

수분산성 폴리우레탄의 합성 및 물성에 관한 연구

최 서 윤* · 조 을 룡†

*회명세미크린(주), 한국기술교육대학교 응용화학공학과
(2005년 9월 12일 접수, 2005년 11월 28일 수정 및 채택)

Study on Synthesis and Properties of Water-born Polyurethane

Seo Yoon Choi*, Ur Ryong Cho†

*Hoimyung Semiclean Co., LTD. 745-1 Baekseok-dong, Cheonan-Si, Choongnam 330-220
Department of Applied Chemical Engineering, Koera University of Technology and Education 307
Gajeon-Ri, Byungchun-Myun Cheonan-Si, Choongnam 330-708

(Received September 12, 2005, Revised & Accepted November 28, 2005)

요 약 : 폴리우레탄 프리폴리머들이 폴리올과 디이소시아네이트로부터 제조되었다. 이온화 되지 않은 폴리우레탄 프리폴리머들은 폴리프로필렌 글리콜(PPG, MW:1000), 디메치올 프로피온산(DMPA)과 이소포론 디이소시아네이트(IPDI)를 사용하여 합성되었다. 폴리올과 디이소시아네이트의 몰비를 변화시키면서 합성된 폴리우레탄 프리폴리머들은 물에 분산된 후 물성을 측정하였다. 실험결과와 프리폴리머가 하드세그먼트 40%, NCO 3.43%, [NCO]:[OH]=1.5:1.0의 조건에서 가장 안정한 분산액을 보여 주었고, 30%의 고형분으로 물에 분산되었다. 폴리우레탄 프리폴리머들은 또한 PPG와 DMPA의 몰비를 변화시키면서 합성되었다. DMPA의 몰비가 높을 때 폴리우레탄 수분산액의 입경은 감소하였다. 3가지 종류의 말단기 차단제(blocking agent)를 사용하여 제조된 폴리우레탄 프리폴리머들은 사용된 차단제에 따라 각각 다른 초기 해리 온도를 나타내었고 3가지 종류의 차단제에 대한 해리의 시작은 모두 30분안에 일어났다.

ABSTRACT : Polyurethane(PU) prepolymers were prepared from polyol and diisocyanate. Unionized PU prepolymers were synthesized from poly(propylene glycol)(PPG, MW:1000), 2,2-bis (hydroxymethyl) propionic acid(DMPA), and isophorone diisocyanate(IPDI) by prepolymer syththesizing process. After PU prepolymers were dispersed into water, the physical properties were investigated by changing the molar ratio of polyol and diisocyanate. The results showed a stable state with the best physical properties when the prepolymer was composed of PPG/DMPA with hard segment=40%, NCO%=3.43%, [NCO]:[OH]=1.5:1.0 in molar ratio, and was dispersed into water with 30% solid content. PU prepolymers also were synthesized with various molar ratio of PPG and DMPA. Upon higher molar ratio of DMPA, particle size of polyurethane dispersion(PUD) gradually decreased. PU-prepolymers prepared from the various blocking agents represented characteristic initial deblocking temperatures that depended on the blocking agents, and the beginning of deblocking occurred within 30 mins on all the blocking agents used.

Keywords : water-born, polyurethane, dispersion, ionomer, blocking agent

† 대표저자(e-mail : urcho@kut.ac.kr)

I. 서 론

폴리우레탄(Polyurethane: PU)은 폴리올의 강한 소수성으로 인하여 전통적으로 유성으로 제조되어 왔다.¹ 유성은 제조과정이나 사용과정에서 유기용매의 방출에 따른 화재의 위험 및 대기오염이 심각하여 환경보존이나 작업환경 개선을 위해 수성으로 전환이 요구되고 있는 실정이다.^{2,4} 소수성인 수지를 외부유화제 없이 물에 분산시키기 위해서는 폴리우레탄 구조 내에 적절한 극성기의 도입이 필요하며, 가장 효과적인 방법은 폴리우레탄을 이오노머(ionomer)로 합성하는 것으로 알려져 있다.^{1,5-9}

수계수지 중 폴리우레탄 수분산체(Polyurethane dispersion: PUD)는 일반적으로 주쇄내에 이온기를 도입함으로써 안정한 분산체를 얻을 수 있으며, PUD로 형성시킨 필름도막은 유용성 PU에서와 같이 hard segment(HS)/soft segment(SS)의 상분리 현상으로 인한 다양한 모폴로지가 물성을 제어한다는 연구들이 많이 발표되었다.¹⁰⁻¹² 폴리우레탄은 주쇄의 화학적 구조에 따라 다양한 물성을 유도할 수 있다. 즉, 유연성과 강인성뿐 만 아니라 내화학성, 내용매성, 내마모성과 같은 물성도 비교적 용이하게 제어할 수 있다.^{13,14} 폴리우레탄 구조 내에 이온기를 도입하는 주목적은 소수성인 폴리우레탄에 친수성을 증대시킴으로써 수분산이 가능한 폴리우레탄을 제조하는 데 있다. 수분산성 외에 이온기 도입에 따른 부가적인 효과로서는 이온 중심간의 coulomb력 도입과 수소결합력의 증대에 기인한 HS의 응집력 증대로 soft-hard segment의 상분리 증가에 따른 고체 물성의 향상을 들 수 있다.^{15,16}

PU를 구성하고 있는 성분 중 하나인 폴리올은 SS로 작용하여 PU의 저온 특성을 발현하며, 그 함량과 구조에 따라서 물성이 매우 민감하게 제어된다. SS의 물성 조절을 위하여 실제 PUD제조 현장에서는 단독 폴리올을 사용하기 보다는 주성분인 폴리올의 취약점을 보완하기 위하여 구조가 다른 폴리올을 함께 도입하고 있다.^{11,12}

본 연구에서는 poly(propylene glycol)(PPG, MW: 1000)을 폴리올로 사용하고 여기에 잠재적 음이

온기인 dimethylol propionic acid(DMPA)와 이소시아네이트의 한 종류인 isophorone diisocyanate(IPDI)를 첨가하여 음이온성 폴리우레탄 분산체를 합성하였다. PPG와 DMPA의 비율을 조절하여 중합한 PUD의 유화입경, 이온안정성, 열적성질 등을 관찰하였다. 또한, blocking agent의 종류에 따라 PUD의 deblocking이 일어나는 온도와 시간을 측정하였다.

II. 실험

1. 시 약

본 연구에 사용한 시약은 폴리프로필렌 글리콜 [poly(propylene glycol) 1000, 98%, Aldrich], 2,2-비스 하이드록시메틸 프로피오닉 에시드[2,2-Bis(hydroxymethyl)propionic acid, DMPA, 98%, Aldrich], 이소포론 디이소시아네이트(Isophorone diisocyanate, IPDI, 98%, Aldrich), 2-부타논 옥심(2-Butanone oxime, MEKO, 99%, Aldrich), 3,5-디메틸 피라졸(3,5-Dimethyl pyrazole, 99%, Aldrich), 디이소프로필아민(Diisopropylamine, 99.5%, Aldrich), 트리에틸아민(Triethylamine, TEA, 98%, 덕산), 1-메틸 2-피롤리돈(1-Methyl 2-pyrrolidone, NMP, ≥98%), 디부틸틴 디라우레이트(Dibutyltin dilaurate, 95%, Aldrich), 톨루엔(Toluene, 99.5%, 덕산), 0.5N-염산(0.5N-Hydrochloric acid, Factor (at 20°C) 1.002, 덕산), 디부틸아민(dibutylamine, ≥99%, Yakuri), 이소프로필 알콜(Isopropyl alcohol, 99.5%), 브로모페놀블루(Bromophenol blue, 덕산) 등을 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 기타 시약들과 용매들도 구입한 시약들을 정제과정 없이 사용하였다. 본 연구에서 사용된 주요 실험 물질들의 구조식과 명명에 관해서는 Figure 1에 나타내었다.

2. 중합처방

첨가시약의 대체적인 비율은 처방 프로그램을 이용하였다. Table 1은 hard segment와 soft segment에 따라 재료의 함량을 표로 나타낸 것이다.

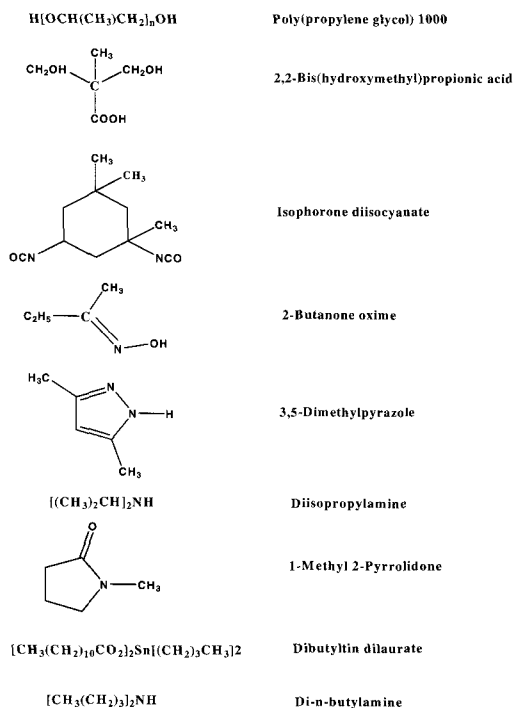


Figure 1. Structures of monomers and chemicals used in this study.

Table 1. Polymerization Recipes for Water-born Polyurethane Prepolymers

Sample No.	Soft segment	Hard segment			Hard segment content (wt%)
	PPG (mol)	IPDI (mol)	DMPA (mol)	MEKO (mol)	
I-1	0.125	0.747	0.373	0.895	70.0
I-2	0.140	0.391	0.119	0.287	47.7
I-3	0.125	0.450	0.186	0.895	38.0
I-4	0.140	0.405	0.149	0.482	48.0
I-5	0.120	0.360	0.134	0.459	46.5
I-6	0.120	0.405	0.171	0.494	43.0
I-7	0.140	0.450	0.171	0.539	45.0
I-8	0.130	0.405	0.149	0.517	45.6

3. 폴리우레탄 수분산체의 합성

일정량의 PPG, DMPA, IPDI를 반응시키고 중화시킨 다음 분산시켜 NCO-프리폴리머 분산체(NCO-PUD)를 제조하였다. 교반기, 환류 냉각기, 질소 주

입구, 분액 깔대기가 장착된 2000 ml 4구 반응기에 PPG와 DMPA를 넣고 oil bath의 온도를 70~80 °C로 유지시킨 후 1시간 동안 교반기를 이용하여 녹인다. 용매로 NMP를 투입하고 질소를 통과시키면서 70 °C에서 1시간 동안 균일하게 혼합하였다. 혼합물이 투명해지면 온도를 낮추고 IPDI와 촉매인 DBTL을 0.1 g을 투입한 다음 70 °C에서 3시간 동안 반응시켜 카르복실기를 가진 -NCO 말단 프리폴리머를 얻었다. 반응기의 온도를 40 °C로 낮추고 계산된 량의 MEKO를 투입하고 20분간 중화반응을 시켜 -NCO 말단이 블록킹된 프리폴리머를 얻었다. 완벽하게 블록킹이 되었으면 TEA을 투입하여 이온화된 프리폴리머를 얻었다. 여기에 반응온도 50 °C에서 300 rpm으로 교반을 하면서 이온교환수를 일정한 속도로 투입하여 수분산된 프리폴리머를 얻었고, 이 때 고형분의 함량은 30 wt%로 하였다.

본 연구에서 합성된 모든 PUD의 원료물질의 조성비는 이소시아네이트기(-NCO)와 수산기(-OH)비를 1.5:1.0으로 고정한 후 PPG, IPDI, DMPA, NMP, MEKO, TEA의 함량을 유동성 있게 변화시켜 합성하였다.

4. 분석

4.1 IR-spectrum 측정

제조된 폴리우레탄 프리폴리머의 구조분석을 위해 적외선분광분석기(IR-spectrometer, Bio Rad FTS 3000)를 이용하여 확인하였다. 프리폴리머는 NaCl 판에 얇게 도포하여 필름 상태로 만든 뒤 주요 관능기를 확인하였고, 자체 반응으로 경화가 된 프리폴리머는 프레스기로 가압하여 필름 상태로 만든 다음 구조분석을 행하여 프리폴리머 내에 존재하는 미반응 -NCO기의 반응 진행 여부를 확인하였다.

4.2 입자경 측정

수분산된 폴리우레탄 프리폴리머의 입자크기를 측정하기 위해 particle size analyzer(Zeta sizer 3000HSA, Malvern instruments)를 사용하였다.

4.3 열적안정성 측정

반응생성물의 열적성질은 thermal gravimetric

analyzer (TGA, TA Instrument, TGA 2050)를 사용하여 온도에 따른 무게감소를 측정하였다. 이때 시료는 질소기류하에서 상온에서부터 600 °C까지 20 °C/min로 측정하였다. 최초의 분해온도, 50% 분해 온도, 600 °C에서 마지막으로 남아있는 잔존물의 wt%를 측정함으로써 열적안정성을 측정하였다.

4.4 유리전이온도 측정

수분산된 폴리우레탄 프리폴리머의 유리전이온도를 측정하기 위해 differential scanning calorimeter (DSC, TA instrument, DSC 2010)를 사용하였다. 시료 6.0±1.0 mg을 알루미늄 팬에 넣고 -100 °C까지 급냉시킨 후, -100 °C에서 100 °C까지 10 °C/min로 질소 분위기하에서 승온시키면서 유리전이온도 (T_g)를 측정하였다.

4.5 이온안정성 측정

수분산시킨 중합물의 전위차의 안정성은 Zeta-potential을 측정하여 관찰하였고 사용기기는 Zeta sizer 3000HSA, Malvern instruments를 이용하였다.

IV. 결과 및 고찰

1. 구조분석

합성된 PUD를 NaCl 판에 얇게 도포하여 필름상으로 만든 다음 IR spectrum을 측정하여 Figure 2에 나타내었다. 3300 cm^{-1} 근방에서 -NH의 stretching band와 2900 cm^{-1} 부근에서 -CH₂의 stretching band, 1700 cm^{-1} 영역에서 C=O의 stretching band, 1100 cm^{-1} 부근에서 C-O band가, 2260 cm^{-1} 에서 -NCO의 피크가 관찰되어 말단에 -NCO기가 도입된 프리폴리머가 합성되었음을 알 수 있었다. Figure 3은 blocking agent에 의해 capping이 이루어진 프리폴리머의 IR spectrum이다. Figure 2의 2260 cm^{-1} 에서 존재하던 -NCO기의 피크가 소멸된 것으로 보아 이것은 외부의 다른 물질과 접촉이 없는 상태에서 미반응된 -NCO기가 blocking agent의 작용기와 반응한 것으로 판단되었다.

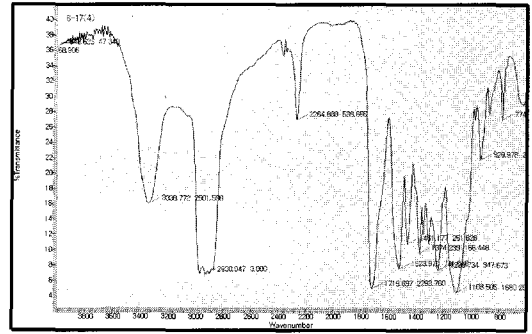


Figure 2. IR spectrum of a polyurethane prepolymer.

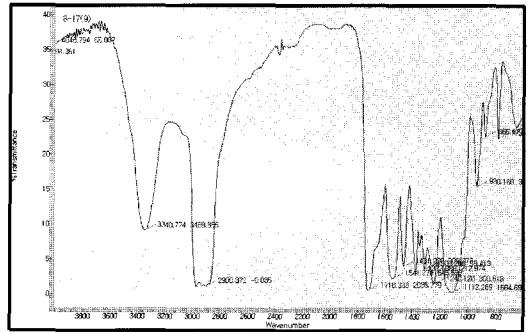


Figure 3. IR spectrum of a blocked polyurethane prepolymer.

2. 열적성질

Table 2는 프리폴리머의 NCO/OH비를 1.5로 고정된 후 PPG, DMPA, IPDI의 비를 변화시키면서 합성한 PUD 건조필름의 TGA thermogram을 나타낸 것이다. PPG의 함량이 증가함에 따라서 350 °C에서 400 °C사이의 온도범위에서 열중량 감소량이 현저히 감소함을 알 수 있었다. Table 2를 보면 I-3 중합물과 I-5 중합물의 TGA값이 가장 높는데 이 두 가지 중합물은 PPG의 함량이 전체 중합물의 140 g, 즉 37% 이상을 첨가함으로써 가장 높은 값을 나타내었다. 대체적으로 200~400 °C에서 열분해가 일어났다. Figure 4는 전형적인 PUD 건조필름의 TGA thermogram을 나타낸 것이다.

Table 2. Pyrolysis Temperature of PUD using TGA

시료 번호	I-1	I-2	I-3	I-4	I-5	I-6	I-7	I-8
분해온도 범위(°C)	203~439	215~425	220~435	216~430	218~433	205~433	219~432	208~427

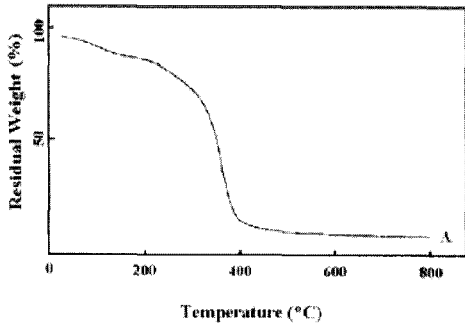


Figure 4. Typical TGA thermogram of PUD film.

3. PPG와 DMPA의 변량에 따른 폴리우레탄 수분산체 제조

두 번째 실험은 첫 번째 실험과 동일한 방법으로 중합하였다. 첫 번째 실험은 첨가시료들의 함량을 다양하게 변화시켜 중합한 다음 중합결과물의 물성을 측정하였다면 두 번째 실험은 첫 번째 실험에서 가장 좋은 물성을 보인 중합물의 첨가물 함량비를 기준으로 하여 -NCO는 3.43%로 고정하고 -OH기를 가지는 PPG와 DMPA의 양을 변화시켰다. 그리고 IPDI와 NMP 첨가량은 일정하게 고정하고 TEA의 양은 단량체 비에 따라 첨가량을 달리하였다. 본 실험에서는 합성된 모든 PUD의 원료물질의 조성비는 -NCO기와 -OH기의 비율을 1.5:1.0으로 고정한 후 PPG, DMPA, TEA의 첨가량은 변화시켰다. 그리고 IPDI, NMP, MEKO의 함량은 거의 일정하게 유지하고 합성하였다.

Table 3은 HS와 SS에 따라 원재료의 함량을 표로 나타내었다. PPG와 DMPA의 양을 변화시켜서 NCO%를 3.43%로 맞추었다. HS 함량은 SS의 주성분인 PPG의 첨가량이 줄어들면서 점점 늘어났다. 이렇게 합성한 중합물들을 첫 번째 실험과 동일한 방법으로 측정하고 분석하였다.

Table 3. Recipes on Various Addition Ratio of PPG and DMPA with MEKO

Sample No.	Soft segment	Hard segment			Hard segment content (wt%)
	PPG (mol)	IPDI (mol)	DMPA (mol)	MEKO (mol)	
II-1	0.1	0.346	0.143	0.459	57
II-2	0.09	0.346	0.153	0.459	60
II-3	0.08	0.346	0.163	0.482	63
II-4	0.07	0.346	0.173	0.516	67
II-5	0.06	0.346	0.183	0.516	70

3.1 DMPA 함량에 따른 입경변화

두 번째 실험에서 생성된 PUD에서는 DMPA의 함량이 증가함에 따라 유화입경이 감소하는 것을 관찰할 수 있었으며 이는 DMPA의 함량이 많아짐에 따라 친수성 salting 그룹의 증가에 따라 고분자 입자수의 증가에 의한 것으로 해석될 수 있다. Figure 5는 NCO/OH 비를 1.5로 고정하고 DMPA 함량을 6.2 wt%에서 8.6 wt%까지 변화시키면서 합성한 PUD의 유화입경과 분포도를 나타낸 것이다.

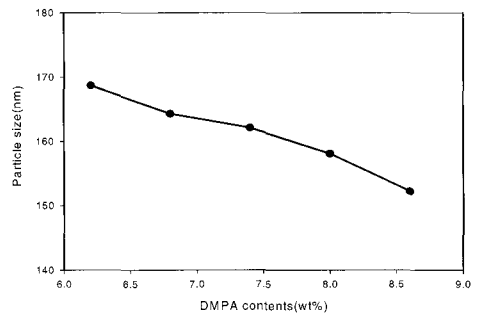


Figure 5. Comparison of PUD particle size as a function of DMPA content.

3.2 DMPA 함량에 따른 유리전이온도변화

가교형이 아닌 선형 폴리우레탄 탄성체는 일반적으로 SS로 작용하는 폴리올 내에 HS가 용해되어 있는 형태의 모폴로지를 나타내는 것으로 알려져 있으며, HS는 짧은 연쇄의 디올과 이소시아네이트의 반응으로 얻어지는 우레탄 결합간의 수소 결합들이 밀집되어 있는 형태로 되어 있다. 따라서 화학적 가교결합이 아닌 물리적 가교결합을 하고

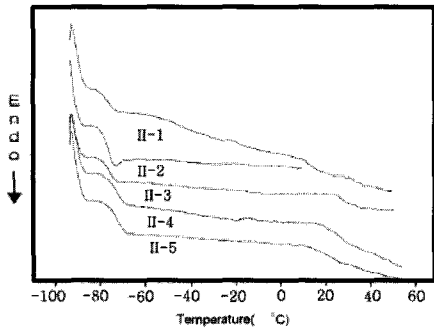


Figure 6. DSC thermograms of PUD films as a function of DMPA content.

있어서, 경질성 및 인장강도 등에 영향을 주는데 본 연구에서 잠재적 이온기인 짧은 연쇄를 갖는 DMPA의 함량증가는 PU 프리폴리머내의 HS의 함량을 증가시킴으로써 SS의 분자 운동을 방해하여 T_g 가 상승하는 것으로 해석되었다. HS의 함량이 증가함에 따라서 $-78.8\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $-66.5\text{ }^\circ\text{C}$ 로 상승하는 것을 Figure 6에서 확인할 수 있었다.

3.3 DMPA 함량에 따른 이온안정성

Figure 7은 NCO/OH 비를 1.5로 고정하고 DMPA 함량을 6.2 wt%에서 8.6 wt%까지 변화시키면서 합성한 PUD의 zeta-potential의 분포도를 나타낸 것이다. DMPA의 첨가량이 증가함에 따라 zeta-potential의 절대값이 증가하는 경향을 보였다. 이는 이오노머인 DMPA가 유화제 역할을 함으로 프리폴리머가 물과의 상호작용이 잘 이루어지도록 하므로 zeta-potential의 절대값이 증가함으로써 PUD의 안정도가 높아지는 것이다.

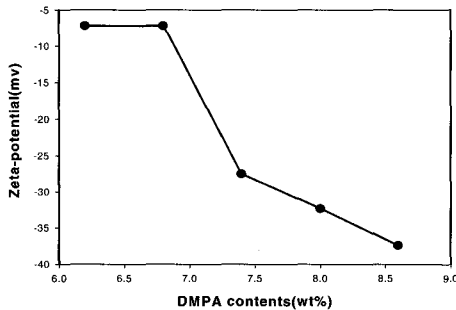


Figure 7. Comparison of PUD zeta-potential as a function of DMPA content.

4. Blocking agent의 종류에 따른 폴리우레탄 수분산체의 합성

세 번째 실험은 blocking agent의 종류를 달리하여 PUD를 중합하였다. 사용된 blocking agent의 종류는 3,5-dimethyl pyrazole, diisopropylamine, 2-butanone oxime으로 3가지이다. 실험방법은 기존에 행하였던 방법과 동일하였다. Blocking agent의 종류를 달리하여 합성한 모든 PUD의 원료물질의 조성비는 -NCO기와 -OH기의 비율을 1.5:1.0으로 고정한 후 PPG, IPDI, DMPA, NMP, blocking agents (3,5-dimethyl pyrazole, diisopropylamine, 2-butanone oxime), TEA의 함량을 유동성 있게 변화시키면서 합성하였다. 샘플 III-1은 blocking agent를 3,5-dimethyl pyrazole, 샘플 III-2는 diisopropylamine, 그리고 샘플 III-3은 2-butanone oxime을 사용하였다. Table 4에서 재료의 첨가 비율을 표로 나타내었다.

Table 4. Recipes for PUD with Three Different Blocking Agents

Sample No.	Soft segment	Hard segment			Hard segment content (wt%)
	PPG (mol)	IPDI (mol)	DMPA (mol)	Blocking agent(mol)	
III-1	0.12	0.405	0.17	0.462	43
III-2	0.12	0.405	0.17	0.415	43
III-3	0.12	0.414	0.17	0.493	40

4.1 Blocking agent에 따른 PUD의 해리온도

물질의 조성에 의한 특성은 각각의 질량감소 구간의 온도와 구간의 높이로 결정되므로 TGA 곡선에서 시료가 처음 분해되는 구간을 선택하여 해리온도를 측정하였다. Table 5는 blocking agent에 따른 PUD의 해리온도를 나타낸 표이다.

Table 5. Initial Deblocking Temperature of PUD with Various Blocking Agents

Blocking Agent	Initial deblocking temperature($^\circ\text{C}$)
butanone oxime	137
3,5-dimethyl pyrazole	112
diisopropyl amine	115

4.2 적정에 의해서 측정된 PUD의 해리시간

5개의 500 ml 삼각플라스크에 약 0.98 g의 시료를 취하여 30분 간격으로 150분까지 건조시킨 후 PUD 하나씩 0.5N HCl로 적정한 결과를 다음 Table 6에 나타내었다. Table 6에서와 같이 blocking agent를 butanone oxime과 3,5-dimethyl pyrazole로 사용한 PUD는 건조시킨지 60분 안에 모두 해리가 이루어졌다. Diisopropyl amine을 사용한 PUD는 건조시킨지 120분 안에 해리되었다.

Table 6. Residual Blocking Agent Content of the PUD Films with Baking Time

Blocking Agent (Initial deblocking temperature)	Baking time				
	30min	60min	90min	120min	150min
butanone oxime (137°C)	3	0	0	0	0
3,5-dimethyl pyrazole (112°C)	12	0	0	0	0
diisopropyl amine (115°C)	16	7	3	0	0

4.3 IR을 이용하여 측정된 PUD의 해리시간

탈륨아이오다이드와 탈륨브로마이드의 합금인 KRS-5판에 PUD를 얇게 펴 바른 후 Table 5를 참고로 하여 blocking agent가 deblocking되는 온도로 진공건조기의 온도를 맞춰놓은 다음 PUD를 펴서 바른 KRS-5판을 진공건조기에 넣고 건조시켰다. 건조시키기 시작한 후 30분, 60분, 90분, 120분, 150분마다 KRS-5판을 IR-spectrum을 이용하여 2260~2270 cm⁻¹ 사이에 -NCO기의 피크가 나타나는 해리시간을 측정하였다. 그 결과를 Figure 8부터 Figure 10까지 나타내었다. 3가지 PUD는 건조시킨 지 30분 만에 모두 deblocking이 시작되었다. 건조시킨지 않은 PUD는 2260 cm⁻¹에서 -NCO 피크가 관찰되지 않아 말단에 -NCO기가 blocking agent에 의해 봉쇄되어 있음을 알 수 있었고, 건조시킨 지 30분 이후부터는 2260 cm⁻¹에서 -NCO 피크를 관찰할 수 있었는데 이로 미루어 보아 blocking agent가 해리되어 -NCO기가 다시 살아났음을 알 수 있었다.

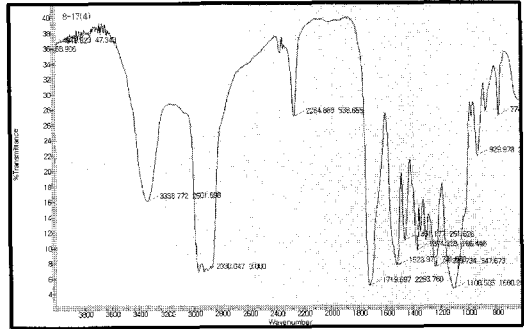


Figure 8. FT-IR spectrum of PUD by using butanone oxime after the 60 minutes of drying time.

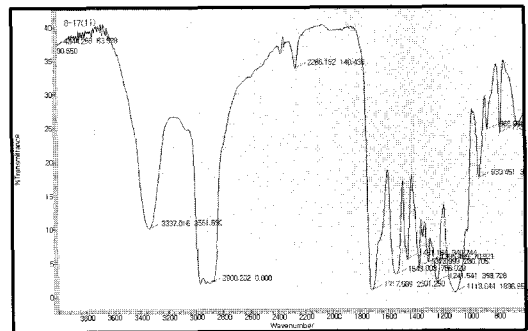


Figure 9. FT-IR spectrum of PUD by using 3,5-dimethyl pyrazole after the 60 minutes of drying time.

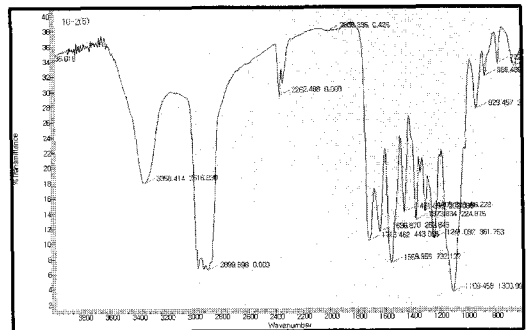


Figure 10. FT-IR spectrum of PUD by using diisopropyl amine after the 60 minutes of drying time.

본 연구에서는 3가지 blocking agent들을 사용하여 중합한 PUD의 해리온도를 TGA를 이용하여 측정하였고, HCl을 이용한 적정법과 FT-IR을 이용하여 deblocking이 일어나는 해리시간을 측정하였다. Blocking agent의 종류를 달리하여 중합한 PUD들

은 각각 특징적인 구조를 가지고 있다는 것을 알 수 있었고, PUD가 해리되는 온도 또한 특징적으로 다르다는 것을 알 수 있었다. 열적 효율성을 고려한다면 3,5-dimethyl pyrazole을 사용하는 것이 가장 이상적임을 알았다. 그리고 일단 blocking agent에 따른 알맞은 해리온도로 건조를 시작하게 되면 30분 이내에 모두 해리가 시작됨을 알 수 있었다.

V. 결 론

본 연구에서의 첫 번째 실험에서는 폴리올인 PPG와 DMPA, IPDI 및 blocking agent 중 MEKO를 선택하고 TEA를 사용하여 폴리우레탄 수분산체를 제조하였다. 또한 혼합 폴리올의 구성비, 이온기의 함량 및 HS와 SS의 함량 비율 변화에 따른 유화물성, 열적성질과 이온안정성 등에 대해 관찰하였다. HS의 함량을 38 wt%에서 70 wt%까지 유동성 있게 변화시켜가면서 PUD를 합성하였다. PPG를 다양한 몰 비로 혼합하여 프리폴리머를 제조한 결과 [NCO]:[OH]의 비율은 1.5:1.0이며, NCO %는 3.43 mol%, HS의 함량은 40 wt%를 유지하여 중합한 프리폴리머가 반응조건이 최적이었으며, 이때 얻어진 프리폴리머는 30 wt%의 고형분으로 물에 분산시킬 때 높은 안정성을 보였다.

첫 번째 실험에서 얻어진 가장 적합한 구성 시료들의 중량퍼센트 값을 바탕으로 이소시아네이트기를 포함하는 IPDI의 첨가량은 고정시키고 NCO %는 3.43 mole %으로 고정시키되 PPG와 DMPA의 첨가량을 변화시킨 두 번째 실험에서는 DMPA의 첨가된 중량퍼센트가 늘어남에 따라 HS의 비율이 증가하였다. PUD내의 DMPA 함량이 증가함에 따라 유화입경이 줄어드는 것을 관찰할 수 있었으며 이는 DMPA의 함량이 증가함에 따라 친수성 salting-그룹의 증가에 따라 고분자입자의 증가에 의한 것으로 해석될 수 있다.

NCO %와 HS의 비율을 고정시키고 blocking agent의 종류를 변화시켜 중합한 세 번째 실험에서는 PUD가 해리되는 온도와 해리되는 시간은 3가지 blocking agent들을 사용하여 중합한 PUD의 해리온도를 TGA를 이용하여 측정하였고, HCl을 이용한

적정법과 IR-spectrum을 이용하여 deblocking이 일어나는 해리시간을 측정하였다. Blocking agent의 종류를 달리하여 중합한 PUD들은 각각 특징적인 구조를 가지고 있으므로, PUD가 해리되는 온도 또한 특징적으로 다르다는 것을 알 수 있었다. 열적 효율성을 고려한다면 3,5-dimethyl pyrazole을 사용하는 것이 가장 이상적임을 알았다. 3종류의 blocking agent에 따른 알맞은 해리온도로 건조를 시작하게 되면 30분 이내에 모두 해리가 시작됨을 알 수 있었다.

참고문헌

1. J. S. Yoo and H. J. Chun, "Application of Polyurethane Adhesives", *Polymer Science and Technology*, **10**(5), 583 (1999).
2. D. Dieterich, "Aqueous Emulsions, Dispersions and Solution of Polyurethanes ; Synthesis and Properties. I", *Angew. Makromol. Chem.*, **98**, 133 (1981).
3. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomer", Elsevier, London, 1982.
4. S. L. Cooper and A. V. Tobosky, "Properties of Linear Elastomer Polyurethane", *J. Appl. Polym. Sci.*, **10**, 1837 (1966).
5. M. Szycher, "Szycher's Handbook of Polyurethanes", CRC Press, New York, 1999.
6. D. Dieterich, "Aqueous Emulsions, Dispersions and Solution of Polyurethanes ; Synthesis and Properties. II", *Prog. Organic Coatings*, **9**, 281 (1981).
7. S. Y. Lee, J. S. Lee and B. K. Kim, "Preparation and Properties of Water-born Polyurethanes", *Polymer International*, **42**, 67 (1997).
8. D. Dieterich, "Advances in photodegradation and Stabilization of Polyurethanes", *Adv. Org. Coat. Sci. Tech. Ser.*, **98**, 133 (1981).
9. B. K. Kim and J. C. Lee, "Dynamic Analysis of Microphase Separations in Polyurethane Ionomers", *Polymer*, **37**(3), 469 (1996).
10. J. B. Ahn, H. K. Cho, C. N. Jeong, and S. T. Noh, "Preparation of Anionomeric Polyurethane Dispersions and Effects of Mixed Polyol on the Properties of Polyurethane", *J. of Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**(2),

- 230 (1997).
11. K. H. Lee and B. K. Kim, "Structure-property Relationships of Polyurethane Anionomer Acrylates", *Polymer*, **37**(11), 2251 (1996).
 12. T. K. Kim, S. J. Kim, and B. K. Kim, "Effect of Polyol Type and Composition in Segmented Polyurethane Ionomers", *Polymer (Korea)*, **16**(5), 604 (1992).
 13. S. A. Chen and J. S. Hsu, "Polyurethane Anionomers. I. Structure-property Relationships", *Polymer*, **34**(13), 2769 (1993).
 14. W. J. Macknight and M. Yang, "Study of Chain Coupling Reactions. I. Reaction between Bisoxazolones and Amine-terminated Polyamide 12", *J. Poly. Sci.*, **31**(3), 817 (1993).
 15. A. Arora et al., "Synthesis and Characterization of Core/shell Ionomeric Latexes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**(2), 301 (1995).
 16. B. K. Kim, K. Tharanikkarasu and J. S. Lee, "Polyurethane-polymethacrylic and Multiblock Copolymer Dispersions through Polyurethane Macroiniferters", *Colloid Polym. Sci.*, **277**, 285 (1999).