

## 양이온성 폴리우레탄의 합성 및 기계적 특성에 관한 연구

안 춘 기 · 진 제 용 · 최 세 영<sup>†</sup>

청주대학교 화학과

(1998년 6월 8일 접수)

### Study on the Synthesis of Polyurethane Cationomers and Their Mechanical Properties

Choun Kee Ann, Je Yong Jin and Sei Yong Choi<sup>†</sup>

Dept. of Chemistry, Chongju University Chongju 360-764, Korea

(Received June 8, 1998)

**요 약 :** Polytetramethylene ether glycol (PTMG)와 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), toluene 2,4-diisocyanate (TDI), isophoron diisocyanate (IPDI)로 polyurethane (PU) prepolymer를 합성, n-methyl-diethanol amine (n-MDEA)로 쇠연장시킨 후 glycolic acid (GA)로 quaternization 시켜서 안정한 수분산성의 양이온성 폴리우레탄을 제조하였다. 양이온성 폴리우레탄의 합성과 정에서 쇠연장제의 함량과 quaternization에 따른 에멀전의 유화안정성, 접착강도, 점도, 유리전이온도 및 cast film의 물리적 성질을 UTM, Viscometer와 DSC를 사용하여 검토하였다.

**ABSTRACT :** Polyurethane (PU) prepolymers were synthesized from polytetramethylene ether glycol (PTMG), with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI), toluene 2,4-diisocyanate (TDI) and isophoron diisocyanate (IPDI). After chain extension using n-methyl-diethanol amine (n-MDEA), aqueous polyurethane cationomers were prepared by addition of glycolic acid (GA) as a quaternizer. The effect of the content of chain extender and the degree of neutralization on the stability of emulsion, adhesive strength, viscosity, glass transition temperature and physical properties of emulsion cast film were investigated using UTM, viscometer and DSC.

**Keywords :** Ionic Center, Quaternization, Polyol, Polysocyanate.

### I. 서 론

용제형 폴리우레탄이 가지는 우수한 물성이나 폭 넓은 응용성에도 불구하고, 독성용제의 대기방출과 용제

가격의 인상 및 재처리에 따른 부담이 크다. 따라서 건조과정 중에 물만이 증발하여 환경친화성이 우수하고, 무독성, 불연성의 장점으로 작업환경이 뛰어난 수용성 폴리우레탄 아이오노머가 많이 연구되고 있다.<sup>1,2</sup> 수용성 폴리우레탄 아이오노머는 ionic center를 도입하여 구조내에 이온성 영역과 비이온성 영역을 형성시

<sup>†</sup>대표저자

킨 후 물에 분산되므로 소수성사슬 사이에 결합된 이온성 영역을 함유하고 수소결합과 정전기적 인력이 존재하기 때문에 우수한 기계적 물성을 보여준다. 구조적으로는 수용성 2상구조 제조에 유용하다.<sup>3</sup>

본 연구에서는 점도의 조절이 쉬운 acetone process<sup>4</sup>를 이용하여 ionic center의 함량 및 quaternization을 변화시키면서 양이온성 폴리우레탄 합성을 하였다. 양이온성 폴리우레탄의 제조를 위한 ionic center의 도입 방법으로 아민을 포함하는 폴리올을 도입시킨 후에 RCOOH기를 가지는 quaternizer를 첨가한 후 에멀전화 하여 양이온성 폴리우레탄 에멀전을 얻었다. 여기에서 quaternization은 상분리와 hard 영역 접착성을 향상시키는 부수적인 인자이다.

본 연구의 목적은 우수한 접착강도를 보이면서도, 뛰어난 기능성과 응용성을 가지는 양이온성 폴리우레탄을 ionic center의 함량 및 quaternization에 따라서 합성하여 제조한 에멀전의 접착강도 및 필름의 물성을 검토하였다. 양이온성 폴리우레탄 합성에는 폴리올로서 폴리테트라에틸의 PTMG를 사용하였으며, 폴리이소시아네이트의 유형에 따른 물성을 보기 위하여 MDI와 TDI, 지환족으로는 IPDI를 사용하였다. Ionic center의 함량에 따른 접착강도 및 물성을 검토하기 위하여 입체장애, 치환기 및 벤젠고리에 의한 질소의 염기도 감소를 배제하였으며, 2차 수산기에 의한 결정도의 감소에 따른 물성저하를 막기 위하여 n-MDEA를 사용하여 쇠연장을 하였다. 그리고 quaternizer로 GA를 사용하여 quaternization에 따른 접착강도 및 필름의 물성에 미치는 영향을 검토하였다.

## II. 실험

### 1. 재 료

PTMG는 수평균 분자량이 2,000인 Aldrich 제품을 감압건조하여 사용하였다. 다이이소시아네이트인 MDI와 TDI는 Junsei 제품을 calcium hydride에서 24시간 환류시킨 다음 감압 증류하여 사용하였으며,

IPDI는 Sigma 제품을 사용하였다. Ionic center의 도입을 위한 쇠연장제로는 Aldrich사의 n-MDEA를 10mmHg로 감압건조하여 사용하였다. Quaternizer로는 GA를 4Å molecular sieve에 건조시켜서 사용하였으며 촉매로는 stannous 2-ethylhexanoate, 용제로는 methyl ethyl ketone(MEK)를 사용하였다. 그리고 1차 증류수를 사용하여 에멀전화를 하였다.

### 2. 실험방법

양이온성 폴리우레탄의 제조는 다음의 배합에 따라서 제조하였다.

Dropping funnel, mechanical stirrer, condenser, thermometer, drying tube 및 질소주입기를 부착한 500ml 4구 플라스크에 Table 1 배합표에 따라서 폴리올과 폴리이소시아네이트를 주입하고, 촉매를 0.3wt% 첨가한후 반응장치 내부를 건조 질소가스로 치환하고 계내의 온도를 70~75℃로 유지하였다.

Table 1. Design for Synthesis of Cationomer Emulsions

Material Sample code	(Unit : molar ratio)					
	PTMG <sup>a</sup>	MDI	IPDI	TDI	MDEA	GA(DQ <sup>b</sup> ) (%)
PA- 1	1	2			1	100
PA- 2	1		2		1	100
PA- 3	1			2	1	100
PA- 4	1	2.5			1.5	100
PA- 5	1	3			2	100
PA- 6	1	4			3	100
PA- 7	1	3			2	5
PA- 8	1	3			2	10
PA- 9	1	3			2	20
PA-10	1	3			2	40
PA-11	1	3			2	60
PA-12	1	3			2	80

\* Theoretical solid content ; 37.5%.

Catalyst ; stannous octoate 0.3 wt%.

<sup>a</sup>Mn=2,000

<sup>b</sup>DN=degree of neutralization calculated from the content of -COOH in PU anionomers.

폴리이소시아네이트는 MEK에 녹여서 dropping funnel을 사용하여 교반중인 반응장치에 주입한다. Dropping 시간은 30~60분으로 하고 60~90분 동안 반응시켜서 이소시아네이트 말단의 prepolymer를 합성하였다. 위에서 합성한 prepolymer를 동일한 온도 조건에서 MDEA에 가한다. 설펜장시의 반응시간은 90~120분 이상으로 하였다. 사슬 내에 염을 만들기 위해서 온도를 유지하여 MEK로 희석시킨 GA를 dropping funnel을 사용하여 주입하고 반응시간은 60분으로 하였다. 반응이 완료된 후의 생성물은 고속교반기로 교반하면서 서서히 물을 가하여 에멀전화 하였다. Solid content는 37.5%가 되도록 하였다.

### 3. 측정방법

중합체의 구조분석을 위하여 FT-IR spectrometer를 이용하여 IR spectrum을 얻었다. 유화안정성은 제조한 에멀전을 30일간 실온에서 방치시킨 후 육안으로 확인하였다. 유리전이온도를 측정하기 위하여 Dupont사의 Model 910 differential scanning calorimeter를 사용하여 승온속도 10°C/min, 시료량은 5~10mg을 취하여 관찰하였으며, 에멀전의 점도 측정을 위하여 TOKYO KEIKI(주)의 viscometer (model BH)를 사용하여 20rpm의 속도로 측정하였으며 에멀전의 온도는 27±2°C로 유지하였다. 또한 접착시험은 KS M 3734에 준하고, 시험실의 온도는 25±2°C, 습도는 65±20%로 하였으며 피착체의 재료로는 알루미늄판을 이용하여 KS M 3718에 따라 전처리하여 사용하였다. 시험기는 만능인장 시험기를 사용하여, cross head speed를 10mm/min로 하여 시험편이 파괴될 때의 최대하중을 측정하였다.

인장강도 및 신장률 측정을 위한 필름은 petri-dish에 casting하여 상온에서 24시간 건조시킨 후 50°C의 감압 건조기에서 24시간 건조하여 제조하였으며, ASTM D412와 ASTM D882에 준하여 측정하였다. 시험기는 독일 Zwick사의 만능인장 시험기를 사용하였다. 시험편의 규격은 이령형으로 두께 0.3~0.5mm,

폭 5mm, 길이 20mm로 하였고, cross-head speed는 20mm/min로 하여 시험하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 1. 적외선 흡수 분광 분석

중합체의 합성 및 구조분석을 위하여 MEK에 용해한 폴리우레탄 필름을 KBr disk에 도포한 후에 용제를 건조시키고 IR spectrometer를 이용하여 양이온성 폴리우레탄의 피크를 확인하였다. Fig. 1은 ionic center의 함량에 따른 IR spectrum을 Fig. 2는 quaternization에 따른 IR spectrum 피크를 나타내고 있다.

N-H 진동피크 3,300cm<sup>-1</sup>, C=O 진동피크 1,700cm<sup>-1</sup>, C-N-H 진동피크가 1,530cm<sup>-1</sup> 그리고 1,280cm<sup>-1</sup>부근의 N-C-O 진동피크 및 PTMG의 주사슬에 의한 C-O-C 진동피크 1,114cm<sup>-1</sup>에서 각각 나타나는

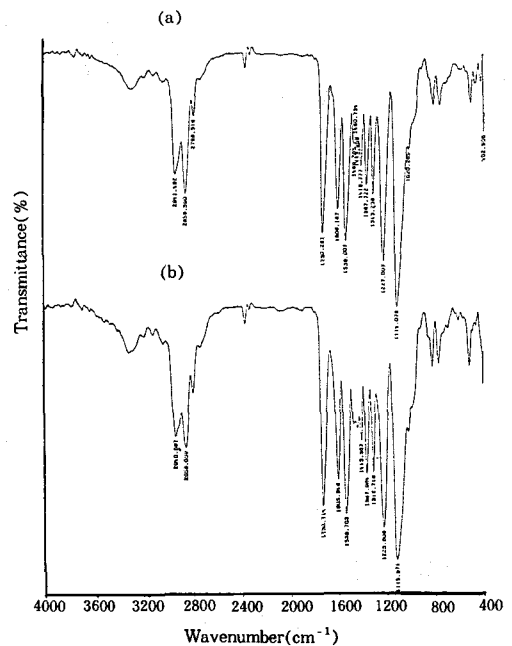


Fig. 1. FT-IR spectra of PU cationomer emulsion based on molar ratio of ionic center[(a)=1, (b)=3].

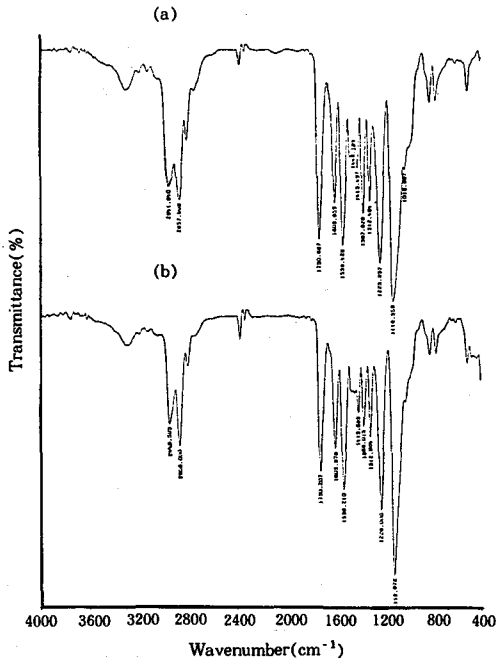


Fig. 2. FT-IR spectra of PU cationomer emulsion based on DQ[(a)=100%, (b)=80%].

것으로 보아 PTMG가 함유된 폴리우레탄이 얻어졌음을 확인할 수 있었다. 또한 2,270cm<sup>-1</sup>에서 나타나는 강한 이소시아네이트의 신축진동에 의한 흡수대가 사라지는 것으로 보아 우레탄반응이 거의 진행되었음을 확인할 수 있었다.

특히, 폴리우레탄 내에서 N-H는 양성자 주계로 작용하고, 카르보닐기는 수소결합을 형성할 수 있으며,<sup>5</sup> 그 진동피크는 3,300cm<sup>-1</sup>에서 나타난다. 또한 수소결합을 형성하지 않은 자유아민의 경우에는 3,400cm<sup>-1</sup>에서 진동피크가 나타나는데,<sup>6</sup> 본 연구에서 합성한 양이온성 폴리우레탄의 경우 3,300cm<sup>-1</sup>에서 N-H 진동피크가 관찰되는 것으로 보아 거의 완전하게 수소결합이 형성되어 있음을 알 수 있었다.

2. 유화안정성

에멀전을 합성하고 실온에서 30일간 방치한 후 육안으로 유화안정성을 검토한 결과는 Table 2와 같다.

MDI와 IPDI에서는 안정한 유화안정성을 보였다.

Table 2. Stability of PU Emulsion after 30days

Sample code	<sup>a</sup> SE	Sample code	SE
PA-1	⊙	PA- 7	×
PA-2	⊙	PA- 8	×
PA-3	×	PA- 9	×
PA-4	⊙	PA-10	Ⓢ
PA-5	⊙	PA-11	○
PA-6	Ⓢ	PA-12	○

\* ⊙ ; Excellent, ○ ; Good, × ; Bad.  
 Ⓢ ; Phase separation of PU emulsion.  
 Ⓣ ; Gelation of PU emulsion.  
<sup>a</sup>SE ; State of emulsion after 30days.

Table 3. Glass Transition Temperature(T<sub>g</sub>) of PU Emulsion based on Molar Ratio of Ionic Center and DQ

Molar ratio	T <sub>g</sub> (°C)	DQ(%)	T <sub>g</sub> (°C)
1	-65.80	40	-67.01
1.5	-61.35	60	-64.96
2	-61.29	80	-63.81
3	-59.57	100	-61.91

\* Synthesized with MDI as diisocyanate and PTMG as diol.

Ionic center의 함량이 증가함에 따라 겔화와 불안정한 유화상을 보였으며, quaternization의 감소에 따라 현저한 유화안정성의 감소를 보였다.

3. DSC에 의한 중합체의 열분석

PTMG와 MDI를 사용하여 합성한 양이온성 폴리우레탄의 열적특성 결과는 Table 3과 Fig. 3 및 Fig. 4에 나타내었다. MDEA의 함량 변화에 따른 정전기적 인력으로 생기는 이온성 가교밀도 때문에 비례적으로 유리전이온도가 증가하였다. 또한 NCO/OH의 비가 증가할 수록 증가된 hard domain도 유리전이온도 증가의 원인이 된다. 그리고 quaternization에 따른 유리전이온도의 변화는 DQ의 증가에 따라 증가한 이온성 가교밀도에 비례하여 증가함을 보였다. 또한 고분자사슬에 있는 bound ion과 반대 ion사이에 존재하는 정전기적 인력의 증가는 유리전이온도의 증가에 기여하는 것으로 보인다. 특히 DQ에 따라 유리전이온

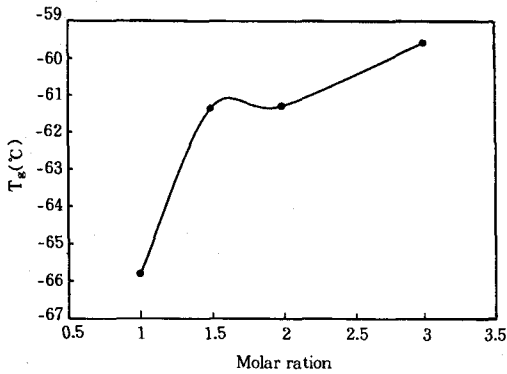


Fig. 3. Effect of molar ratio of ionic center on T<sub>g</sub> of PU cationomer.

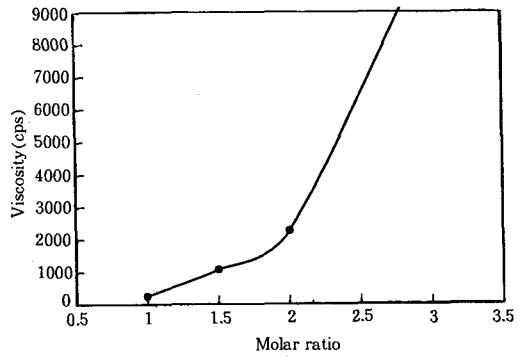


Fig. 5. Effect of molar ratio of ionic center on viscosity of PU cationomer.

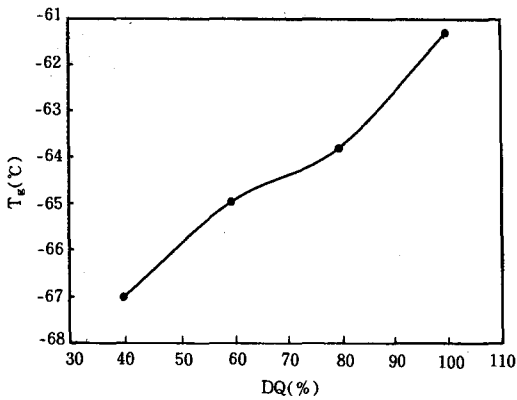


Fig. 4. Effect of DQ on T<sub>g</sub> of PU cationomer.

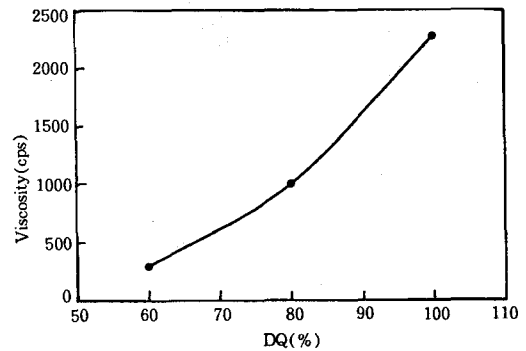


Fig. 6. Effect of DQ on viscosity of PU cationomer.

Table 4. Viscosity of PU Emulsion based on Molar Ratio of Ionic Center and DQ

Molar ratio	Viscosity (cps)	DQ (%)	Viscosity (cps)
1	255	40	-
1.5	1,075	60	298
2	2,275	80	1,000
3	-	100	2,275

\* As described in Table 3.

도에 큰 변화를 보였다.

#### 4. 점도측정

Ionic center의 함량 및 quaternization에 따른 점도의 변화를 Table 4에 나타내었다. 결과적으로 ionic center의 함량이 증가할 수록 강화된 수소결합

과 정전기적 인력에 의해서 점도가 상승함을 나타내었다. 폴리우레탄 에멀전의 점도는 온도, 교반 등의 요인에 의해서 좌우되기도 하지만, 점도상승의 가장 큰 요인은 폴리우레탄의 친수성에 의해서 지배되어진다. 설펜장제인 MDEA의 함량 증가에 따른 점도의 증가를 Fig. 5, 그리고 quaternization에 따른 점도의 변화는 Fig. 6에 나타내었다. 폴리우레탄 분산상은 salt group들에 의한 전기이중층이 형성되므로 안정화가 이루어지며,<sup>7</sup> DQ는 폴리우레탄의 분산상 내의 정전기적 인력에 영향을 미치므로 DQ에 따라 점도의 변화를 초래한다.

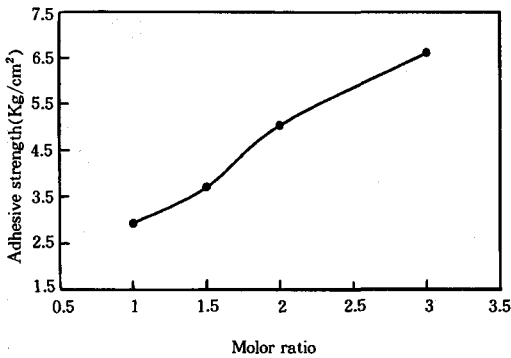
#### 5. 접착시험

IPDI와 TDI를 이용한 양이온성 폴리우레탄의 에

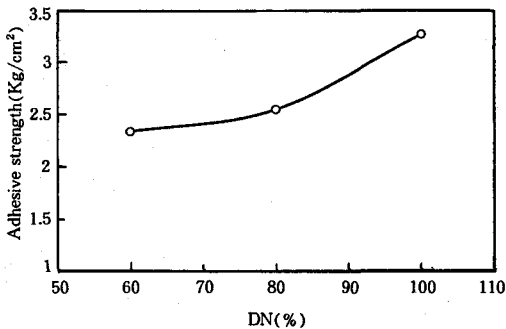
**Table 5.** Adhesive Strength of PU Emulsion based on Molar Ratio of Ionic Center and DQ

Molar ratio	Adhesive strength (Kg/cm <sup>2</sup> )	DQ (%)	Adhesive strength (Kg/cm <sup>2</sup> )
1	2.929	40	-
1.5	3.705	60	1.413
2	5.047	80	1.566
3	6.621	100	5.046

\* As described in Table 3.



**Fig. 7.** Effect of molar ratio of ionic center on adhesive strength of PU cationomer.



**Fig. 8.** Effect of DQ on adhesive strength of PU cationomer.

멀전화 과정에서 IPDI의 경우 반응성이 낮고 비결정성으로 인하여 에멀전화가 용이하였다. TDI의 경우 반응성이 크고 결정성을 가지고 있으나 역시 물성의 향상 및 에멀전화가 형성되지 않았다. Table 5와 Fig. 7, 8에 ionic center의 함량과 DQ에 따른 접착 강도를 나타내고 있다. Ionic center의 함량이 증가하므로 quaternization 후에 반대 전하 그룹도 증가되어서 정전기적 인력이 향상되며, 정전기적 인력은 hard segment와 soft segment사이의 혼화성을 개선시킨다. 그리고 증가된 hard segment에 따라 수소결합을 증가시키며, 결국 이온성 폴리우레탄과 피착체 사이의 계면접착이 정전기적 인력과 수소결합 때문에 접착강도가 증가한다. DQ의 변화는 이온성 폴리우레탄 내에서 정전기적 인력 및 이온성 가교밀도를 초래하는 중요한 인자이므로 DQ의 감소에 따라 비례적으로 접착강도가 감소함을 보였다.

### 6. 인장시험

합성된 양이온성 폴리우레탄 casting film들의 인장강도와 신장률을 Table 6과 Fig. 9, 10, 11 및 12에서 나타내었으며, ionic center의 함량 증가에 따른 수소결합과 정전기적 인력에 의한 사슬간의 인력이 증가하였다. 그리고 전형적으로 폴리우레탄에서 폴리올은 soft domain을 형성하고 이소시아네이트와 우레탄결합은 Hard domain을 형성한다.<sup>8,9</sup> 즉 Hard domain 함량의 증가는 상대적으로 soft domain을 줄이고 우레탄 결합수를 증가시키므로 인장강도는 증가한다. Hard domain의 증가에 따른 감소된 신장률은

**Table 6.** Tensile Strength and Elongation of PU Emulsion based on Molar Ratio of Ionic Center and DQ

Molar ratio	Tensile strength (Kg/cm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	DQ (%)	Tensile strength (Kg/cm <sup>2</sup> )	Elongation (%)
1	6.85	1,390	40	1.50	1,320
1.5	7.00	1,340	60	4.25	1,300
2	22.11	1,090	80	18.20	1,200
3	37.16	980	100	31.90	1,090

\* As described in Table 3.

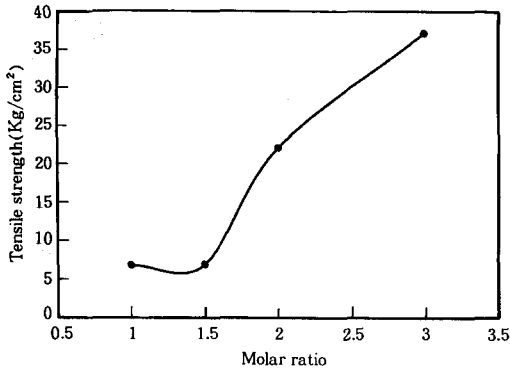


Fig. 9. Effect of molar ratio of ionic center on tensile strength.

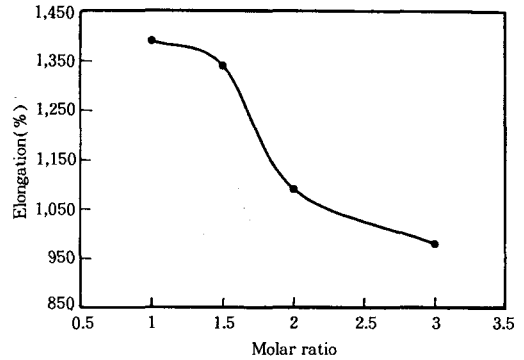


Fig. 10. Effect of molar ratio of ionic center on elongation.

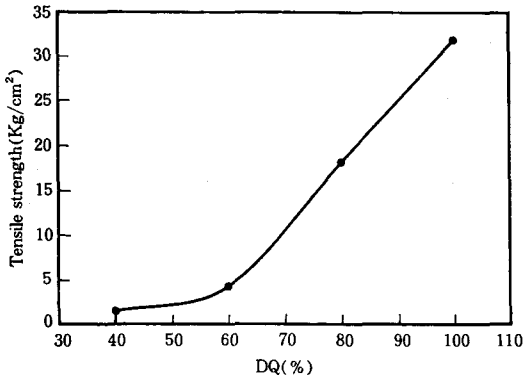


Fig. 11. Effect of DQ on tensile strength.

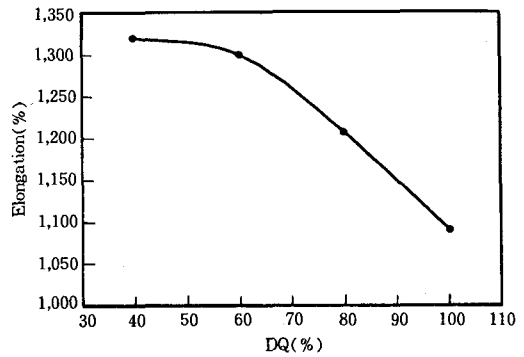


Fig. 12. Effect of DQ on elongation.

soft domain 감소에 따라 증가된 강성을 때문이다. 그리고 DQ의 변화는 정전기적인 인력에 영향을 미치므로 인장강도의 변화를 가져온다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 acetone process를 이용하여 쇠연장제로 ionic center를 도입하고, quaternization과 에멀전화를 통하여 양이온성 폴리우레탄 에멀전을 제조하였다. 그리고 구조분석, 유화안정성, 점도, 유리전이 온도, 접착강도, 인장강도 및 신장률을 비교 검토하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 양이온성 폴리우레탄 에멀전합성시 NCO/OH 비가 2일경우 IPDI와 TDI는 에멀전화가 어렵거나 겔화

현상을 보였으며, MDI의 경우에는 안정적인 에멀전을 형성하였다.

2. Ionic center의 함량 및 DQ에 따른 점도 및 유화안정성은 ionic center 함량 및 DQ의 증가시 강화된 수소결합과 정전기적 인력으로 인하여 점도가 증가하였다. Ionic center가 3몰 이상일 경우와 DQ가 60% 이하일 경우는 겔화나 불안정한 유화안정성을 보였다.

3. 중화 후에 반대전하의 증가에 의한 정전기적 인력의 증가 때문에 접착강도 또한 증가하였다. 그리고 DQ의 감소에 따라 급격한 접착강도의 감소를 보였다.

4. Ionic center의 함량이 증가하므로 수소결합과 정전기적 인력으로 인하여 사슬간의 인력이 증가하여 인장강도의 증가를 보였다. 반면 hard segment함량의 증가로 신장률은 감소하는 경향을 나타내었다.

## 참 고 문 헌

1. James W. Rosthauser and Klaus Nachtkamp, *Polyurethane Technology*, 121(1989).
2. D. Dieterich, *Progress Inorganic Coating*, Elsevier sequoia S. A., Lausanne. 9, 281 (1981).
3. C. Z. Yang, T. G. Grasel, J. L. Bell, R. A. Register, S. L. Cooper, *J. Polym. Sci., part B. Polym. Phys.*, **29**, 581(1991).
4. K. C. Frisch and Klempner. Eds., "Advances in Urethane Science & Technology," 10, 121 (1987).
5. R. Bonar t, L. Morbitzer, G. Hentze, *J. Macromol, Sci. Phys.*, **B 3**, 337(1969).
6. K. S. Kirk, G. Wu, L. Cooper, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **22**, 1677(1984).
7. E. J. W. Vervev and J. Th. G. Overbeek, "Theory of Stability of Hydrophobic Colloids", Elsevier publishing Co., Amsterdam(1952).
8. B. K. Kim, Y. M. Lee, *Pure Appl. Chem.*, **A29** (12), 1207(1992).
9. C. Hepburn, *Polyurethane Elastomers*, Elsevier, New York (1992).