탄 예비중합체를 합성하였다. 반응 후 반응물의 온도를 상온까지 냉

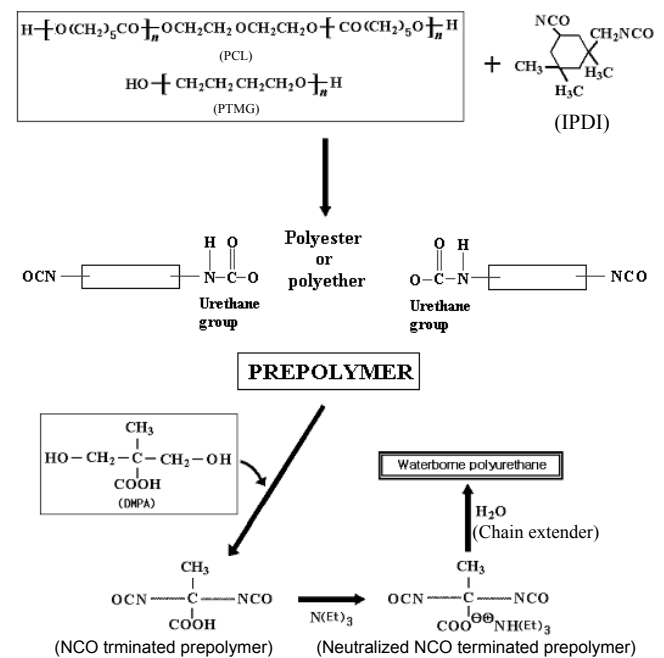


Figure 2. Schematic diagram for synthesis of waterborne polyurethane.

Table 1. Synthetic Conditions for Waterborne Polyurethane

Sample No.	Content (mol%)						
	PTMG	PCL	IPDI	DMPA	TEA	ED	
A	PUD-1	15.7	-	44.1	11.8	11.8	16.6
	PUD-2	13.7	-	44.1	11.8	11.8	18.6
	PUD-3	11.6	-	44.1	11.8	11.8	20.7
B	PUD-4	-	15.7	44.1	11.8	11.8	16.6
	PUD-5	-	13.7	44.1	11.8	11.8	18.6
	PUD-6	-	11.6	44.1	11.8	11.8	20.7
C-1	PUD-7	11	4.7	44.1	11.8	11.8	16.6
	PUD-8	9.6	4.1	44.1	11.8	11.8	18.6
	PUD-9	8.2	3.4	44.1	11.8	11.8	20.7
C	PUD-10	7.9	7.9	44.1	11.8	11.8	16.6
	PUD-11	6.9	6.9	44.1	11.8	11.8	18.6
	PUD-12	5.8	5.8	44.1	11.8	11.8	20.7
C-3	PUD-13	4.6	11	44.1	11.8	11.8	16.6
	PUD-14	4.1	9.6	44.1	11.8	11.8	18.6
	PUD-15	3.5	8.1	44.1	11.8	11.8	20.7

각시키고, 중화제(TEA)로 중화시킨 후 200 rpm으로 교반하면서 증류수 80 mL를 가하여 NCO- 말단기를 갖는 폴리우레탄 예비중합체 분산체를 합성하였다. 한편, 제조한 폴리우레탄 예비중합체 분산체의 사슬을 연장하기 위하여 NCO 함량을 디부틸아민 역적정법으로 측정하여 반응하지 않고 남아있는 사슬 말단 NCO와 같은 양론비의 ED를 가한 후, 상온에서 2시간 동안 교반하여 사슬연장된 수분산 폴리우레탄을 합성하였다. 마지막으로 용매를 제거하기 위하여 진공 오븐에서 24시간 동안 건조시키고, 고형분 함량이 30 wt%인 수분산성 폴리우레탄을 합성하였다.

Table 1에서 (A)는 PTMG를 이용하여 가교제 함량을 변화시키면서 합성한 수분산 폴리우레탄의 원료 물질 조성비로서, PTMG와 DMPA의 함량비(mol%) 6 : 4는 고정된 후 사슬연장제의 함량을 16.6, 18.6, 20.7 mol%로 변화시켜 합성하였다. (B)는 PCL을 이용하여 수분산 폴리우레탄을 합성시 원료 물질의 조성비로 (A)와 마찬가지로 PTMG와 DMPA의 함량은 고정된 후 사슬연장제의 함량만을 변화시킨 것이다. 또한, (C)는 폴리올을 PTMG와 PCL을 혼용하여 합성한 조성비인데, PTMG와 PCL을 혼용한 전체 함량은 PTMG와 PCL을 단독으로 사용하였을 경우와 같으며, 이때 혼용된 PTMG와 PCL의 전체 함량과 DMPA와의 함량도 (A)나 (B)의 경우와 같이 고정된 후 PTMG와 PCL의 함량비를 변화시킨 것을 나타낸다.

2.3 수분산 폴리우레탄의 물성 분석

합성한 폴리우레탄의 구조를 확인하기 위하여 fourier transform-infrared spectrometer(FT-IR series 2000, Perkin-Elmer)을 사용하였으며, 입자크기 및 분포는 particle size analyzer(Microtrac S3000)를 사용하여 분석하였다. 또한, 사슬연장된 폴리우레탄의 분자량 및 분자량 분포는 gel permeation chromatography(Waters 600E, Waters)로 측정하였으며, 이때 시료는 테트라하이드로퓨란(THF)에 수분산 폴리우레탄을 녹여 0.4 wt% 용액을 제조하여 μ -styragel 칼럼($500 \cdot 10^3 \cdot 10^4 \cdot 10^5$ Å)과 RI detector를 사용하여 유속을 1 mL/min으로 하여 분자량을 측정하였다. 한편, 시료의 열적 성질을 알아보기 위하여 TA Instruments사의 DSC-2010을 사용하여 온도 범위 -100~150 °C에서 승온속도 10 °C/min으로 하여 시료의 T_g 를 측정하였으며, TA Instruments사의 SDT-2960으로 20~700 °C 온도 범위에서 승온속도를 10 °C/min으로 하고 질소 분위기에서 각각의 시료에 대한 열중량 감소 변화를 측정하였다. 한편, 인장강도 등 기계적 물성은 Instron사의 UTM, M-130으로 측정하였다. 이때 시편은 ASTM D 638 시험규격에 따라 제조한 후, gauge length는 20 mm, cross-head speed는 500 mm/min, 시료의 두께와 너비는 각각 0.2 ± 0.03 mm와 6 mm로 하여 인장강도 및 신율을 측정하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 수분산 폴리우레탄의 구조 확인

시료의 조성비를 달리하여 합성한 수분산 폴리우레탄의 합성 여부를 확인하기 위하여 FT-IR 스펙트럼 분석을 하였는데, 그 결과가 Figure 3에 나타나 있다. 폴리우레탄 합성에서 반응의 완결은 FT-IR 스펙트럼에서 NCO-기와 OH-기의 소멸과 우레탄기인 -NH와 C=O의 생성으로 확인할 수 있었다. Figure 3에서 보는 바와 같이 반응이 진행됨에 따라 2260 cm^{-1} 부근의 이소시아네이트 피크가 사라지고, 3400 cm^{-1} 부근의 -OH의 신축진동과 우레탄기의

-NH- 특성피크가 3200 cm^{-1} 부근에서 관찰되었으며 또한, 1728 cm^{-1} 부근에서 우레탄의 카보닐기에 의한 특성피크가 관찰되었고, 1640 cm^{-1} 부근에서 -NH- bending 피크가 나타나는 것으로 보아 폴리우레탄이 합성되었음을 확인할 수 있었다.

3.2 입자크기 및 분자량 분석

Figure 4와 Figure 5는 PTMG, PCL로 합성한 수분산 폴리우레탄과 그들을 혼용하여 합성한 수분산 폴리우레탄을 사슬연장제의 함량에 따라 입자크기의 변화와 그에 따른 분산도와의 관계를 나타낸 것이다. Figure 4에서 보는 바와 같이 PTMG를 사용하여 합

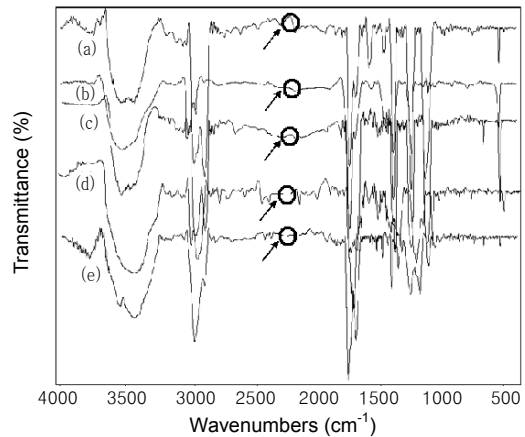


Figure 3. FT-IR spectra of waterborne polyurethane. (a) PUD-1, (b) PUD-4, (c) PUD-7, (d) PUD-10, and (e) PUD-13.

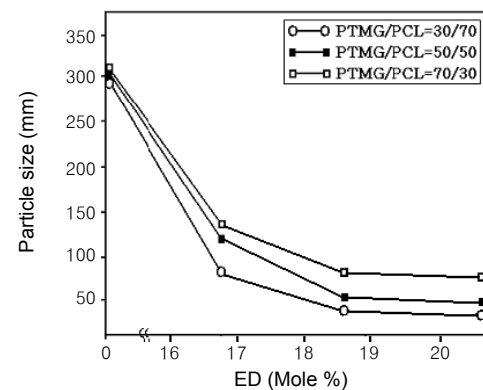
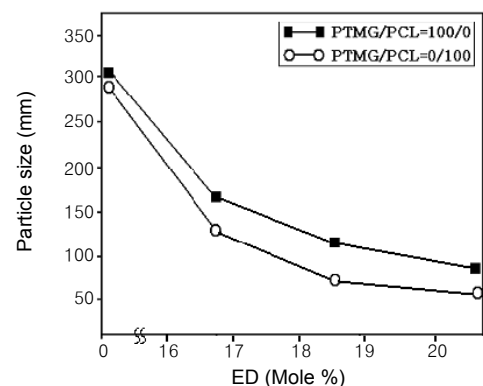


Figure 4. Plot of waterborne polyurethane particle and ED contents.

성한 경우 사슬연장제의 함량이 증가함에 따라 입자크기가 작아지는 것으로 나타났다. 이는 사슬연장제의 함량이 증가함에 따라 입자내에 반응한 PTMG의 함량이 감소하고, 사슬 길이의 연장에 의한 분자량의 증가로 인해 조밀한 구조가 형성되었기 때문으로 사료된다. 이때 사슬연장제 함량에서는 PCL을 이용하여 합성한 수분산 폴리우레탄이 PTMG를 이용하여 합성한 것보다 입자 크기가 평균적으로 작은 것으로 나타났으며 또한, PTMG와 PCL을 혼용하여 합성한 수분산 폴리우레탄의 경우에도 사슬연장제의 함량이 증가함에 따라 입자크기는 작아졌으며, 동일한 사슬연장제의 함량의 경우 혼용비율에서도 PCL의 함량이 증가함에 따라 입자크기는 감소하는 것으로 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 PCL이 PTMG에 비해서 소수성이므로 친수도가 낮아 입자크기가 작아졌으며, 또한 PTMG의 분자구조가 PCL보다 훨씬 규칙적인 배열을 하고 있어 예비중합체의 상전이가 용이하지 못해서 평균입도가 증가하는 것으로 사료되었다.¹⁶ 또한, Figure 5에서 보는 바와 같이 다분산성은 사슬연장제의 함량이 증가함에 따라 감소하였으며, 두 폴리올의 혼합시 PTMG의 함량이 증가함에 따라 수치가 커지는 것을 확인하였다.

합성한 수분산 폴리우레탄의 분자량을 Table 2에 나타내었는데, 사슬연장제의 함량이 증가할수록 분자량도 증가하는 경향을 보였으나 큰 차이는 없었으며, 폴리올을 단독으로 사용하였을 경우와 혼용하였을 경우 모두가 40000~60000 범위의 분자량을 나타내었다.

3.3 수분산 폴리우레탄의 열적 특성

폴리우레탄의 열적 특성을 알아보기 위해 시험한 DSC 분석 결과를 Figure 6과 Table 3에 나타내었다. Figure 6에서 보는 바와 같

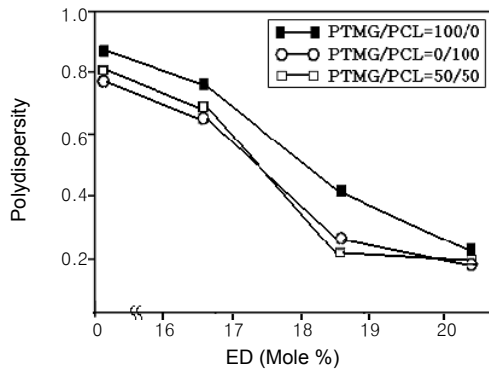


Figure 5. Plot of polydispersity of waterborne polyurethane and ED contents.

Table 2. Molecular Weight of Waterborne Polyurethane

Sample No.	\bar{M}_n ($\times 10^4$)	\bar{M}_w ($\times 10^4$)	D	Sample No.	\bar{M}_n ($\times 10^4$)	\bar{M}_w ($\times 10^4$)	D
PUD-1	4.21	6.25	1.00	PUD-9	5.54	5.88	1.32
PUD-2	6.98	7.17	1.02	PUD-10	5.21	6.10	1.25
PUD-3	7.00	7.18	1.00	PUD-11	4.98	5.54	1.03
PUD-4	4.11	5.32	1.11	PUD-12	5.97	6.02	1.11
PUD-5	4.62	5.24	1.11	PUD-13	5.10	6.91	1.12
PUD-6	5.56	5.88	1.12	PUD-14	5.98	6.58	1.05
PUD-7	4.85	5.01	1.02	PUD-15	6.11	6.82	1.12
PUD-8	5.52	5.61	1.00				

이 PTMG와 PCL을 각각 사용하여 합성한 수분산 폴리우레탄의 T_g 는 사슬연장제의 함량에 따라 다소 차이가 있었으며, 사슬연장제의 함량이 16.6 mol%인 경우 각각 -70, -50 °C로 나타났고, 사슬연장제의 함량이 증가할수록 hard segment(HS)의 증가로 약간 상승하는 경향을 보였다. 한편, PTMG와 PCL을 혼용하여 합성한 수분산 폴리우레탄의 경우에는 각각 PTMG와 PCL을 단독으로 합성한 것과 비슷한 T_g 가 관찰되었는데, 이는 PTMG와 PCL의 혼용 폴리올일때 두 폴리올간에 낮은 상용성으로 soft segment내에서 각각 PTMG와 PCL이 상분리 되어 나타나는 결과로 사료되었다. 한편, 합성한 폴리우레탄의 초기 열중량 감소 온도를 확인하기 위하여 TGA 분석을 하였는데 그 결과가 Figure 7에 나타나 있다. Figure 7은 각각 (A)와 (B)로 나누어 나타내었는데, (A)는 PTMG와 PCL을 단독으로 사용하여 합성한 수분산 폴리우레탄을 나타내며, (B)는 이들을 일정비로 혼합하여 합성한 것을 나타낸 것이다. (A)와 (B) 모두가 250 °C 근처에서 초기 열중량 감소가 일어나기 시작하였고, 특히 PTMG를 사용한 폴리우레탄의 경우에 PCL보다 다소 낮은 온도에서 열중량 감소가 시작되었으나 그 차이는 크지 않았다. 이는 폴리에스테르계의 PCL이 PTMG보다 활성화에너지가 높아 열안정성이 우수하기 때문으로 사료되었다.¹⁷ PTMG와 PCL을 혼용하여 합성한 수분산 폴리우레탄의 경우는 1차 열중량 감소가 250 °C 근처에서 일어났으며, 400 °C 근처에서 2차 열중

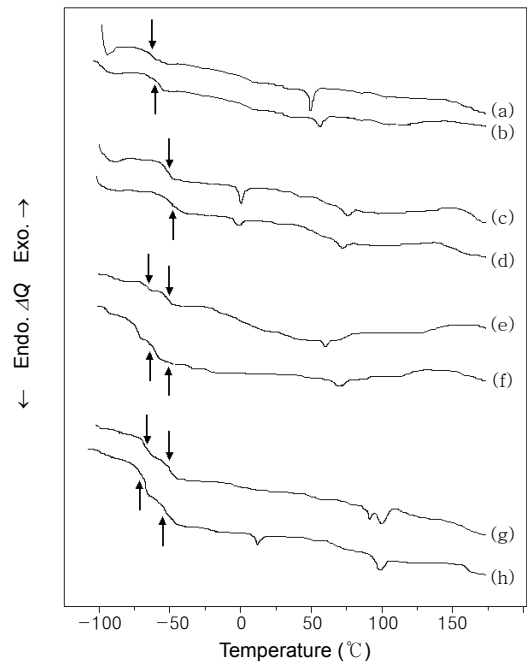


Figure 6. DSC thermograms of waterborne polyurethane. (a) PUD-1, (b) PUD-3, (c) PUD-4, (d) PUD-6, (e) PUD-7, (f) PUD-9, (g) PUD-13, and (h) PUD-15.

Table 3. Glass Transition Temperature (T_g) of Waterborne Polyurethane

Sample No.	T_g (°C)	Sample No.	T_g (°C)
PUD-1	-70	PUD-7	-70, -50
PUD-3	-60	PUD-9	-70, -50
PUD-4	-50	PUD-13	-70, -50
PUD-6	-45	PUD-15	-75, -55

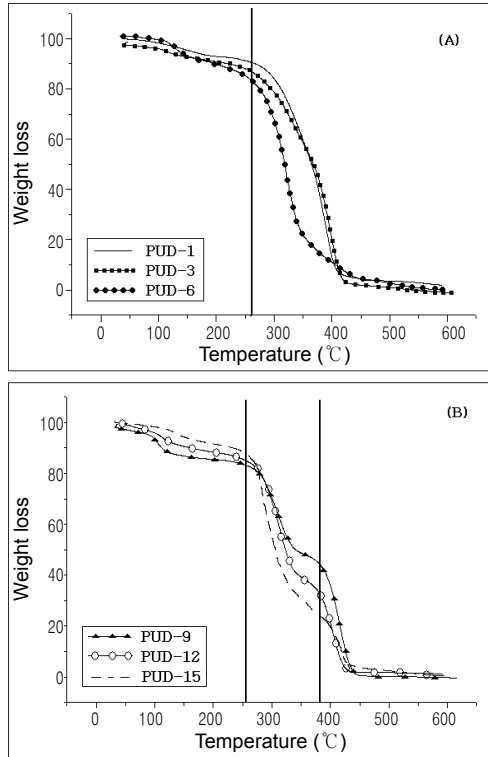


Figure 7. TGA thermograms of waterborne polyurethane.

량 감소가 일어났다. 이는 혼합 폴리올을 사용하여 수분산 폴리우레탄을 합성하였을 경우가 PTMG와 PCL을 단독으로 사용한 것보다 열안정성이 향상되었음을 나타낸다.

3.4 기계적 물성

Figure 8과 Figure 9는 PTMG와 PCL을 각각 또는 일정비율로 혼합한 폴리올을 이용하여 사슬연장제의 함량을 각각 16.6, 18.6, 20.7 mol%로 변화시키면서 합성한 수분산 폴리우레탄의 인장강도와 신율 변화를 나타낸 것이다. Figure 8과 Figure 9에서 보는 바와 같이 PTMG와 PCL을 각각 사용한 경우의 인장강도는 PCL을 사용하였을 경우 PTMG보다 다소 증가하는 것으로 나타났다. 또한 사슬연장제의 함량이 증가할수록 인장강도도 증가하였고, 신율은 감소하는 경향을 보였다. 이러한 이유는 폴리우레탄내에 hard segment의 증가로 인해 나타나는 현상으로써, hard segment의 증가는 우레탄 그룹내에 수소와 카보닐기의 산소와의 수소 결합으로 인해 가교를 형성하여 물리적 강도가 증가하고, 분자의 유동성은 제한을 받게 되어 신율이 저하되기 때문이다.¹⁸ 한편, PTMG와 PCL을 일정 비율로 혼합하여 합성한 폴리우레탄 경우의 인장강도는 폴리올을 단독으로 사용한 것보다 전체적으로 낮게 나타났으며, 일정 조성비 내에서 PCL의 함량이 증가함에 따라 인장강도는 증가하였고 신율은 낮아지는 경향을 보였다. 이는 PTMG와 PCL을 단독으로 사용한 경우와 같은 경향을 보였으며, 사슬연장제의 함량이 증가할수록 인장강도도 증가하였으나 그 차이는 크지 않았고, 신율도 폴리올을 단독으로 사용한 경우보다 전체적으로 낮게 나타났다. 이렇게 혼합 폴리올을 사용하여 합성한 경우의 인장강도와 신율이 이들을 단독으로 사용하였을 때보다 전반적으로 낮아지는 이유는 도입되는 두 폴리올간에 낮은 상용성으로 인해 soft segment

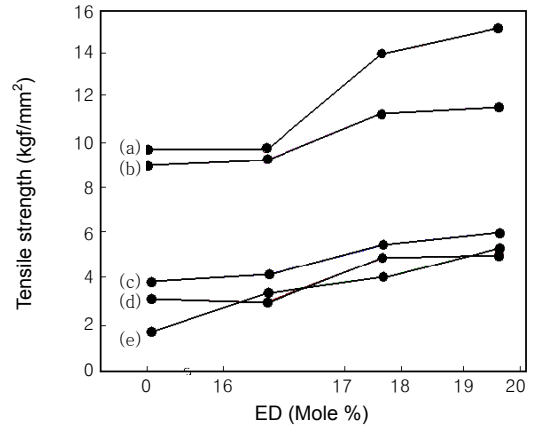


Figure 8. Plot of tensile strength of waterborne polyurethane and ED contents. (a) PTMG/PCL=0/100, (b) PTMG / PCL=100/0, (c) PTMG/PCL=30/70, (d) PTMG / PCL=50/50, and (e) PTMG / PCL=70/30.

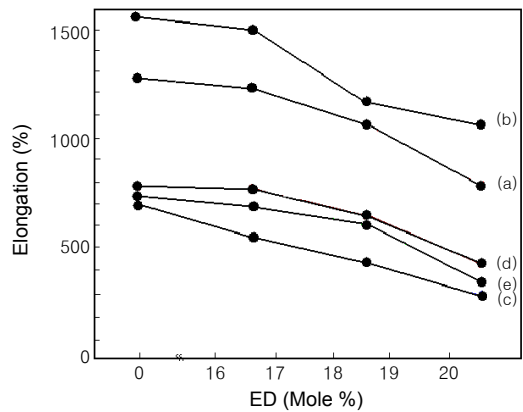


Figure 9. Plot of elongation of waterborne polyurethane and ED contents. (a) PTMG/PCL=0/100, (b) PTMG/PCL=100/0, (c) PTMG/PCL=30/70, (d) PTMG / PCL=50/50, and (e) PTMG / PCL=70/30.

내에서 PTMG와 PCL이 상분리 되어 각각의 도메인을 형성하게 되고 이로 인해 전체적인 soft domain과 hard domain과의 계면 면적이 증가되어 인장강도와 신율 등의 기계적 물성을 저하시키는 것으로 사료되었다.¹⁹

4. 결론

PTMG, PCL과 같은 두 종류의 폴리올을 사용하여 수분산계 폴리우레탄을 합성하고, 이들의 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

PTMG, PCL과 같은 두 종류의 폴리올을 사용하여 수분산계 폴리우레탄을 합성하고, 이들의 특성을 분석한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 수분산 폴리우레탄의 입자크기는 PCL과 사슬연장제의 함량이 증가함에 따라 감소하였으며, 50~200 nm의 유휴입경을 나타내었고 분산도는 0.2~0.8임을 확인하였다.
- 2) 두 가지 폴리올을 단독 또는 이들을 일정 비율로 혼합하여 합성한 폴리우레탄의 분자량은 사슬연장제의 함량이 증가함에 따라

증가하였으며, $\overline{M}_n = 40000 \sim 60000$ 을 나타내었다.

3) PTMG와 PCL을 단독 또는 몰비를 변화시켜 혼합하여 합성한 수분산 폴리우레탄의 T_g 는 사슬연장제의 함량에 증가함에 따라 약간 증가하였으며, 범위는 $-50 \sim -70$ °C로 나타내었다.

4) PTMG와 PCL을 단독으로 사용하였을 경우와 사슬연장제 및 PCL의 함량이 높을수록 기계적 물성이 전반적으로 우수하였으며, 혼합한 폴리올로 합성한 수분산 폴리우레탄의 열안정성은 각각의 폴리올을 사용하였을 경우보다 향상되었으나, 인장강도 및 신율등의 기계적 물성은 두 폴리올간에 상분리로 인해 저하되었다.

감사의 글 : 본 연구는 2004년 한국산업기술재단 “지역전략사업 석·박사 연구인력 양성사업”의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. C. Hepburn, *Polyurethane Elastomers*, Elsevier, London, 1991.
2. D. Dieterich, *Progress in Organic Coatings*, 281 (1981).
3. T. O. Ahn, S. U. Jung, H. M. Jeong, and S. W. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 43 (1994).
4. G. Oertel, *Polyurethane Handbook*, Hanser, NewYork, p 27 (1985).
5. J. P. Santerre and J. L. Brash, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52**, 515 (1994).
6. C. H. Cho, H. D. Seo, B. H. Min, H. K. Cho, S. T. Noh, H. G. Choi, Y. H. Cho, and J. H. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 825 (2002).
7. Y. Chen and W. C. Chan, *Polymer*, **29**, 1995 (1998).
8. O. Lorenz and H. Hick, *Macromolecules*, **72**, 115 (1978).
9. B. K. Kim and T. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 393 (1991).
10. R. E. Tieback and P. H. Markusch, *J. Coat. Technol.*, **16**, 39 (1986).
11. H. Aa. Al-Salah, H. X. Xiao, J. A. Malean, and K. C. Frisch, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **26**, 160 (1988)
12. C. Hepburn, *Polyurethane Elastomers*, Applied Science Publishers, London and New York, p 50 (1982).
13. B. P. Thapliyal and R. Chandra, *Polym. Int.*, **24**, 7 (1991).
14. J. H. Sanders and K. C. Frisch, *Polyurethanes Chemistry and Technology*, Interscience, New York, 1962.
15. D. W. Kang, Y. M. Kim, and D. K. Kweon, *Polymer(Korea)*, **22**, 4 (1998).
16. S. K. Kim, K. S. Kim, T. K. Kim, and G. J. Oh, *Elastomer*, **35**, 281 (2000).
17. L. Fambri, A. Pegoretti, C. Gavazza, and A. Penati, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 1216 (2001).
18. J. B. Ahn, H. K. Cho, C. N. Jeong, and S. T. Noh, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 2 (1997).
19. T. Y. Lee, H. S. Lee, and S. W. Seo, *Polymer Science and Technology*, **10**, 597 (1999).