

수분산성 폴리우레탄 마이크로젤의 합성과 물성

김 상 기[†] · 김 공 수 · 김 태 경 · 오 중 겐
충북대학교 화학공학부
(2000년 8월 23일 접수)

Synthesis and Physical Properties of Waterborne Polyurethane Microgels

Sang Ki Kim[†], Kong Soo Kim, Tae Kyung Kim and Geul Jung Oh
Dept. of Chemical Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 361-763, Korea
(Received August 23, 2000)

요 약 : 폴리테트라메틸렌글리콜(PTMG) 및 디메틸올프로피온산(DMPA)의 몰비를 변화시키며 수분산성 폴리우레탄 마이크로젤 분산체를 합성하였다. 합성한 폴리우레탄 마이크로젤의 입도분포, 열적 및 기계적 특성을 실험하였다. 마이크로젤의 입자크기는 98~680 μm 범위에 분포되어 있으며, DMPA와 1,2,6-hexanetriol의 몰비가 증가함에 따라 감소하였다. 마이크로젤의 유리전이온도 및 용점은 각각 -79.7 ~ -78.1℃, 22~24℃ 범위였으며, PTMG/DMPA의 몰비가 60/40인 폴리우레탄 마이크로젤 필름의 인장강도 및 신장률이 최대값을 나타내었다.

ABSTRACT : Waterborne polyurethane(PU) microgel dispersions were synthesized with different mole ratio of polytetramethylene glycol(PTMG) to dimethylol propionic acid(DMPA). Particle size distribution, thermal and mechanical properties of the PU microgels were investigated. Particle size of the microgels was distributed in the range of 98~680 μm and decreased with increasing the mole ratio of DMPA and 1,2,6-hexanetriol. Glass transition temperature and melting temperature of the microgels were in the range of -79.7 ~ -78.1℃, 22~24℃ respectively. Tensile strength and elongation of the PU microgel films were maximum in the case of 60/40 mole ratio of PTMG/DMPA.

Keywords : waterborne polyurethane, polymer microgel, polymer microparticle, polymer emulsion, polymer latex

I. 서 론

수분산성 폴리우레탄 분산체는 물에 분산되어 있어 용매에 의한 공기 오염을 유발시키지 않기 때문에 코팅, 접착제 및 도료 분야에 응용하기

위한 연구가 많이 이루어지고 있다.^{1,2}

수분산성 폴리우레탄 분산체는 제조시에 사용되는 폴리올, 디이소시아네이트, 이온성기 및 사슬 연장제의 함량과 구조에 따라 다양한 물성 변화를 나타낸다.³⁻⁵ 일반적으로 고분자 사슬에 이온성기를 도입하여 수분산성 폴리우레탄 분산

[†]대표저자(e-mail : rud@korea.com)

체를 제조하며, 이로 인해 수분산상에서 입자들이 안정성을 유지하게 된다.⁶ 입자표면에 나타나는 이온성기의 형태에 따라 양이온성, 음이온성, 양쪽성 이온으로 나누어지며, 고분자 주사슬이 갖는 이온의 전하에 따라 양이오노머와 음이오노머 및 양쪽성 이오노머를 형성한다.⁷⁻¹⁶

음이온성 폴리우레탄 분산체의 크기는 대략 0.01~5 μm 범위에 있고, 합성시 사용되는 이온성기의 함량, 폴리올의 종류, 가교제의 함량과 같은 많은 인자들에 따라 변하며 입자크기는 폴리우레탄 분산 안정성에 직접적 영향을 준다. 상대적으로 큰 평균 입자크기(>1 μm)를 갖는 분산체는 분산안정성이 떨어져 불안정하며 침전되기 쉽고, 작은 평균 입자크기(<0.2 μm)를 가지는 분산체는 저장 안정성이 좋고 높은 표면에너지가 가지기 때문에 필름 형성시 강한 상호작용과 결합력을 갖는다.¹⁷

음이온성 폴리우레탄 분산체의 음이온성기로는 COO^- 와 SO_3^- 가 있으며, COO^- 는 좋은 수분저항성과 우수한 분산성을 나타낸다. Lorenz등은 dimethylol propionic acid를 이온성기로 이용하여 음이온성 폴리우레탄 분산체를 제조하였으며, 평균 입자크기는 이온성기의 함량이 증가함에 따라 감소한다고 보고하였다.¹⁸⁻²¹ 폴리우레탄 이오노머 분산체에서 이온의 중심은 분산된 입자 표면에 위치하는 반면, 소수성 사슬 세그먼트는 입자내부에 영향을 준다. 안정성을 갖기 위하여 폴리우레탄 분산체는 최소한의 이온성기를 가지고 있어야 하며, 그 분산체의 특성은 고분자 사슬에 있는 이온성 화학종의 형태에 의존한다고 알려져 있다.

또한 폴리우레탄 분산체의 제조공정이 개발되면서 분산안정성과 물성을 향상시키기 위한 많은 연구가 진행되고 있다. 제조된 폴리우레탄 분산체는 보통 사슬연장제로 디아민을 이용하여 우레탄-우레아 결합을 생성하며 디아민과 디이소시아네이트의 반응을 조절하여 분자량을 증가 시킴에 따라 생성된 폴리우레탄 분산체의 점도

가 증가되며 기계적 물성이 향상된다. 그러나 아직까지 입자형성 단계에서의 입자내 또는 입자간의 가교에 의한 폴리우레탄 분산체나 우레탄 필름의 특성에 대한 연구는 미흡한 실정이다.

본 연구에서는 polytetramethylene glycol, isophorone diisocyanate, dimethylol propionic acid 및 1,2,6-hexanetriol을 이용하여 COOH기를 포함하는 말단에 NCO기를 가지는 폴리우레탄 프리폴리머를 물에 분산시키고 트리에틸아민으로 중화시킨 다음, 에틸렌디아민을 반응시켜 가교된 수분산성 폴리우레탄 마이크로겔을 제조하였다. 수분산성 폴리우레탄 마이크로겔의 입자크기는 입도분석기를 사용하여 측정하였으며, 또한 마이크로겔을 이형체가 처리된 유리판상에 casting하여 필름으로 만들고 상온에서 탈포 건조한 후 열적특성 및 기계적특성을 시험하였다.

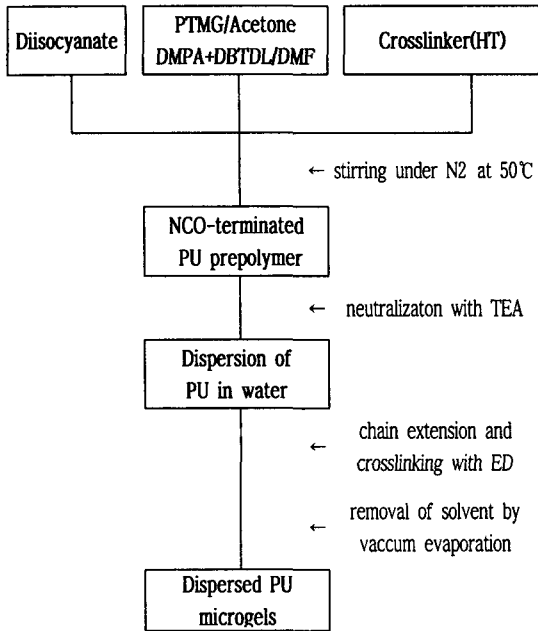
II. 실험

1. 시 약

수분산성 폴리우레탄 마이크로겔의 합성에 사용한 폴리올은 polytetramethylene glycol (PTMG, Mw 2,000)과 1,2,6-hexanetriol(HT)은 Aldrich제 1급시약을 회전증발기에서 $92 \pm 2^\circ\text{C}$ 로 7시간동안 진공건조하여 사용하였고, isophorone diisocyanate(IPDI)와 dimethylol propionic acid(DMPA) 및 di-n-butyltin(IV) dilaurate(DBTDL)는 Aldrich제 1급시약을 그대로 사용하였다. 또한, ethylene diamine(ED)과 triethylamine(TEA)은 Fluka제 1급시약을 4Å 분자체로 탈수한 후 사용하였다. 아세톤은 4Å 분자체로 건조한 후 증류하여 사용하였고, N-dimethylformamide(DMF)는 1급시약을 사용하였다.

2. 수분산성 폴리우레탄 마이크로겔의 합성

폴리올과 디이소시아네이트 및 가교제를 아세톤 용매 하에서 반응시켜 제조한 폴리우레탄 프



Scheme 1. Synthetic procedure of waterborne polyurethane microgels.

리폴리머를 중화시킨 다음, 물에 분산시킨다. 분산된 상태에서 사슬연장제인 디아민을 반응시켜 가교된 수분산성 폴리우레탄 마이크로겔의 제조 공정을 Scheme 1에 나타내었다.

수분산성 폴리우레탄 마이크로겔의 합성방법을 다음에 요약하였다.

(1) 교반기, 환류냉각기, 질소 주입구, 온도계가 장착된 300ml 4구 플라스크에 일정량의 PTMG 및 DMPA를 아세톤에 녹이고, IPDI를 가한 다음, 촉매 DBTDL 9.0×10^{-3} g을 DMF 4ml에 녹인 용액을 가하고, 질소분위기하에서 5시간 동안 50°C에서 반응시켜 미 가교된 폴리우레탄 프리폴리머를 얻었다. 또한 가교제 HT를 가하고 같은 방법으로 가교된 폴리우레탄 프리폴리머를 얻었다.

(2) 반응물의 온도를 상온으로 냉각시키고 TEA를 떨어뜨려 중화시킨 다음, 300rpm으로 교반하면서 증류수 70ml를 가하여 NCO 말단그룹

Table 1. Formulation of Waterborne Polyurethane Microgels with Different Mole Ratio of PTMG/DMPA

Sample code	PTMG/DMPA (mole ratio)	Reactant(mole %)				
		PTMG	IPDI	DMPA	TEA	ED
DMPA-1	70 / 30	21.2	45.5	9.1	9.1	15.1
DMPA-2	60 / 40	17.7	44.1	11.8	11.8	14.6
DMPA-3	50 / 50	14.3	42.9	14.3	14.3	14.2
DMPA-4	40 / 60	11.1	41.7	16.7	16.7	13.8
DMPA-5	30 / 70	8.1	40.5	18.9	18.9	13.6

을 갖는 폴리우레탄 프리폴리머의 분산체를 얻었다.

(3) 제조한 폴리우레탄의 사슬을 연장시키기 위해 반응하지 않고 남아있는 사슬말단 NCO와 같은 양론비의 ED를 가하여 2시간 동안 상온에서 교반하였다.

(4) 회전증발기에서 진공상태로 12시간 동안 용매를 제거하고 고형분 함량이 30wt%인 수분산성 폴리우레탄 마이크로겔을 합성하였다.

수분산성 폴리우레탄 마이크로겔을 합성함에 있어 이온성기로 사용한 DMPA의 함량을 변화시켰을 경우 입자크기, 열적성질 및 기계적성질의 변화를 알아보기 위하여 Table 1에서와 같이 PTMG/DMPA의 몰비를 각각 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70으로 변화시키면서 수분산성 폴

Table 2. Formulation of Crosslinked Waterborne Polyurethane Microgels with Different Mole % of HT

Sample code	HT (mole %)	Reactant(mole %)					
		PTMG	IPDI	DMPA	TEA	HT	ED
HT-1	0	17.7	44.1	11.8	11.8	-	14.6
HT-2	10	14.9	44.6	11.9	11.9	2.0	14.7
HT-3	20	12.0	45.0	12.0	12.0	4.0	15.0
HT-4	30	9.1	45.5	12.1	12.1	6.1	15.1
HT-5	40	6.1	45.9	12.2	12.2	8.2	15.4

Mole ratio of (PTMG+HT)/DMPA : 60/40

리우레탄 마이크로겔을 제조하였다. 또한 가교제로 사용한 HT의 함량을 변화시켰을 경우 입자크기, 열적성질 및 기계적성질의 변화를 알아보기 위하여 Table 2에서와 같이 HT를 0~40 mol %로 변화시켜 제조하였다.

3. 특성실험

합성한 수분산성 폴리우레탄 마이크로겔의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR(Perkin-Elmer 78)을 사용하였고, 입도분석기(Shimadzu, SALD-200)를 사용하여 평균 입자크기와 입도분포를 측정하였다. 또한 시차열분석장치(DSC, Dupont 9900)를 사용하여 일정량의 시료를 알루미늄 팬에 넣고 -100°C 까지 급냉시킨 후, -100°C 에서 150°C 까지 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 으로 승온시키면서 질소분위기하에서 유리전이온도(T_g), 용융온도(T_m)등을 측정하였다.

기계적 물성의 측정을 위해 시료를 탈포한 후 이형제가 처리된 유리판 상에서 casting하여 수분산성 폴리우레탄 마이크로겔을 필름으로 만들어 상온에서 24시간동안 진공건조하였다. 필름의 두께가 $0.15 \pm 0.04\text{mm}$ 이고, 폭은 20mm인 시편을 제작하여 만능시험기(UTM)를 이용하여 gauge length 10mm, cross-head speed는 50mm/min으로 인장강도 및 신장률을 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 수분산성 PU 마이크로겔의 합성

폴리올과 디이소시아네이트를 아세톤 용매 하에서 반응시키고, 트리에틸아민을 가하여 중화시킨 다음, 물에 분산시켜 말단에 NCO기를 갖는 프리폴리머 분산체를 만들어 분산된 상태에서 디아민으로 사슬연장시켜 수분산성 폴리우레탄 마이크로겔을 제조하였다. 프리폴리머의 FT-IR스펙트럼을 조사한 결과, 폴리올의 $-\text{OH}$ 에 의한 신축진동 흡수가 3200 cm^{-1} 에서 사라졌으

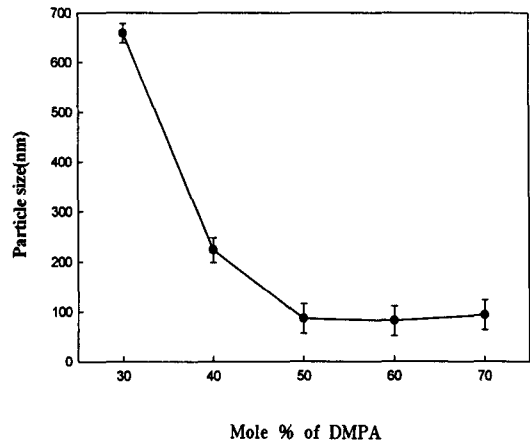


Fig. 1. Particle size of the waterborne polyurethane microgels with various mole % of DMPA.

며 또한 프리폴리머를 사슬연장 시킨 후에는 2250 cm^{-1} 에서 $-\text{NCO}$ 에 의한 신축진동 흡수가 점차 사라짐으로써 폴리우레탄이 합성되었음을 확인하였다.

PTMG와 IPDI 및 DMPA를 사용하여 제조한 PU 분산체 입자의 평균입자 크기는 Figure 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, DMPA의 함량이 증가함에 따라 입자크기가 감소하는 현상을 보여주고 있다. 이러한 경향은 마이크로겔의 입자 형성시 입자표면에서의 이온성기가 증가함에 따라 입자들의 분산능이 향상되면서 입자간의 반발력이 증가하여 프리폴리머의 응집에 저해를 받아 입자 크기가 감소하는 것으로 판단된다.

폴리우레탄 프리폴리머 제조시 PTMG/DMPA의 몰비를 60/40으로 고정하고, 가교제, HT를 가하여 제조한 가교된 마이크로겔 분산입자의 평균 입자크기를 조사하여 Figure 2에 나타내었다. 여기에서 보는 바와 같이, 가교제를 가하지 않았을 경우에는 230nm로 비교적 큰 입자가 형성되었으나, 가교제의 함량이 증가함에 따라 98 nm이하의 작은 입자가 형성되었다. 이는 DMPA

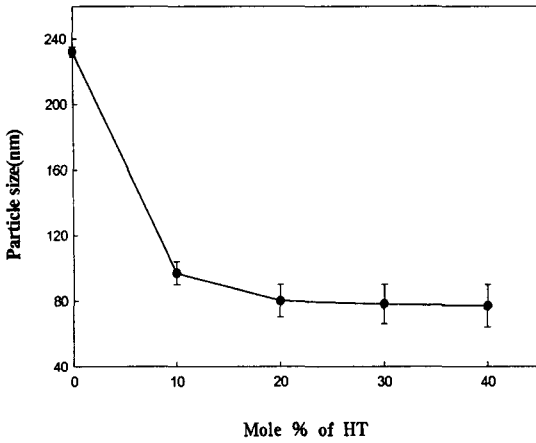


Fig. 2. Particle size of the waterborne polyurethane microgels with various mole % of HT.

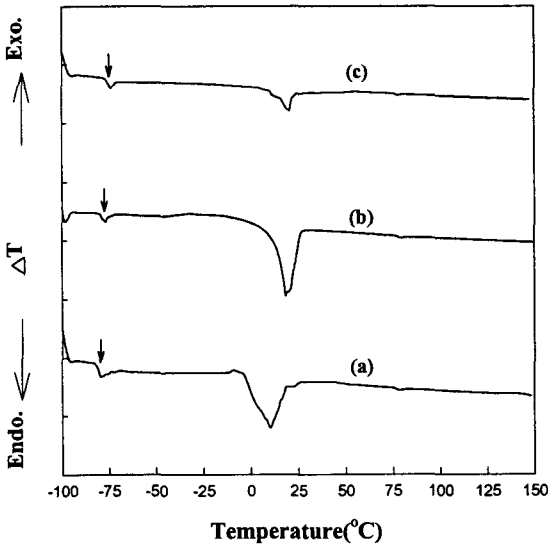


Fig. 3. DSC thermograms of the waterborne polyurethane microgel films with various mole ratio of PTMG/DMPA; (a) 70/30 (b) 60/40 (c) 50/50.

를 40mole%로 고정하였을 때, HT의 함량이 증가함에 따라 입자내에 반응한PTMG의 함량이 상대적으로 감소하면서 입자내에 짧은 사슬간의

결합이 증가되고, 가교제에 의한 조밀한 구조가 형성되기 때문이다.

2. 수분산성 PU 마이크로겔 필름의 열적 및 기계적 특성

일반적으로 수분산성 폴리우레탄 마이크로겔 필름에서 soft 세그먼트로 작용하는 그룹보다 hard 세그먼트로 작용하는 그룹이 증가하면 순수한 폴리올의 T_g 보다 높게 나타난다고 알려져 있다. 이러한 사실은 Figure 3에서 나타낸 바와 같이, 마이크로겔 필름의 PTMG 함량에 따른 T_g 와 T_m 의 변화를 나타내는 DSC곡선에서 이를 확인할 수 있었다. 상온 부근에서의 흡열피크는 마이크로겔의 T_m 을 나타내는 피크로 DMPA 함량이 증가함에 따라 약간 높은 온도로 이동하는 경향을 보였다. 마이크로겔의 T_g 는 PTMG 함량이 30, 40, 50, 60mole%로 증가함에 따라 T_g 가 약간 낮은 온도로 이동하는 경향을 나타내었다. 이와 같이 PTMG의 함량이 감소하는 반면에

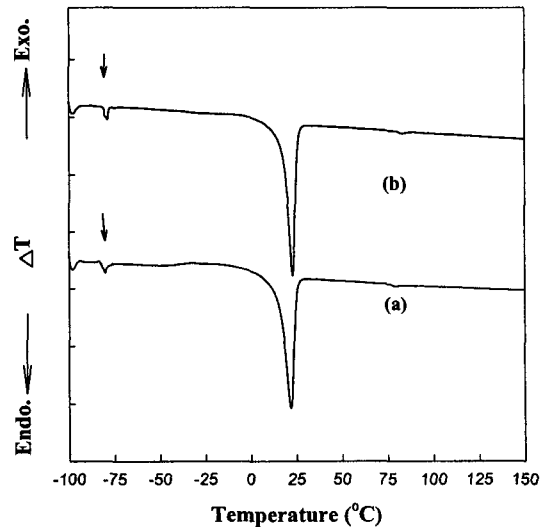


Fig. 4. DSC thermograms of the uncrosslinked and crosslinked waterborne polyurethane microgel films; (a) uncrosslinked film (b) crosslinked film(40 mole % HT).

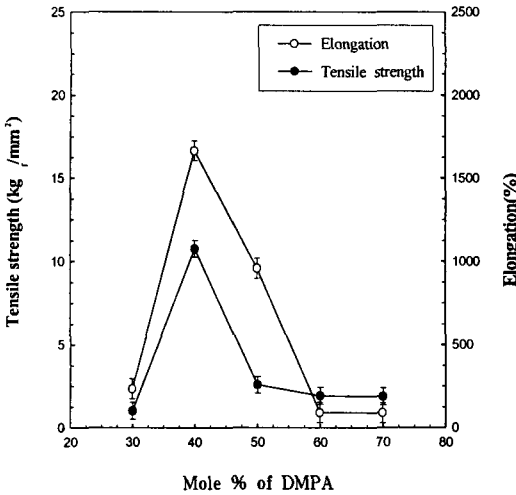


Fig. 5. Mechanical properties of the waterborne polyurethane microgel films with various mole % of DMPA.

DMPA의 함량이 증가함에 따른 T_m 의 변화는 분자사슬의 굴곡성이 저하되는 대신 결정성이 증대되기 때문으로 설명할 수 있다.

가교되지 않은 경우와 가교 시킨 마이크로겔의 DSC 열적곡선을 Figure 4에 나타내었다. 가교된 마이크로겔과 가교되지 않은 마이크로겔의 경우 T_g 와 T_m 이 거의 비슷한 온도에서 나타내었다. 이와 같이 마이크로겔의 열적거동을 보면 가교제화에 의한 것보다도 PTMG/DPMA의 몰비 또는 ED에 의한 사슬연장 효과가 마이크로겔의 열적거동에 큰 영향을 준다는 사실을 보여주고 있다.

DMPA의 함량에 따라 제조한 수분산성 폴리우레탄 마이크로겔을 실리콘이 코팅된 유리판에 펼쳐 필름을 만들어 기계적 성질을 측정 한 결과를 Figure 5에 나타내었다. 마이크로겔 필름의 인장강도와 신장률은 DMPA 40mole%일 때 각각 최대값을 나타내었으며, 그 이하 또는 이상에서는 현저히 감소되었다. 이는 PTMG/DMPA의 몰비가 60/40인 마이크로겔의 soft 세그먼트와 hard 세그먼트의 조성비율 및 마이크로겔 입

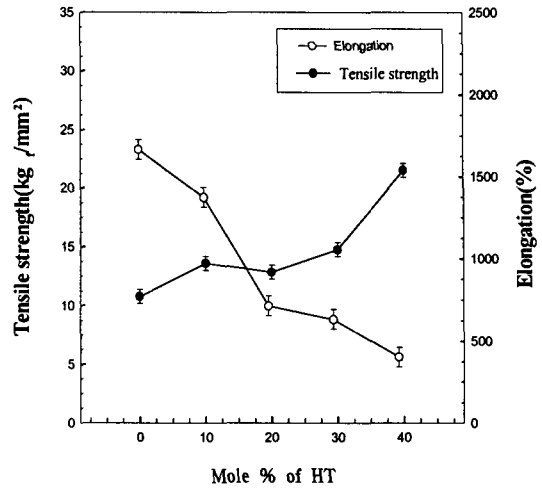


Fig. 6. Mechanical properties of the waterborne polyurethane microgel films with various mole % of HT.

자들의 분산안정성이 마이크로겔 필름의 기계적 특성에 영향을 주기 때문에 마이크로겔 필름의 인장강도 및 신장률이 최대값을 나타내는 것으로 판단된다. 반면에 DMPA의 함량이 40mole% 이하에서는 마이크로겔 입자의 분산 안정성이 좋지 않고, 그 이상에서는 마이크로겔 입자의 유연성의 저하로 brittle해지기 때문에 인장강도와 신장률이 저하되는 것으로 설명할 수 있다.

가교제 HT 함량의 증가에 따른 마이크로겔 필름의 인장강도 및 신장률의 변화를 Figure 6에 나타내었다. HT의 함량이 증가함에 따라 인장강도는 증가하였고, 신장률은 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이러한 현상은 3관능성 HT의 함량이 증가할 수록 가교밀도가 증가하여 hard 세그먼트가 증가함에 따라 조밀한 구조를 형성하게 되어 입자내 사슬간의 강한 결합이 형성되기 때문이라고 생각된다.

IV. 결 론

PTMG/DMPA의 몰비를 변화시키고 IPDI 및 HT를 각각 반응시켜 수분산성 폴리우레탄 마이

크로겔을 합성하고, 그의 물성을 실험한 결과는 다음과 같다.

1. 수분산성 폴리우레탄 마이크로겔의 입자크기는 98~680nm범위에서 합성 조건에 따라 입자크기를 조절할 수 있었다.

2. 마이크로겔의 T_g 와 T_m 은 각각 $-79.9 \sim -78.1^\circ\text{C}$, $22 \sim 24^\circ\text{C}$ 범위에서 나타냈으며, DMPA의 함량이 증가함에 따라 약간 높은 온도로 이동하였다.

3. 마이크로겔은 DMPA의 함량이 증가함에 따라 입자크기가 감소하였고, PTMG/DMPA의 몰비가 60/40에서 인장강도와 신장률은 최대값을 나타내었으며, 그 이상에서는 감소하였다.

4. 가교제 HT의 함량이 증가할 수록 마이크로겔의 입자크기는 감소하였고, 인장강도는 증가하였으며 신장률은 감소하였다.

참 고 문 헌

1. T. R. Earnest and W. J. MacKnight, *J. Polym. Sci. Macromol. Tevv.* **16**, 41 (1981).
2. D. Dieterich, W. Kerberle, and H. Witt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **9**, 40 (1970).
3. D. Dieterich, *Progress in Organic Coatings*, 281 (1981).
4. T. O. Ahn, S. U. Jung, H. M. Jeong, and S. W. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 43 (1994).
5. G. Oertel, *Polyurethane Handbook*, Hanser, New York, 27 (1985).
6. R. E. Tieback and P. H. MarKusch, *J. Coat. Technol.* **16**, 39 (1986).
7. A. Rembaum, H. Rile, and R. V. Sonorant, *J. Polm Sci., Part B, Polym. Lett.* **8**, 457 (1980).
8. H. Aa. Al-Salah, H. X. Xiao, J. A. McLean, and K. C. Frisch, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **26**, 160 (1988).
9. W. C. Chen and S. A. Chen, *Polym.* **29**, 1995 (1988).
10. Y. Chen and W. C. Chan, *J. Polm. Sci., Part B, Polym. Phys.* **28**, 1499 (1990).
11. O. Lorenz and H. Hick, *Die. Angew. Makromol. Chem.* **72**, 115 (1978).
12. J. A. Miller, K. S. Hwang, and S. L. Cooper, *J. Macromol Sci., Phys.* **B2**, 321 (1993).
13. H. A. Al-Salah, K. C. Frisch, H. X. Xiao, and J. A. McLean, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.* **25**, 2127 (1987).
14. B. K. Kim and T. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 393 (1991).
15. H. Rajan, P. Rajalingam, and G. Radhakrishnan, *Polym. Commun.* **32**, 93 (1991).
16. B. Kim and Y. M. Lee, *Colloid Polym. Sci.*, **270**, 956 (1992).
17. R. E. Tirpak and P. H. Makusch, *J. Coatings Technol.*, **58**, 738 (1986).
18. H. A. Al-Salah, K. C. Frisch, H. X. Xiao, and J. A. Mclean, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.* **25**, 2127 (1987).
19. D. Dieterich, *Prog. Org. Coat.*, **9**, 281 (1981).
20. Y. Chen, and Y. L. Chen, *J. Appl. Polym. Xci.*, **46**(3), 435 (1992).
21. J. W. Rosthauser and K. Machtkamp, *J. Coated Fabrics*, **16**, 39 (1986).