

이소포론 디이소시아네이트와 폴리(테트라메틸렌 글리콜)/폴리디메틸실록산 디올 혼합 폴리올을 사용한 수분산성 폴리우레탄의 합성과 특성 분석

이지혜 · 홍성돈 · 김영호[†]

숭실대학교 유기신소재·파이버공학과

(2012년 10월 8일 접수, 2012년 10월 27일 수정, 2012년 11월 16일 채택)

Synthesis and Characterization of Waterborne Polyurethanes Based on Isophorone Diisocyanate and Mixed Polyols of Poly(tetramethylene glycol)/Polydimethylsiloxane Diol

Ji Hye Lee, Seongdon Hong, and Young Ho Kim[†]

Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University, Seoul 156-743, Korea

(Received October 8, 2012; Revised October 27, 2012; Accepted November 16, 2012)

초록: 디올 성분으로 폴리(테트라메틸렌 글리콜)(PTMG)과 함께 말단에 히드록시에틸기를 갖는 폴리디메틸실록산 (PDMS-OH)을 혼합하여 사용하면서, 이소시아네이트 화합물로 이소포론 디이소시아네이트를, 수분산성을 부여하기 위해 디메틸올 프로피온산을, 가교제로 트리메틸올프로판올, 사슬연장제로 부탄디올을 사용하여 실록산 성분을 포함하는 선형 및 가교형 수분산성 폴리우레탄(WPU-Si)을 합성하였다. PTMG와 PDMS-OH 혼합 비율을 달리하여 합성한 선형 및 가교형 WPU-Si 에멀전의 안정성을 분석하였고, 이들을 필름으로 제조하여 표면 특성과 T_g , 인장 강신도 변화를 분석하였다. PDMS 함량이 많아질수록 시료의 소수성이 증가하고 T_g 가 높아졌으며, 파단 인장강도는 증가하고 파단 신장률은 감소하였다.

Abstract: Linear and cross-linked waterborne polyurethanes (WPU) based on isophorone diisocyanate and mixed diols of poly(tetramethylene glycol)/hydroxyethyl-terminated polydimethylsiloxane (PDMS-OH) were synthesized with dimethylol propionic acid as an anionic component, trimethylolpropane as a cross-linking agent, and butanediol as a chain extender and characterized. The hydrophobicity, T_g , stress-strain behaviors of the linear or cross-linked siloxane-containing WPU (WPU-Si) films with different PDMS content were analyzed by using water contact shape analyzer, energy dispersive spectrometer, dynamic mechanical analyzer, and universal testing machine. The results reveal that as the PDMS content increased, the hydrophobicity of WPU-Si films increased, T_g moved to higher temperature, the breaking stress increased, and the breaking strain decreased.

Keywords: waterborne polyurethane (WPU), isophorone diisocyanate, poly(tetramethylene glycol), polydimethylsiloxane, hydrophobicity.

서 론

폴리우레탄(PU)은 중합할 때 사용하는 디이소시아네이트와 폴리올의 종류 및 합성 방법에 따라 다양한 구조와 물성을 나타내게 할 수 있어 섬유, 피혁, 플라스틱 등의 코팅제나 접착제, 도료, 방수제 등의 여러 형태로 제조되어 광범위하게 사용되고 있다.¹⁻³ PU는 사용되는 폴리올의 강한 소수성으로 인하여 전통적으로 유성으로 제조되어 왔으나, 이 방법은 제조 공정이나 사용 과정에서 유기용매의 방출에 따른 화재 위험 및 대기 오염이 심각하다는 문제점이 있다. 특히 최근에는

환경 보존이나 작업환경 개선을 위해 휘발성 유기화합물(volatile organic compounds, VOCs) 규제가 시작되어 유기용제 사용이 제한됨에 따라, 대기 오염을 유발하지 않는 범위 내에서 물을 용매로 사용하는 친환경적 수계 수지인 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane, WPU)으로의 대체가 이루어지고 있다.^{4,8} WPU 제조시에도 이전에는 유화제를 사용하여 강제적으로 분산시키는 방법을 사용하였으나 이 경우 유화제로 인하여 화학적 성질과 물리적 성질 등이 저하되기 때문에, 최근에는 PU 주사슬 내에 친수성기를 도입함으로써 물에 분산이 가능하게 하는 방법이 주로 사용되고 있다.

수분산성 PU도 유용성 PU와 마찬가지로 하드 세그먼트(HS)와 소프트 세그먼트(SS)의 상분리 현상으로 인해 다양한

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

모폴로지를 나타내고 주사슬의 화학적 구조에 따라 유연성과 강인성 뿐만 아니라 내화학성, 내용매성, 내마모성과 같은 다양한 물성을 비교적 용이하게 제어할 수 있다.⁹⁻¹² 그리고 수분산성 부여 외에 이온성기 도입에 따른 부수적인 효과로서 이온 중심간의 쿨롱 인력 도입과 수소 결합력의 증대에 의해 HS의 응집력이 커지고, 이에 따라 HS-SS의 상분리가 증가하여 고체 물성을 향상시킬 수 있다.¹³

그러나 아직까지 WPU는 내구성, 내용제성, 인장강도 등의 기계적 물성이 저하되는 문제로 인하여 그 사용 범위에 제한을 받고 있다.¹⁴ 이러한 문제점을 해결하기 위하여 WPU의 물성을 향상시키고자 하는 연구가 꾸준히 진행되어지고 있다. PU는 제조시 사용되는 성분에 따라 물성이 다양하게 변하지만, 특히 폴리올의 함량과 구성이 물성에 큰 영향을 미친다.¹⁵ 따라서 물성을 조절하기 위하여 단독 폴리올을 사용하기보다 주성분인 폴리올의 취약점을 보완하는 다른 구조의 폴리올을 함께 사용하는 연구가 진행되고 있다.¹⁶⁻¹⁸

WPU를 제조할 때 폴리에테르계 폴리올인 폴리(테트라메틸렌 글리콜)(PTMG)만을 단독으로 사용하면 신도는 크지만 강도가 낮고, 가수분해나 산화에 대한 저항성이 취약하고 내열성이 낮다는 단점이 있다. 본 연구에서는 이러한 단점을 보완하기 위하여 혼합 폴리올로 PTMG와 폴리실록산계 디올을 사용하여 WPU를 합성하는 방법에 대해서 검토하였다. 폴리실록산은 낮은 표면 장력, 높은 유연성, 열 안정성, 내약품성, 절연성, 전단안정성, 높은 압축성, 낮은 표면 에너지, 높은 기계투과성, 생체 적합성 등의 우수한 성능을 가지기 때문에,^{19,21} 제조한 혼합 WPU는 PTMG 단독으로 사용한 WPU에 비해 우수한 물성을 나타낼 것으로 기대된다. 그러나 PTMG와 폴리실록산계 디올을 혼합 사용하여 WPU를 제조하는 연구 결과는 거의 보고되어 있지 않다.

본 논문에서는 음이온성 WPU를 합성하기 위하여, 이소시아네이트의 한 종류인 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)를 사용하고, 혼합 폴리올로 PTMG/폴리실록산 디올을 사용하면, 여기에 잠재적 음이온기인 디메틸올 프로피온산(DMPA)을 사용하였다. 이때, IPDI에 반응시키는 혼합 폴리올(PTMG와 폴리실록산 디올)에서 폴리실록산 디올의 함량을 변화시키면서 여러 가지 WPU를 합성하였는데, 수분산성을 부여하기 위해 친수성기로 사용한 DMPA와 사슬연장제인 부탄디올(BD)의 함량은 일정하게 고정하였다.

한편, 이러한 폴리실록산 성분을 포함하는 WPU 고분자를 합성할 때 가교결합이 도입되지 않은 선형 WPU와 가교결합이 도입된 가교형 WPU 사이의 차이를 알아보기 위하여 3관능성 가교제인 트리메틸올프로판(TMP)을 첨가한 WPU를 함께 합성하였다. PTMG와 폴리실록산 디올의 비율을 조절하면서 중합한 WPU 에멀전은 희석하여 유화 입자 크기와 분산도 및 제타전위(zeta potential)를 측정함으로써 에멀전의 안정성을 평가하였고, 시료를 필름으로 제조한 후 필름의 표면

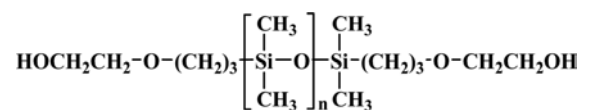
과 이면의 소수 특성 변화와 강신도 변화를 분석하였다.

실 험

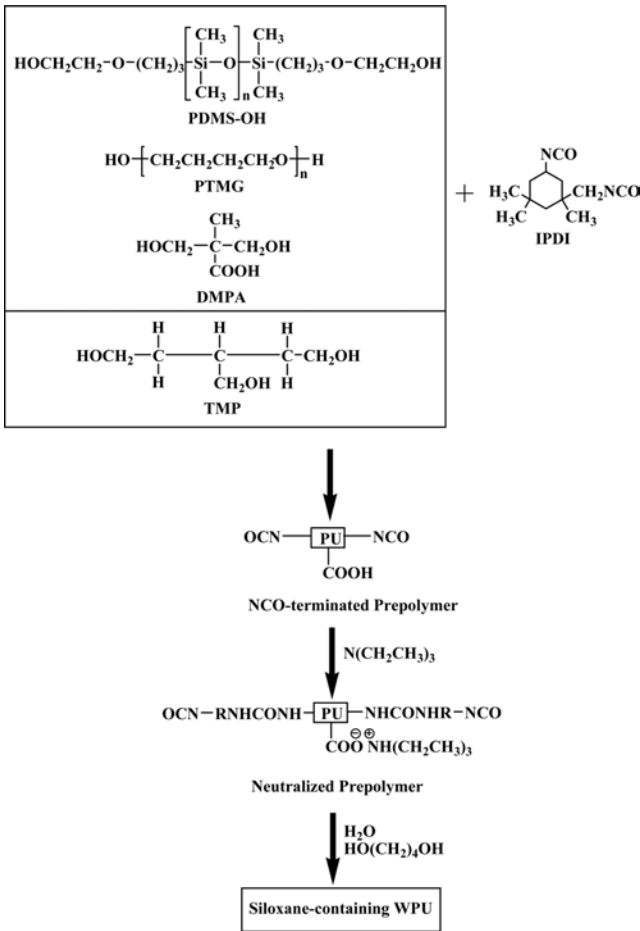
시약. PTMG는 분자량이 1000 g/mol인 제품을, 폴리실록산 디올은 Scheme 1과 같은 구조로 분자량이 2000 g/mol이면서 말단기가 히드록시에틸기로 봉쇄된 폴리(디메틸 실록산) (이하 PDMS-OH) (Dow Corning사)을, 디이소시아네이트(IPDI)는 TCI사의 시약을 사용하였다. 합성을 위한 촉매로는 dibutyltin dilautate(DBTDL) (TCI사), 가교제로 트리메틸올프로판(TMP)(TCI사)을, 친수성 이온기를 도입하기 위하여 디메틸올 프로피온산(DMPA)(TCI사)을, 중화제로는 트리에틸아민(TEA)(TCI사)을, 사슬연장제로 부탄디올(BD)(TCI사)을 각각 사용하였다. 폴리(테트라메틸렌 글리콜)(PTMG)은 120 °C에서, DMPA는 80 °C에서 48시간 동안 진공 건조하여 수분을 제거한 뒤 사용하였고, TEA와 BD는 4 Å 분자체에서 1주일간 담구어 탈수한 후 추가 정제 없이 사용하였으며, 그 밖의 시약들은 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

WPU-Si의 합성. 실록산 성분이 포함된 수분산 PU(이하 WPU-Si)의 제조는 프리폴리머 공법을 사용하였는데, Scheme 2에 본 연구에서 사용한 WPU-Si의 합성 과정을 나타내었다. 여기에서, 디올 화합물(PTMG와 PDMS-OH)과 DMPA를 사용하면서 나중에 BD를 첨가하면 선형 WPU가, 디올 화합물(PTMG와 PDMS-OH), DMPA와 함께 TMP를 사용하면서 나중에 BD를 첨가하면 가교형 WPU가 된다. 합성은 교반기, 환류 냉각기, 질소 유입구, 온도계, 온도 조절기, 적하 깔대기가 장착된 4구 플라스크에서 행하였다. 4구 플라스크에 질소를 통과시키면서 PTMG와 PDMS-OH, DMPA, IPDI, TMP(가교형 PU인 경우), DBTDL을 투입한 후 서서히 온도를 높여 50 °C에서 교반속도 300 rpm으로 48시간 동안 중합하였다. 48시간 반응 후 상온으로 냉각시키고, 계산된 양의 TEA를 한 방울씩 적하하여 3시간 동안 충분히 DMPA를 중화시켜 중화가 된 -NCO 말단 프리폴리머를 얻었다. 이를 400 rpm으로 교반속도를 올린 뒤 증류수를 일정한 속도로 반응기에 투입하여 충분히 분산시킨 후, 사슬연장제인 BD를 넣고 3시간 동안 반응하여 고형분 30 wt%인 폴리우레탄 수분산 에멀전을 합성하였다.

WPU-Si 필름의 제조. 합성된 에멀전 상태의 WPU-Si를 일정량 유리판에 캐스팅하고, 상온에서 24시간 건조한 뒤 진공 오븐에서 50에서 70 °C까지 단계적으로 올려 24시간 건조



Scheme 1. Molecular structure of hydroxyethyl-terminated poly(dimethyl siloxane) [PDMS-OH].



Scheme 2. Synthesis process of siloxane-containing WPU.

하여 필름으로 만들었다. 건조된 필름은 5시간 동안 증류수에 담구어 둔 후 유리판에서 분리하고, 다시 60 °C의 진공건조기에서 48시간 건조하여 두께 약 40 μm인 필름을 얻었다.

입도 분석 및 제타전위 측정. 고형분 30 wt%인 WPU-Si 에멀전을 0.05%의 농도로 증류수에 희석하고 sonicator에서 30분간 충분히 분산시킨 후 입자 크기와 분포, 제타전위를 측정하였다. 모든 입도 분석과 제타전위 측정은 광산란법을 이용한 입도분석기(Zetasizer, Malvern Instrument, UK)를 사용하였다. 광원으로는 He-Ne 레이저를 사용하였고, 파장은 633 nm, 온도는 25 °C, pH 7로 일정하게 유지시켰다.

표면 특성 분석. 접촉각 측정장치(contact shape analyzer, Krüss, DSA100)를 사용하여 상온에서 2 μL의 증류수를 필름 위에 떨어뜨려 sessile drop 방법으로 필름의 물에 대한 접촉각을 측정하였다. 접촉각을 측정할 때에는 표준 상태인 20 °C에서 65±2% RH로 맞추기 위해 35.9 wt% 황산 용액이 들어 있는 데시케이터에서 48시간 동안 컨디셔닝시킨 후 접촉각을 측정하였다. 또한 energy dispersive spectrometer(EDS) (JSM-6362A)를 사용하여 필름 표면과 이면의 원소 분석을 하였다.

기타 분석. FTIR 스펙트럼은 Jasco사의 FT/IR-6300 spectrophotometer를 사용하여 attenuated total reflectance (ATR) 방법으로 스캔 수 512, 분해능 4 cm⁻¹로 하여 얻었다. 제조한 필름 시료를 길이 20 mm, 폭 5 mm로 자른 뒤 Seiko사의 dynamic mechanical analyzer(DMA) SDM210을 이용하여 승온 속도 2 °C/min, 진동수 1 Hz로 하여 온도에 따른 점탄성 거동 변화를 측정하였다. 또한 필름을 두께 0.04±0.01 mm, 폭 5 mm, 길이 25 mm의 시편으로 만들어 universal testing machine(UTM) (Hounsfield, H10KS)을 사용하여 기계적 물성을 측정하였다. 이때 크로스헤드 속도 500 mm/min, 게이지 길이 10 mm로 하고, 5회 이상 측정하여 평균값을 구하였다.

결과 및 토론

WPU-Si의 합성과 확인. 본 연구에서 실록산 성분이 포함된 WPU(WPU-Si)를 합성하기 위하여 PTMG/PDMS-OH의 비율을 다양하게 변화시키면서 예비 실험을 진행하였다. 디올 화합물로 사용하는 성분은 PTMG와 PDMS-OH이며, 여기에 수분산성을 부여하기 위해서 DMPA를, 가교 반응을 위해서 TMP를(가교형인 경우), 사슬연장을 위해서 BD를 사용하였는데, 이들은 모두 이소시아네이트기와 반응하게 된다.

수분산성을 부여하기 위하여 첨가하는 DMPA의 혼합량(mol%)과 사슬연장을 위해 사용하는 BD의 혼합량(mol%)을 여러 가지로 변화시키면서 실험한 결과, 이소시아네이트와 반응하는 전체 성분의 총량이 125 mol%라고 할 때 DMPA의 양은 40 mol%, BD의 양은 25 mol%가 적당하다고 판단하였다. DMPA의 양이 이보다 작아지면 얻어진 중합체의 수분산성이 충분하지 못하였으며, 너무 많아지면 원하는 PU 성질을 부여하고자 하는 디올 성분이 너무 작아졌다. 마찬가지로 BD의 혼합량이 적절하지 못하면 분자량이 너무 작거나 커지게 되었다. 연구자에 따라 수분산성을 부여하는 성분(본 연구에서는 DMPA)과 사슬연장제(본 연구에서는 BD)의 혼합량을 다르게 결정할 수도 있지만, 일단 본 연구에서는 이들의 양을 각각 40 및 25 mol%로 고정하고 실험을 진행하였다.

마찬가지로 예비실험에서, PU에 실록산 성분을 포함시키기 위하여 디올 화합물에서 PDMS-OH의 혼합량을 점차 늘려가면서 중합을 진행시켰는데(다른 성분들은 일정하게 고정), PTMG : PDMS-OH의 몰 비가 40:20보다 PDMS-OH의 혼합량이 더 많아지면 중합체를 얻기가 곤란하였다. 이에 따라 중합시 첨가하는 PDMS는 20 mol% 이하로 하여 실험을 진행하였다(단, PTMG 없이 PDMS-OH만 사용하는 경우는 제외). 한편, 시료를 가교시키는 가교형 WPU-Si의 경우 TMP를 5 mol% 첨가하였는데, 이 경우에는 PTMG의 양을 5 mol% 만큼 감소시켰다. 중화를 위해서 사용한 TEA의 양은 DMPA의 양과 동일하게 하였다.

이같은 여러 예비실험 결과를 근거로, 본 연구에서는 Table

Table 1. Recipes for the Synthesis of Silicone-containing WPUs

Sample code	Amounts of reagents (mol ratio)						
	PTMG	PDMS-OH	DMPA	TMP	IPDI	BD	TEA
WPU-Si0	60	0	40	0	128	25	40
WPU-Si5	55	5	40	0	128	25	40
WPU-Si10	50	10	40	0	128	25	40
WPU-Si15	45	15	40	0	128	25	40
WPU-Si20	40	20	40	0	128	25	40
WPU-Si60	0	60	40	0	128	25	40
Crosslinked WPU-Si0	55	0	40	5	128	25	40
Crosslinked WPU-Si5	50	5	40	5	128	25	40
Crosslinked WPU-Si10	45	10	40	5	128	25	40

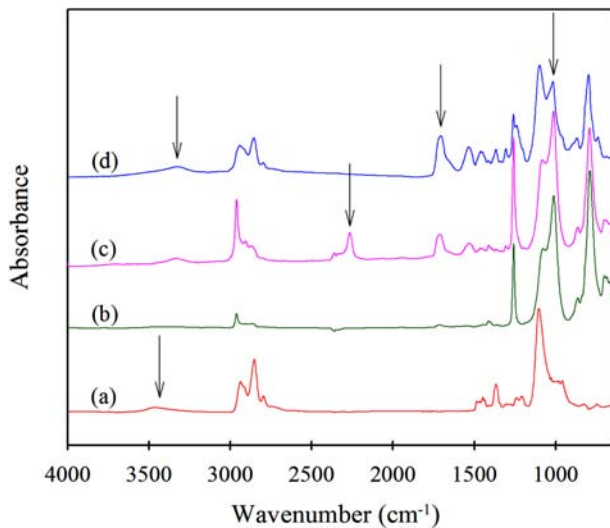


Figure 1. ATR-IR spectra of (a) PTMG; (b) PDMS-OH; (c) reaction mixture for WPU-Si10 (IPDI : PTMG : PDMS-OH : DMPA = 128 : 50 : 10 : 40, mole ratio) after reaction for 4 hrs; (d) WPU-Si10 film.

1과 같은 조성으로 반응을 진행시켜 선형 또는 가교형 WPU-Si를 합성하였다. 본 연구에서는 PTMG/PDMS-OH/DMPA 3가지 성분의 합을 100 mol%로 하여 조성을 조절하였다. 이들 3가지 성분의 양을 1 mol로 하였을 때 BD를 0.25 mol 사용하여 전체적으로 이소시아네이트기와 반응하는 성분의 합이 1.25 mol이 되게 하였으며, 이에 따라 IPDI의 양은 약간 과량인 1.28 mol을 사용하였다.

Table 1과 같은 조성으로 중합한 WPU-Si가 제대로 합성되는지 확인하기 위하여, 합성 원료, 원료 혼합체 및 얻어진 WPU-Si 필름을 시료로 하여 FTIR 스펙트럼을 얻었다. Figure 1은 디올 화합물인 PTMG(a)와 PDMS-OH(b), WPU-Si10 시료를 얻기 위해 PTMG와 PDMS-OH를 IPDI와 혼합하고 4시간 반응시킨 후의 혼합물(c), 프리폴리머를 얻기 위한 48시간의 반응과 중화, 시슬연장 반응을 거친 WPU-Si10 용액을 캐

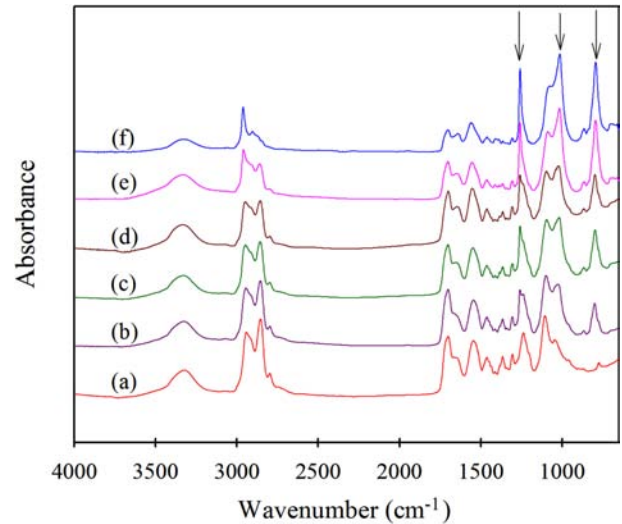


Figure 2. ATR-IR spectra of (a) WPU-Si0; (b) WPU-Si5; (c) WPU-Si10; (d) WPU-Si15; (e) WPU-Si20; (f) WPU-Si60 film. Mole ratio of PTMG to PDMS-OH: (a) 60:0; (b) 55:5; (c) 50:10; (d) 45:15; (e) 40:20; (f) 0:60.

스팅하여 얻은 WPU-Si10 필름 시료(d)의 ATR-IR 스펙트럼들을 나타낸 것이다. 먼저 PTMG의 IR 스펙트럼(a)에서는 3300-3500 cm^{-1} 에서 OH기에 기인한 브로드한 밴드가 나타나고 있으며, PDMS-OH의 스펙트럼(b)에서는 실록산과 관련된 작용기인 Si-O-Si 신축 밴드가 1014 cm^{-1} 에서, Si-CH₃에 있는 CH₃의 대칭 굽힘 밴드가 1260 cm^{-1} 에서, CH₃-Si 록킹 밴드가 850 cm^{-1} 에서²² 나타나고 있다. 프리폴리머를 얻는 중간과정에서 4시간 반응시킨 혼합물의 스펙트럼(c)에서는 이소시아네이트기에 기인하는 2257 cm^{-1} 밴드와 함께 PTMG와 PDMS-OH에 기인한 밴드들이 함께 나타나고 있어 아직 반응이 완결되지 않았음을 알 수 있다. 최종 중합물을 필름으로 캐스팅한 시료(d)에서는 -OH에 기인하는 3300-3500 cm^{-1} 밴드와 2257 cm^{-1} 의 이소시아네이트 밴드가 없어진 반면, 우레탄의 -NH인 3322 cm^{-1} 밴드, 우레탄의 카르보닐기인 1703, 1260,

850 cm^{-1} 밴드, 우레아의 카르보닐기인 1640 cm^{-1} 밴드, C-NH 인 1544 cm^{-1} , CH_2 신축 진동인 2860 cm^{-1} 밴드²² 등이 나타나고 있어 폴리우레탄이 제대로 생성되었음을 알 수 있다.

Figure 2는 PDMS-OH의 혼합량을 여러 가지로 변화시킨 WPU-Si 필름 시료들의 IR 스펙트럼들이다. 이들 필름 시료들은 충분한 수세 및 건조 과정을 거쳤기 때문에 미반응 물질들은 모두 제거되었다고 판단할 수 있다. 이들 스펙트럼들을 보면 PDMS-OH의 혼합량이 증가할수록 1014 cm^{-1} 의 Si-O-Si 신축진동 밴드, 1260 cm^{-1} 의 CH_3 의 대칭 굽힘 밴드, 850 cm^{-1} 의 CH_3 -Si 록킹 밴드의 크기가 점차 커지고 있어 WPU-Si 안에 실록산 성분이 제대로 포함되었다고 판단할 수 있다.

선형 및 가교형 WPU-Si 에멀전의 입자 크기와 안정성. WPU를 제조할 때 얻어지는 에멀전의 분산 입자 크기에 영향을 미치는 요인들은 여러 가지인데, 가장 큰 영향을 미치는 요인은 이온성기이다.²³ 그 이외에도 여러 가지 요인, 즉 [NCO/OH] 몰비, 중합 온도, 중합에 사용되는 촉매, 분산시의 교반 속도 등에 의해서 입자의 크기가 변한다.²⁴ 본 연구에서 PDMS-OH 혼합량을 달리하여 얻은 WPU-Si 에멀전의 입자 크기와 에멀전 안정성을 분석하였다.

합성한 여러가지 WPU-Si를 0.05% 농도로 희석하여 에멀전 입자의 크기와 분산도, 제타전위를 측정하였는데, 온도와 pH에 따라 측정값이 변할 수 있으므로 온도는 25 $^{\circ}\text{C}$, pH는 7로 고정한 뒤 측정하였다. Figure 3은 PTMG와 PDMS-OH 혼합비를 달리하여 합성한 선형(Figure 3(A)) 및 가교형(Figure 3(B)) WPU-Si 에멀전의 분산입자 크기와 다분산도(polydispersity index)가 PDMS-OH 혼합량에 따라 어떻게 변하는가를 나타낸 것이다. PDMS를 포함하지 않은 선형 WPU 에멀전(WPU-Si0)의 입자 크기는 70 nm로 본 연구에서 합성한 WPU 중 가장 작았고, PDMS-OH 혼합량이 증가할수록 입자 크기가 점점 증가하여 PDMS-OH 혼합량이 15%인 선형 WPU-Si15는 입자 크기가 263 nm까지 증가하였다. 이는 PDMS의 소수성이 매우 크기 때문에 PDMS-OH 혼합량이 증가할수록 계면에서 물과 접하는 친수성 면적을 적게 하려는 경향이 존재하여 입자의 입자 크기가 커지는 것으로 생각된다. TMP를 5 mol% 첨가한 가교형 WPU-Si 에멀전의 입자 크기는 선형 WPU-Si보다 3~4배 정도 큰 크기를 나타내었다.

한편, 다분산도 값이 1로 갈수록 에멀전 용액 내 입자 크기가 균일해지면서 분산도가 감소하는 것을 나타내는데, Figure 3을 보면 선형 및 가교형 모두 PDMS-OH 혼합량이 많아질수록 다분산도 값이 증가하여 응집이 이루어지는 것으로 나타났다. 즉, PDMS-OH 혼합량이 증가함에 따라 소수성이 커져 입자 크기가 커지면서 동시에 분산이 잘 되지 않게 되었다. 이러한 경향은 두 폴리올의 상용성으로 설명할 수 있는데, 상용성은 두 폴리올의 용해도 상수값에 의해 평가된다. 실록산계 폴리올의 용해도 상수값(δ)은 7.3~7.5 $\text{cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$ 로,

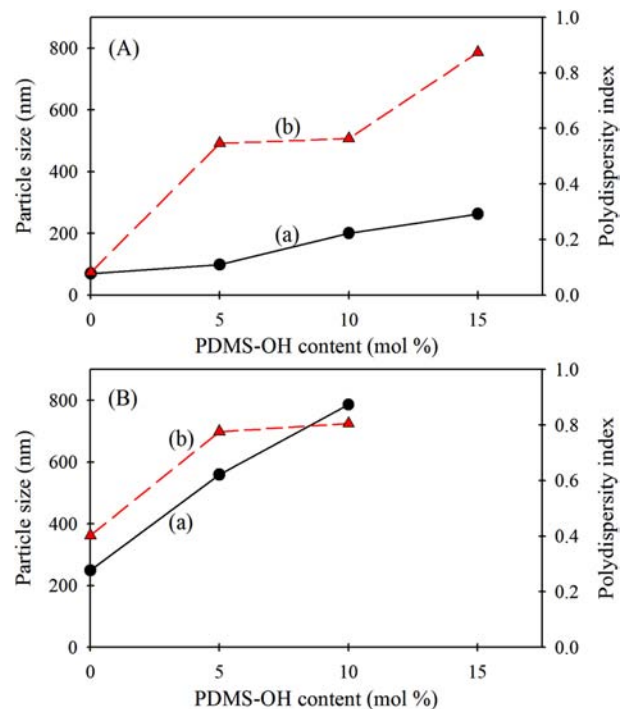


Figure 3. (a) Particle size and (b) polydispersity of (A) linear; (B) cross-linked WPU-Si emulsions.

PTMG의 용해도 상수값인 $\delta=9.1\sim 9.9 \text{ cal}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$ 보다 작은 소수성을 나타낸다.²⁵ 따라서 PTMG와 PDMS-OH 혼합 폴리올 계에서 PDMS-OH의 혼합량이 증가하면 두 폴리올의 용해도 차이에 의한 친수성 감소와 에멀전 내 두 폴리올의 분자간 반발에 의해¹⁶ 입자 크기가 커지고 분산이 잘 되지 않았다고 판단된다. 이러한 결과는 poly(hexamethylene carbonate) glycol과 poly(oxytetramethylene) glycol과 같이 상용성이 있는 혼합 폴리올 계에서는 두 폴리올의 혼합량 변화에 따라 입자 크기 변화가 거의 없지만,²⁶ 이와 반대로 poly(butyl adipate) glycol과 PTMG과 같이 상용성이 작은 혼합 폴리올 계에서는 PTMG 혼합량이 증가할수록 입자 크기가 현저히 증가한다는¹⁶ 연구 결과와 일치하는 것이다. 선형과 가교형을 비교하면 가교형 WPU-Si 에멀전의 다분산도가 선형 WPU-Si 에멀전보다 더 크게 나타났다.

중합에 의해 얻어진 WPU 에멀전 용액의 안정성은 일반적으로 제타전위 값을 이용하여 측정한다. 에멀전 내의 입자가 극성 물질과 접촉하게 되면 그 물체는 표면 전하를 가지게 되고, 입자 표면에서 전기적 이중층(electrical double layer)을 형성하게 된다. 초기에는 음으로 대전된 입자와의 인력으로 인해 양이온들이 입자 표면에 단단히 부착되어 고정층(Stern layer)을 이루게 되고, 어느 정도의 층이 쌓이면 입자와 양이온간의 인력뿐 아니라 고정층과 양이온, 그리고 양이온간의 척력도 작용하게 된다. 그 결과 입자의 주위에는 확산층(diffuse layer)이라는 양이온의 층이 생긴다. 이 양이온은 입

자 표면에서는 그 수가 많으나 거리가 멀어짐에 따라 적어지고 결국에는 음이온과 균형을 이루게 된다. 제타전위는 확산층의 시작점과 음/양이온의 수가 같은 중화되는 점 사이의 전위차를 말한다. 액체 내에 부유하고 있는 입자의 분산도와 입자 안정성은 이러한 제타전위의 크기로서 판단할 수 있다.²⁷ 안정한 에멀전은 입자가 서로 분리, 분산되어 있는 것을 말하며, 불안정한 에멀전은 입자가 점차 한 덩어리로 뭉치는 것을 말한다.

액체에 부유하는 에멀전 입자의 안정성은 Table 2에 나타난 바와 같이 제타전위 값으로 구별할 수 있다.²⁷ 표면 전위가 높으면 입자들간의 반발력으로 인해 에멀전은 안정하게 된다. 반대로 표면 전위가 낮으면 입자의 자유 브라운 운동으로 인해 입자들이 충돌하고 뭉쳐서 불안정한 상태가 된다. 일반적으로 부유물이 전기적으로 안정되어 있고 제타전위가 20 mV 이하이면 에멀전 입자는 그 반발력으로 입자간의 거리가 반데르발스 인력이 생기지 않는 충분한 거리를 유지하도록 한다. 에멀전의 안정성은 인력과 반발력의 상대적 크기에 관계가 있다. 인력은 입자에 인접한 곳에서 반데르발스 힘에 의해 생기며, 반발력은 입자의 전하 때문에 생긴다.

Figure 4는 PDMS-OH 혼합량에 따른 선형 및 가교형 WPU-Si 수용액의 제타전위 변화를 나타낸 것이다. 그림에서

Table 2. Stability of Charged Particles (ASTM DMD4187-82)²⁷

Stability characteristics	Zeta potential (mV)
Strong agglomeration	+5 to -5
Incipient instability	-10 to -30
Moderate stability	-31 to -40
Good stability	-41 to -60
Excellent stability	-61 and up

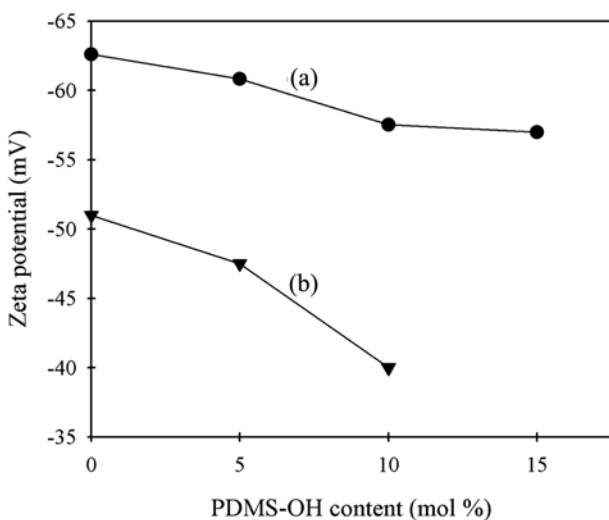


Figure 4. Zeta potential of (a) linear; (b) cross-linked WPU-Si emulsions.

실록산 성분이 포함되지 않은 선형 WPU-SiO 에멀전은 63 mV로 절대값이 가장 큰 제타전위를 나타내었고, PDMS-OH 혼합량이 증가함에 따라 제타전위의 절대값이 점차 감소하는 경향을 보여 PDMS-OH 혼합량이 15%인 선형 WPU-Si15 에멀전은 제타전위가 57 mV로 절대값이 감소하였다. 그러나 이들 선형 WPU-Si 에멀전들은 PDMS 혼합량 15 mol% 범위 내에서 -63 ~ -57 mV의 제타전위 값을 보여, ASTM에서 제시하는 Table 2의 안정도 기준과 비교할 때 입자간에 응집이 일어나지는 않을 정도로 충분히 높은 전하적 반발력을 나타내는 좋은 안정성(good stability)을 갖는 것으로 판단된다.²⁷ 가교형 WPU-Si인 경우 전체적으로 선형 WPU-Si 에멀전보다 절대값이 작은 제타전위를 나타내 안정성이 떨어졌는데, PDMS-OH 혼합량 10%인 가교형 WPU-Si10 에멀전의 제타전위가 40 mV로 입자 안정성이 보통수준(moderate stability)을 나타내었다.

이상의 결과를 통해, 선형 WPU-Si 에멀전은 응집이 일어나지 않고 입자들이 잘 분리되어 안정한 수분산성으로 제조되었으며, 가교형 WPU-Si 에멀전은 수분산성으로 제조되기는 하지만 어느 정도 안정성이 낮아지고 응집이 일어나 입자들의 크기가 커졌다고 판단된다.

WPU-Si 필름의 소수 특성. 유리판에 WPU-Si 에멀전을 일정량 부어 필름으로 제조한 뒤, 표면과 이면의 특성을 분석하였다. 여기에서 표면은 캐스팅한 필름에서 공기와 접하고 있는 면(air-exposed surface)으로, 이면은 유리판과 접하고 있는 면(glass-contacted surface)으로 정의하였다. 제조된 WPU-Si 필름들은 표면과 이면에 차이가 있었는데, 이는 육안으로도 판단할 수 있는 정도였다. 따라서 이들 두 면의 친수성과 소수성이 PDMS-OH 혼합량에 따라 어떻게 변하는가를 알아보기 위하여 sessile drop 방법을 통하여 필름의 표면과 이면의 물에 대한 접촉각을 측정하였다. 이때 표준 상태에서 48시간 컨디셔닝시킨 필름을 시료로 하여 시간에 따른 물 접촉각의 변화를 측정하였다.

접촉각을 측정할 때 모든 시료에서 물을 필름에 떨어뜨린 후 시간이 지남에 따라 필름 내부로 물이 흡수되면서 접촉각이 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 따라서 각 시료들의 표면 및 이면의 접촉각을 비교하기 위해서는 물방울을 떨어뜨린 후 동일한 시간이 경과한 후의 접촉각을 비교하여야 한다. Figure 5는 선형 WPU-Si 필름들의 표면과 이면에 물방울을 접촉시키고 10초가 경과한 후의 접촉각 사진을 나타낸 것이다. 먼저 PDMS 성분이 많아질수록 접촉각이 증가하고 있어 소수성이 커짐을 알 수 있다. 그런데 동일한 PDMS 함량을 갖는 필름이라 할지라도 공기와 접한 표면과 유리와 접한 이면의 접촉각이 서로 다르며, 유리와 접했던 이면의 접촉각이 더 작아 상대적으로 더 친수성이라는 것을 알 수 있다. 이는 친수성인 유리와 접하는 면에서 소수성인 PDMS 성분이 필름 겉보다는 안쪽으로 들어간 상태에서 필름이 제조되었기

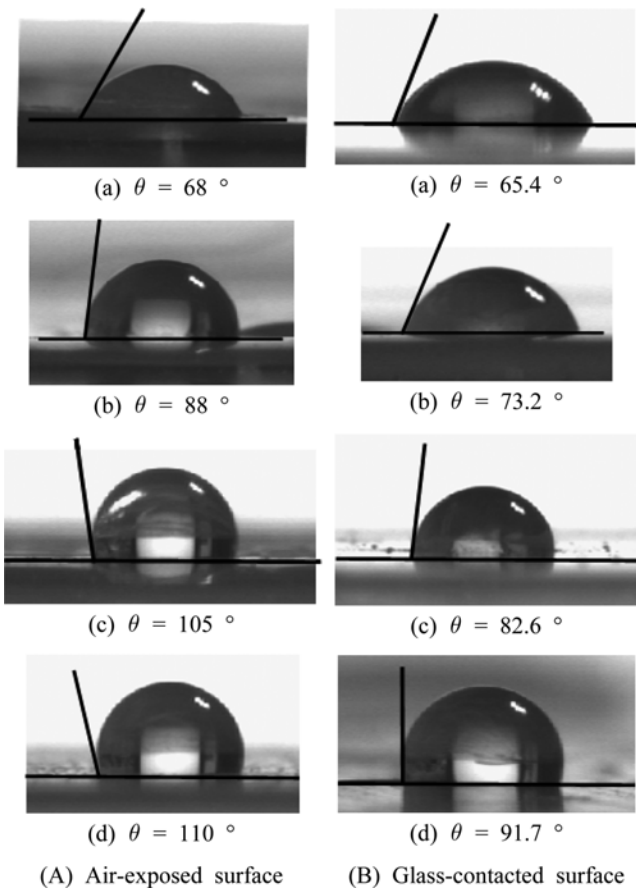


Figure 5. Water contact angle images of the linear WPU-Si films after 10 sec contact: (a) WPU-Si0; (b) WPU-Si5; (c) WPU-Si10; (d) WPU-Si15.

때문이다.

필름 시료의 접촉각이 시간에 따라 변화했기 때문에, 이들 시간-접촉각 변화 데이터에서 $t=0$ 으로 외삽하여 초기접촉각을 구하였다. Figure 6(A)와 6(B)는 각각 선형 및 가교형 WPU-Si 필름 시료들에 대해서 PDMS 성분이 변할 때 필름 표면 및 이면의 초기접촉각이 어떻게 변하는가를 PDMS 혼합량에 따라 나타낸 것이다. WPU-Si 시료가 선형이거나 가교형이거나 관계없이 두 경우 모두 PDMS 성분이 많아질수록 접촉각이 커지는 경향을 보여 소수성이 증가하였다. 또한 Figure 5의 결과와 마찬가지로 공기와 접한 표면의 접촉각이 유리하고 접한 이면의 접촉각보다 크게 나타나, 이면보다 표면의 소수성이 더 크다는 것을 알 수 있다. 특히 선형이나 가교형 모두 PDMS 혼합량이 0인 WPU-Si0 필름은 표면 접촉각과 이면 접촉각의 차이가 거의 없는데 반하여, PDMS 함량이 많아질수록 표면과 이면 접촉각의 차이가 커지고 있다. 이는 소수성인 PDMS 성분이 이면보다 표면에 더 많이 존재하며, 그 차이도 PDMS 함량에 따라 점차 커진다는 것을 알 수 있다. 다만, 전체적으로 볼 때 가교형 WPU-Si 시료들의

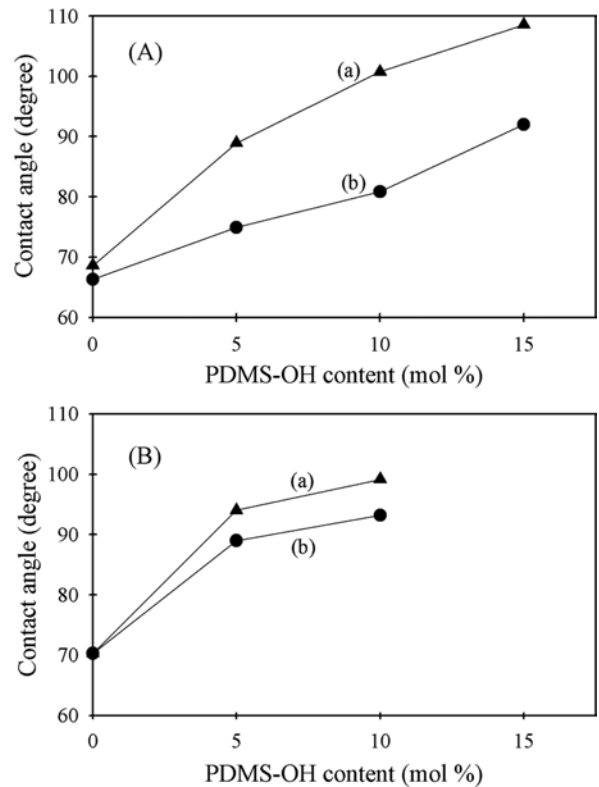


Figure 6. Changes in the extrapolated ($t=0$) water contact angle of (a) air-exposed surface and (b) glass-contacted surface of (A) linear; (B) cross-linked WPU-Si films according to PDMS-OH content.

표면과 이면의 접촉각 차이가 선형 WPU-Si 필름들보다 상대적으로 작게 나타났는데, 이는 가교 결합의 도입에 의해 PDMS 성분의 이동이 다소 제한을 받았기 때문이라고 판단된다.

이 같은 WPU-Si 필름의 표면과 이면의 물에 대한 접촉각 차이는 표면과 이면의 친수성 및 소수성이 차이가 있음을 의미하는데, 이 같은 차이가 표면 및 이면에 존재하는 PDMS 함량이 다르기 때문인지 확인하기 위해서 EDS 분석을 통해 필름 표면 및 이면에 대한 원소 분석을 실시하였다. Figure 7은 선형 WPU-Si 필름의 표면 및 이면에 대한 EDS 측정 결과를 나타낸 것들이다. PDMS 성분이 포함되지 않은 WPU-Si0 필름(a)의 EDS 스펙트럼은 표면과 이면 사이에 큰 차이가 없다. 그러나 PDMS 함량이 포함되는 경우 1.7 keV 부근에서 나타나는 실리콘 원소의 피크가 이면보다 표면에서 상대적으로 크게 나타난 것을 알 수 있으며, PDMS 함량이 증가할수록 이러한 경향은 더욱 뚜렷하게 나타났다.

이러한 표면과 이면의 Si 원자 함량 차이로부터 소수성인 PDMS의 실록산 성분이 친수성인 유리하고 접한 이면보다는 공기와 접한 표면에 더 많이 존재함으로써 표면과 이면의 접촉각 차이가 발생한 것을 알 수 있다. 이와 비슷한 결과는 여러 가지 종류의 폴리실록산을 포함하는 여러 고분자에서도 보고되고 있다.²⁸⁻³⁰

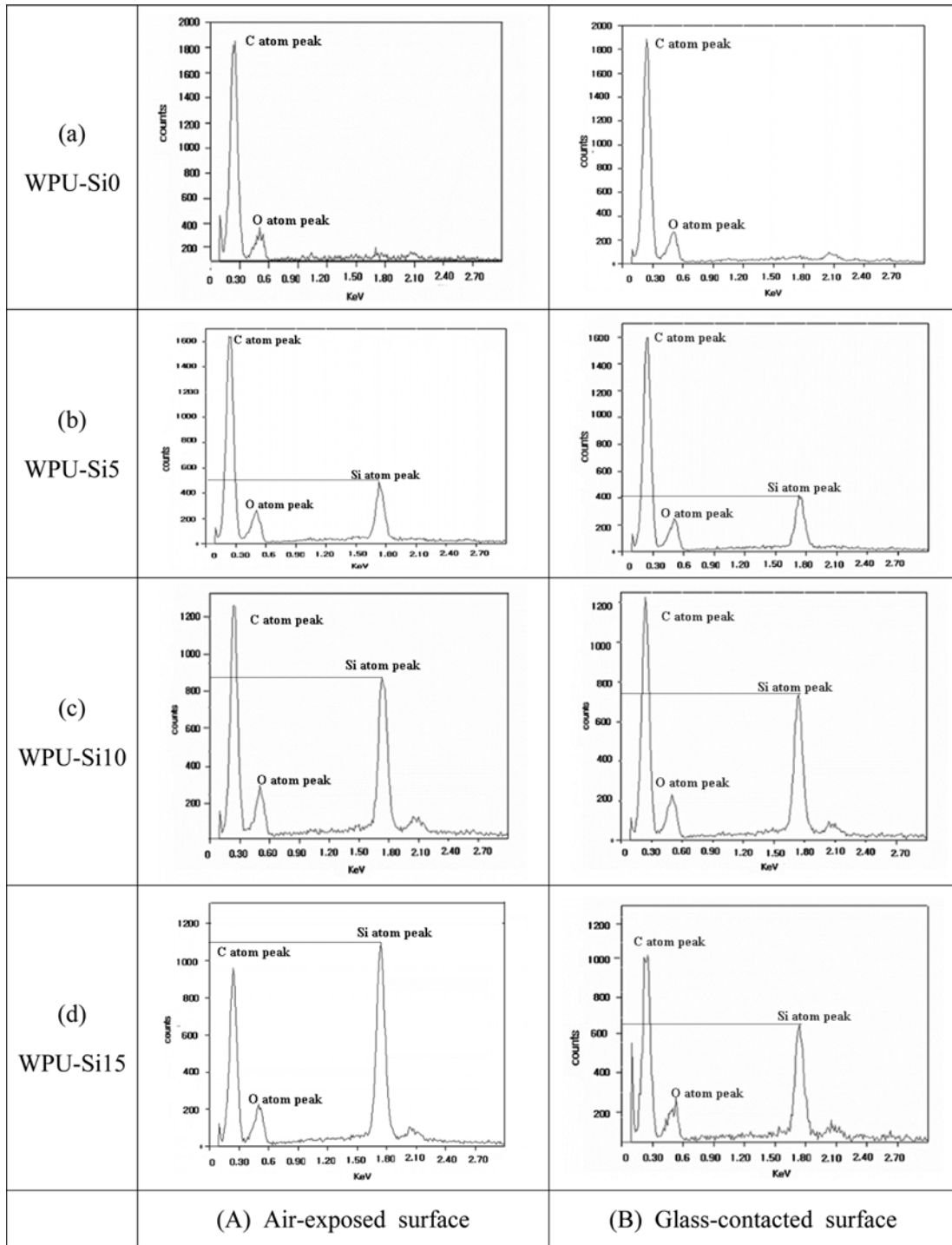


Figure 7. EDS spectra of (A) air-exposed; (B) glass-contacted surface of linear WPU-Si films.

WPU-Si 필름의 동역학적 특성. PDMS 함량 변화에 따른 WPU-Si 필름들의 점탄성 특성을 분석하기 위하여 DMA 분석을 하였다. 이때 상온 이상에서는 시료가 심하게 신장되어 DMA 측정 범위를 벗어났기 때문에 -100 °C부터 상온의 온도 구간에서 측정하였다. Figure 8(A)와 8(B)는 각각 선형 및

가교형 WPU-Si 필름 시료들의 온도에 따른 $\tan \delta$ 곡선을 나타낸 것이고, Figure 8(B)에 삽입된 그림은 피크 꼭지점으로 구한 각 시료의 T_g 를 PDMS 혼합량에 대해 나타낸 것이다. 이들 그림을 보면 선형과 가교형에 관계없이 PDMS 함량이 많아짐에 따라 피크가 고온으로 오른쪽으로 이동하고 있어

T_g 가 점차 높아졌으며, $\tan \delta$ 값도 점차 작아져 탄성 모듈러스에 비해 점성 모듈러스 값이 작아졌음을 알 수 있다.

선형 WPU-Si 필름의 경우(Figure 8(A)) PDMS 성분이 포함되지 않은 경우에는 약 -21°C 에서 T_g 가 나타났으나, PDMS 혼합량이 각각 5, 10, 15 mol%인 시료는 $-9.4, -3.2, 1.4^\circ\text{C}$ 로 점차 증가하였다. 가교형 WPU-Si 필름들(Figure 8(B))도 선형 WPU-Si 필름들과 동일한 경향을 나타내었다. 다만, 가교형은 선형 WPU-Si 필름보다 $10\sim 14^\circ\text{C}$ 높은 T_g 를 나타내었는데, 이는 가교 결합의 도입에 따라 분자사슬의 움직임이 제약을 받기 때문이다.

한편, Figure 8에서 PDMS 성분이 포함되는 경우 $-60\sim -40^\circ\text{C}$ 범위에서 shoulder 피크가 나타나고 있다. 이것이 SS에 기인하는 것인지는 확실하지 않지만, 이들 역시 PDMS 혼합량이 많이질수록 약간씩 높은 온도로 이동하고 있다. HS와 SS간의 상분리가 잘 일어난 PU는 낮은 온도에서 SS, 높은 온도에서 HS로 구분된 두 피크가 잘 나타나며, 상분리가 잘 되면 SS 성분의 화학적인 변화가 있더라도 HS 피크에 아무런 영향을 주지 않아야 한다. 그러나 본 연구에서 얻은 시료들의 DMA 결과를 보면, PDMS 함량이 증가할수록 높은 온도 부

근의 피크가 높은 온도 방향으로 이동하고 피크의 크기가 작아지고 있다. 이는 PDMS 성분의 첨가로 HS와 SS의 계면에서 두 상이 서로 혼합되어 SS의 자유로운 유동성을 제약받기 때문으로 판단된다.^{31,32}

WPU-Si 필름의 강신도 변화. PDMS 혼합량 변화에 따른 WPU-Si 필름들의 강신도와 같은 기계적 물성 변화를 알아보기 위해, 선형 및 가교형 필름 시료들의 응력-변형률 곡선을 구해 Figure 9에 나타내었다. SS 성분으로 PDMS 없이 PTMG 만을 단독으로 사용하여 합성한 선형 WPU-Si0에 비해, PDMS-OH와 PTMG를 혼합하여 제조한 선형 WPU-Si 필름들은 파단 인장응력은 크게 증가하고 파단 신장률은 감소하였다. 이러한 경향은 PDMS 함량이 증가할수록 더욱 뚜렷한 경향을 보였다. 선형 WPU-Si0 필름의 경우 파단 신장률이 2000% 정도 되었지만 파단응력은 약 28 kgf/cm^2 으로 작은 값을 나타내었다. 그러나 PDMS 혼합량이 5, 10, 15 mol%로 증가함에 따라 파단응력이 43, 89, 122 kgf/cm^2 으로 급격하게 증가하여 PDMS 혼합량 15 mol%인 경우 PDMS를 포함하지 않은 시료보다 3배 이상 큰 파단응력을 나타내었다. 반면, 파단 신장률은 크게 감소하였지만 PDMS 혼합량이 15 mol%이더라도 900% 이상의 파단 신장률을 나타내어 어느 정도 신도가 요구되는 폴리우레탄으로 사용하는데 큰 문제는 없을 것으로 판단된다.

한편, 가교결합을 도입시킨 경우에는 선형 WPU-Si 필름들보다 파단응력이 더 증가하고 파단 신장률은 더 감소하였으며, 선형 WPU-Si 필름과 마찬가지로 PDMS 함량이 증가할수록 파단응력 증가와 파단 신장률 감소가 크게 나타났다. 이러한 결과에서 가교결합의 도입에 의해 파단응력을 더 크게 증가시킬 수 있음을 알 수 있는데, 이는 도입된 가교결합에 의해 분자사슬의 움직임이 제한을 받기 때문이다.

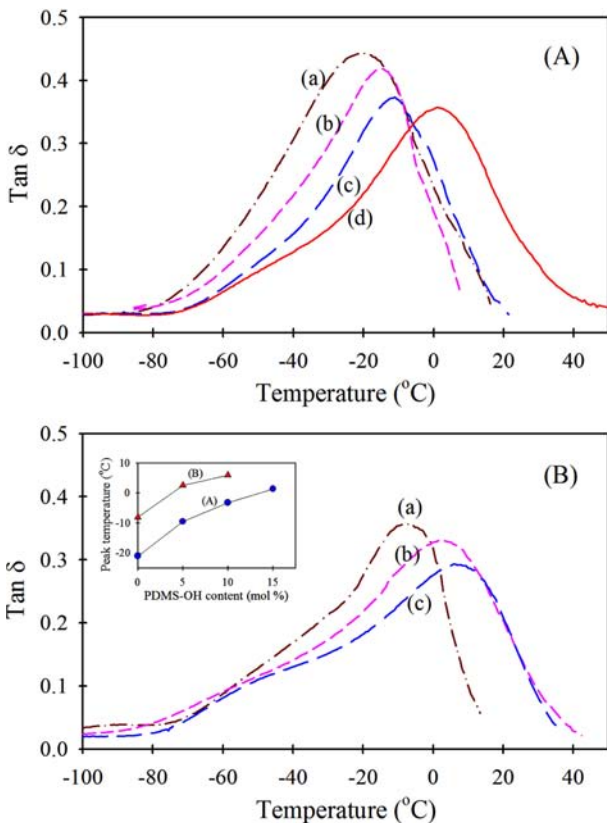


Figure 8. $\tan \delta$ curves of (A) linear and (B) cross-linked WPU-Si films as a function of temperature (heating rate: $2^\circ\text{C}/\text{min}$., frequency; 1Hz): (a) WPU-Si0; (b) WPU-Si5; (c) WPU-Si10; (d) WPU-Si15.

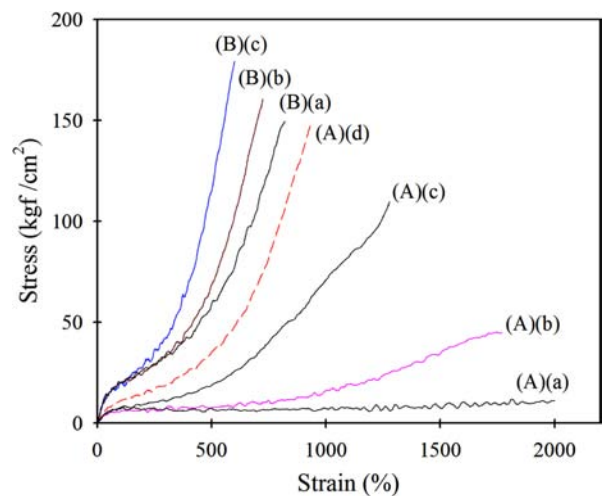


Figure 9. Stress-strain curves of (A) linear and (B) cross-linked WPU-Si films: (a) WPU-Si0; (b) WPU-Si5; (c) WPU-Si10; (d) WPU-Si15.

결 론

PU를 합성할 때 폴리에테르형의 PTMG, 폴리실록산형의 PDMS-OH를 함께 사용하고, 수분산성을 부여하기 DMPA를, 이소시아네이트로 IPDI를, 시슬연장제로 BD를, 가교제로 TMP를 사용하여 폴리실록산 성분을 포함하는 선형 및 가교형 WPU-Si를 합성하였다. 이때 PTMG과 PDMS-OH의 혼합량을 조절하여 여러 가지 WPU-Si를 합성하고, 합성된 WPU-Si 에멀전의 입자크기와 안정도를 분석하였으며, 이들을 필름으로 제조하여 표면 특성과 T_g 변화, 인장 강신도 등을 분석하여 다음과 같은 결론들을 얻었다.

SS 성분으로 PDMS-OH과 PTMG를 혼합하여 실록산 성분을 포함하는 선형 및 가교형 WPU를 제조할 수 있다. 이때 PDMS-OH 혼합량이 증가할수록 에멀전 입자의 소수성 성질이 커져 입자 크기는 증가하고 제타전위는 감소한다. 선형 WPU-Si 에멀전의 경우 제타전위가 -50 mV 이상으로 입자간 반발력이 커서 응집이 일어나지 않는 안정한 WPU 에멀전으로 만들어지고, 가교형 WPU-Si는 제타전위가 -40 mV 이상으로 선형 WPU-Si보다 안정도가 약간 감소한 에멀전이 만들어진다.

선형 및 가교형 WPU-Si 필름은 모두 PDMS 함량이 많아 질수록 소수성이 증가한다. PDMS 성분이 포함되는 경우 공기와 접한 필름 표면이 유리와 접한 필름 이면보다 소수성이 더 크게 나타나는데, 이는 PDMS 성분이 필름 표면으로 이동하기 때문이다. 또한 PDMS 함량이 증가할수록 시료의 T_g 는 고온으로 이동한다.

WPU를 합성할 때 폴리실록산 성분을 포함하는 PDMS-OH를 혼합물로 사용하여 파단 인장강도를 크게 증가시킨 WPU를 제조할 수 있다. 이때, PDMS 함량이 증가할수록 파단 인장강도는 증가하고 파단 신장률은 감소하며, 이러한 현상은 선형 WPU-Si 필름보다 가교형 WPU-Si 필름에서 더 심하게 나타난다.

감사의 글: 이 논문은 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구(No. R11-2005-065)로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- M. Sultan, K. M. Zia, H. N. Bhatti, T. Jamil, R. Hussain, and M. Zuber, *Carbohydr. Polym.*, **87**, 397 (2012).
- H. T. Kim and M. C. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 39 (2005).
- C. S. Yoo and J. H. Chun, *Polym. Sci. Technol.*, **10**, 578 (1999).
- A. Saetung, L. Kaenhin, P. Klinpituksa, A. Rungvichaniwat, T. Tulyapitak, S. Munleh, I. Campistrone, and J. F. Pilard, *J. Appl. Polym. Sci.*, **124**, 2742 (2012).
- F. M. B. Coutinho, M. C. Delpech, and L. S. Alves, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 566 (2001).
- J. E. Lee and H. J. Kim, *Polymer(Korea)*, **29**, 172 (2005).
- J. Y. Kwon and H. D. Kim, *Macromol. Res.*, **14**, 373 (2006).
- P. Florian, K. K. Jena, S. Allauddin, R. Narayan, and K. V. S. N. Raju, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **49**, 4517 (2010).
- E. Y. Shin and H. J. Kim, *Polymer(Korea)*, **35**, 171 (2011).
- E. Ayres, R. L. Oréfice, and M. I. Yoshida, *Eur. Polym. J.*, **43**, 3510 (2007).
- Y. Lu and R. C. Larock, *Biomacromolecules*, **9**, 3332 (2008).
- M. M. Rahman, H. D. Kim, and W. K. Lee, *J. Adhes. Sci. Tech.*, **23**, 177 (2009).
- S. K. Lee and B. K. Kim, *J. Colloid Interf. Sci.*, **336**, 208 (2009).
- H. Chen, Q. Fan, and X. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 295 (2001).
- T. K. Kim, S. J. Kim, and B. K. Kim, *Polymer(Korea)*, **16**, 604 (1992).
- J. B. Ahn, H. K. Cho, C. N. Jeong, and S. T. Noh, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 230 (1997).
- M. M. Rahman and W. K. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 3767 (2009).
- Y. K. Yang, N. S. Kwak, and T. S. Hwang, *Polymer(Korea)*, **29**, 81 (2005).
- C. C. M. Ma, F. Y. Wang, Y. C. Du, C. L. Wu, C. L. Chiang, and A. Y. C. Hung, *J. Appl. Polym. Sci.*, **86**, 962 (2002).
- Y. Kwon, B. S. Yim, J. M. Kim, and J. Kim, *Microelectron. Reliab.*, **51**, 819 (2011).
- R. Benrashed and G. L. Nelson, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **32**, 1847 (1994).
- G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons, New York, Chap. 10-18 (2001).
- S. L. Chai and M. M. Jin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **114**, 2030 (2009).
- S. H. Son, I. H. Kim, H. J. Lee, and J. H. Kim, *Polymer(Korea)*, **21**, 375 (1997).
- A. Takahara, J. Tashita, T. Kajiyama, and M. Takayanagi, *J. Biomed. Mater. Res.*, **19**, 13 (1985).
- 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).
- ASTM Standard D, 4187-82, American Society for Testing and Materials, USA, 1985.
- R. S. Chen, C. J. Chang, and Y. H. Chang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **43**, 3482 (2005).
- S. K. Rath, J. G. Chaven, S. Sasane, A. Srivastava, M. Patri, A. B. Samui, B. C. Chakraborty, and S. N. Sawant, *Prog. Org. Coat.*, **65**, 366 (2009).
- S. S. Pathak, A. Sharma, and A. S. Khanna, *Prog. Org. Coat.*, **65**, 206 (2009).
- Q. Fan, J. Fang, Q. Chen, and X. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2552 (1999).
- S. K. Liao, S. C. Jang, and M. F. Lin, *J. Polym. Res.*, **12**, 103 (2005).