

폴리우레탄 기능재료

이 종 철 · 김 중 희 · 김 병 규 · 정 한 모

1. 서 론

폴리우레탄 (이하 PU)은 polyol을 주성분으로 하는 연질 세그먼트와 diisocyanate와 저분자량의 diol 또는 diamine 계의 사슬연장제 (chain extender)의 반응으로 생성되는 경질 세그먼트 (urethane group, urea group)로 이루어진 segment형 고분자이다. PU의 물성은 원료의 종류와 합성 방법에 따라 고무상 물질에서부터 fiber, 항공기 구조 재료에 이르기까지 다양하게 변화시킬 수 있다.^{1,2}

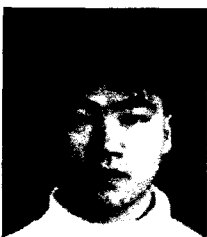
또한 이러한 물성 변화는 PU의 구조 설계에 따라 거의 연속적이며, 다양한 방법으로 제어가 가능하며 구체적인 구조변수로는 원료의 종류, 분자량, 함량, 상 혼합 정도, 가교 등을 들 수 있다. 이러한 이유로 PU는 여러가지 고분자 재료 중에서 가장 폭 넓게 사용되는 공업재료로 2000년도 기준으로 연간 약 9백만톤이 사용되고 있으며 최근 10년간 연평균 6%의 신장세를 보이고 있다.^{3,4} 그림 1은 PU의 stress-strain 거동으로서 PU는 구조제어에 따라 elastomer에서 ENPLA에 준하는 물성을



이종철
 1993 부산대학교 고분자공학과 (학사)
 1995 부산대학교 고분자공학과 (석사)
 1998 한화그룹 종합연구소
 2000~ 부산대학교 고분자공학과
 현재 박사과정



김병규
 1973 부산대학교 고분자공학과 (학사)
 1981 Ohio 대학교 화공과 (석사)
 1984 Virginia Polytechnic Inst. & State Univ. 재료공학과 (박사)
 1978~ 울산대학교 화공과 부교수
 1988~ 부산대학교 고분자공학과 교수
 현재



김중희
 2001 부산대학교 고분자공학회 (학사)
 2001~ 부산대학교 고분자공학과
 현재 석사과정



정한모
 1975 서울대학교 응용화학과 (학사)
 1978 서울대학교 공업화학과 (석사)
 1987 서울대학교 공업화학과 (박사)
 1978~ 제일제당 주식회사
 1980~ 울산대학교 화학과 교수
 현재

Functional Polyurethanes

부산대학교 고분자공학과 (Jong Cheol Lee, Jong Hee Kim, and Byung Kyu Kim, Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea)

울산대학교 화학과 (Han Mo Jeong, Department of Chemistry, University of Ulsan, Ulsan 680-749,

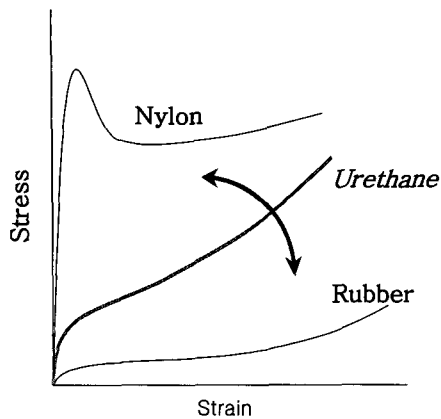


그림 1. PU의 stress-strain 거동.

나타냄을 보여주고 있다.

다른 소재와 마찬가지로 PU도 환경친화형으로의 전환이 요구되고 있으며, 최근에 와서는 범용수지로서의 응용한계성을 극복하기 위해 종래의 대량생산과 저가형을 지양하고 고기능, 고성능화를 통한 고부가가치 구현을 목표로 하고 있다. 본 고에서는 대표적인 기능성 PU로서 수성 PU, 특수 기능- 온도 감지, 습기 경화, 투습 방수 기능, 수화 겔 기능 등을 가지는 PU에 대해 소개하고자 한다.

2. 수성 PU

PU는 원료의 소수성에 기인하여 전통적으로 용액 중합법에 의해 제조되어 왔다. 그러나, 유기 용매를 사용하여 제조된 PU는 제조 및 적용과정에서 유해한 용매의 방출로 인한 대기, 수질오염 등 환경적인 문제가 발생하게 된다. 1980년대부터 환경오염에 대한 인식 및 규제가 대두되면서부터 점차 수성으로 전환되고 있다.⁵ 이러한 추세는 인류의 환경보존에 대한 요구와 더불어 정부규제의 강화로 end user가 친환경 소재 적용을 지속적으로 요구하고 있는 실정이므로 국가정책에 따라서 완급의 차이는 있으나 점차 가속화될 전망이다.³

흔히 수분산은 외부유화제를 사용하는 경우고, 수성은 외부유화제의 사용없이 내부유화제만으로 분산시키는 경우를 말하나 본고에서는 이들을 구분하지 않겠다. 수성 PU는 1970년대 초에 처음으로 상업화된 이래, 일부 기술 선진국만이 고급 기술을 보유하고 있다. 국내에서는 1980년대 후반부터 학

계에서 이에 대한 기초연구와 고기능성화에 대한 연구를 수행 중이며,⁶⁻⁹ 일부 업체에서 상업화하고 있다.

수성 PU는 친수성의 도입방법에 따라 이온형(음이온형, 양이온성, 양쪽 이온성), 비이온형 또는 이온/비이온형 복합형태로 제조될 수 있으며, 다양한 process로 제조가 가능하다.^{5,10} 그러나, 수성 PU는 제조 공정상 물과의 접촉이 필수적이므로 사용 원료의 제한이 있으며, PU 구조 내에 도입되는 친수기의 존재로 건조속도가 느리고 가수분해에 민감한 단점이 있다. 아래에서는 수성 PU의 이러한 본질적인 문제점을 보완하는 방법을 중심으로 수성 PU의 개질에 관해 서술하고자 한다.

2.1 수성 PU의 개질

대부분의 수성 PU는 구조 내에 ion기를 갖고 있는 ionomer형으로 제조되고 있다. 이때 사용되는 ionic group (혹은 비ion group)은 본질적인 친수성으로 인해 최종 제품이 유성에 비해 초기건조속도, 내수성, 내약품성 등이 미흡하며 물에 분산된 상태이므로 접착제로 사용시 tackiness 등이 부족하다.⁶⁻⁸ 이러한 내수성, 내약품성의 부족은 수성 PU 제조 시 가교밀도를 높임으로써 어느 정도 극복 가능하지만 가교 밀도의 증가로 인한 유리전이 온도(T_g)의 상승, 그리고 T_g 상승으로 인한 PU 입자의 합일 및 필름 형성 능의 저하가 수반되므로 근본적인 해결책은 아니라 할 수 있다.

이러한 수성 PU의 친수/소수성을 조절하는 또 한가지 방법으로는 소수성의 불포화 단량체를 수성 PU에 도입하는 것을 들 수 있다. 이는 일반적인 유화중합을 이용한 소수성 화합물을 수성 PU 주쇄에 graft시키는 방법으로 소수성 단량체와 라디칼 개시제를 유화된 상태의 수성 PU에 첨가시켜 라디칼 중합을 유도하거나, poly(propylene) glycol과 같이 3차 수소를 가지는 원료를 사용하여 수성 PU에 acrylate 등의 소수성 단량체를 graft시키는 방법이다. 하지만 이 방법은 사용하는 원료의 제한으로 인한 단점을 피할 수는 없다.

수성 PU에 소수성의 고분자를 도입하는 또 하나의 방법으로는 기존의 UV 경화형 PU acrylate의 개념을 도입한 것으로 친수기 또는 잠재적 친수기를 포함하는 NCO 말단의 prepolymer를 2-hydroxyethyl acrylate (HEA) 등을 사용하여 PU acrylate prepolymer를 제조한 후 필요에 따라 반대 이온기를 가지는 화합물로 중화시켜 수성 PU acrylate로 제조할 수

있다. 수성 PU acrylate 제조 시 사용되는 reactive diluent의 종류 및 양에 따라 다양한 물성의 변화를 도모할 수 있는 장점이 있다.^{11,12}

한편 이와 유사한 방법으로 친수기를 포함하는 PU acrylate prepolymer(HVTP, hydrophilic vinyl terminated prepolymer)를 유화한 후에 acrylic 단량체의 혼합물을 투입시키면서 수용성 라디칼 개시제로 acryl 단량체와 PU acrylate prepolymer를 유화 중합법에 의해 블록 공중합체를 제조하는 방법을 고려할 수 있다. 이러한 방법은 PU prepolymer의 양 말단에 소수성 고분자가 연결된 블록 공중합체의 형태가 된다. 수성 PU를 개질하기 위해 투입된 단량체는 수성 PU acrylate micelle내로 확산되어 중합되며, 적절한 방법으로 가교를 유도할 수 있다.^{13,14} 이러한 방법을 latex ABCP(AB crosslinked polymer)라 하며, 미 반응의 단량체와 단일중합체는 적절한 용매로 추출 제거된다.

수성 PU의 또 다른 개질 방법으로는 latex interpenetrating polymer network (LIPN)이 있다. LIPN에서는 먼저 HVTP의 vinyl 말단을 수용성 개시제를 이용하여 중합한 뒤, 제2의 단량체 및 가교제를 첨가하여 PU 존재하에서 중합한다. 이때 PU상의 가교, acrylate상의 가교 여부에 따라 full IPN, semi IPN 등이 얻어진다. LIPN에서 PU 상과 acrylate 상은 가교구조에 의해 상분리가 억제되고 있으나 ABCP는 일종의 블록 공중합체이다. 따라서 상혼합 정도는 ABCP가 LIPN에 비해 훨씬 치밀하다. 그러나 상혼합도가 물성과 일치하지는 않으며 LIPN이 ABCP에 비해 우수한 기계적 물성을 보이는 경우도 흔히 있다.

일반적으로 고분자간의 혼합은 혼합에 대한 엔트로피가 낮아 상용성을 기대할 수 없고, 조성간에 상분리가 일어나 불균일계를 형성한다.¹⁵ 조성고분자간 그물구조의 얽힘으로 구성된 IPN은 보통의 블렌드에 비해 상분리가 크게 억제되고 상호침투의 증가로 기계적 강도를 높일 수 있으며 구성고분자간의 상용성, 가교밀도, 합성온도와 압력 등의 상분리 조절인자의 변화에 따라 상분리 정도를 조절하여 모폴로지를 조절할 수 있다.¹⁵⁻²⁰ 또한 수성 PU에서의 IPN은 latex 상태에서 이루어지므로 대부분의 경우 core-shell 혹은 inverted core-shell 구조가 얻어지며, 단량체의 친수성 차이와 조성비, 각 고분자의 분자량, interfacial tension 등의 조건

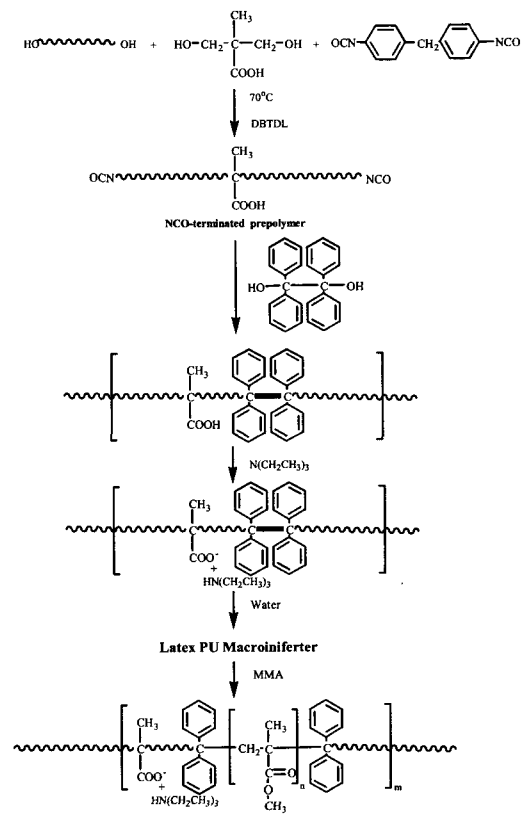


그림 2. Macroiniferter를 이용한 PUMI/PMMA 블록 공중합체.

에 따라 다양한 모폴로지가 얻어진다.²¹ 최종 물성 또한 도입되는 단량체들에 따라서 다양한 형태를 나타내기 때문에 여러 분야에서 응용되고 있다.

Iniferter란 initiator, propagation 및 chain transfer의 기능을 모두 갖는 화합물로 living 기구에 의해 중합을 진행시킨다. 그림 2에는 NCO말단 PU prepolymer를 iniferter인 TPED(1,1,2,2-tetraphenylethane-1,2-diol)로 사슬연장시키고, 이를 수분산시킨 후 MMA를 첨가하면 MMA가 TPED site에서 블록공중합되는 과정을 예시하고 있다.^{22,23}

2.2 수성 PU의 기계적 물성 보완

수성 PU는 다양한 제조 방법으로 제조될 수 있으나, 제조 공정의 효율성 등의 이유로 주로 prepolymer mixing process가 선호되고 있다. 그러나, 이러한 효율성에도 불구하고 prepolymer mixing process에 의한 수성 PU 제조 중 유화단계에서 free NCO와 물과의 반응으로 인하여 정량적인 반응이 어려운 단점이 있다. 따라서 대부분의 수성 PU는 지방족 계열의 4,4'-diphenyl methane diisocyanate

(MDI), toluene diisocyanate (TDI) 보다는 몰과의 반응성이 느린 지방족 또는 지환족 계열의 isophorone diisocyanate (IPDI), 1,6-hexamethylene diisocyanate (HDI)를 사용하고 있다.⁵ 그러나 IPDI, HDI는 화학 구조상 지방족 계열의 diisocyanate 보다는 기계적 물성이 낮은 단점이 있다.

수성 PU의 기계적 물성을 보완하기 위해서는 NCO 말단 PU prepolymer에 blocking agent를 이용하여 몰과의 부반응을 최소화시키는 방법도 있으나, 이 경우 PU prepolymer를 물에 분산시킨 후, 최종 적용 과정에서 필수적으로 capped prepolymer의 deblocking 과정이 필요하게 되며, deblocking을 위해서는 고온처리가 필요하므로 적절한 용도개발이 어려운 실정이다.

이러한 수성 PU에서의 원료의 제한성 및 제반 물성 보완을 위한 다양한 종류의 연구 결과가 발표되었다. 예로서 MDI base의 PU prepolymer와 반응할 수 있는 hydroxy group과 유화 후 사슬연장 반응에 참여할 수 있는 epoxy group을 가지는 glycidol을 이용하여 prepolymer mixing process에 의해 수성 PU를 제조할 수 있다. Epoxy 말단 PU prepolymer는 ABCP형 수성 PU와 마찬가지로 유화 과정에서 물에 의한 부반응을 배제하며, 적절한 사슬연장제 선택으로 라디칼 중합에서와 같은 긴 중합시간을 요하지 않고, 비교적 짧은 시간에 원하는 충분한 분자량과 가교 밀도 등을 제어할 수 있다.

3. Clay를 이용하여 나노복합화한 수분산 PU

최근 환경문제에 대한 인식이 보편화됨에 따라 산업계 전반에서도 환경 친화적인 물질에 대한 관심이 한층 고조되어 있으며 이에 상응하는 연구 개발도 지속적으로 이루어지고 있다. 따라서 PU도 대기오염과 작업장 환경에 심각하게 문제시 되어오던 휘발성 유기용제를 사용하지 않고, 물을 분산매로 한 수분산성 PU이 연구개발되어 제품화되고 있는 실정이다. 그러나 지금까지의 수분산 PU은 기능성과 원가측면에서 볼 때 물을 분산매로 한다는 한계성과 복잡한 제조 과정을 거쳐야 하는 번거로움 때문에 용제형에 비해 큰 이점은 없지만 세계 각국의 환경보존 분위기와 이에 따른 규제 확산으로 그 수요가 현저하게 늘어가는 추세이다.

이에 수분산 PU의 고기능화를 위해서, 최근 가장 주목받고 있는 기술 중에 하나인 나노 복합화 기술을 도입하여 그의 물성향상을 도모하고 있다.²⁴ 이 clay를 이용한 나노 복합화 기술은 입자 크기가 매우 작아서 기존에 사용한 다른 충전제에 비하여 비표면적이 훨씬 크고, clay의 독특한 판상 모폴로지 특성으로 인하여 적은 양으로도 기계적 물성 (인장강도, 탄성률, 내마모성 등), 열적 물성 (열변형온도, 내열안정성, 난연성 등) 및 gas barrier 특성 등의 향상에 기여할 수 있으며,²⁵ 무엇보다도 clay의 분산이 제대로 이루어지게 되면 그 사이즈가 빛의 가시광선 영역의 파장 (400-800 nm)에 비해 절반 수준이하 크기의 입자가 대부분을 차지 하기 때문에 투명도에 큰 손상 없이 물성 보강이 가능하다.

또 최근 PU와 clay를 이용하여 나노 복합화한 논문이 발표되고 있으며,²⁶⁻²⁸ polystyrene과 SAN 등 emulsion상에서 나노 복합재료가 합성된 논문도 발표되고 있다.²⁹⁻³¹ 이들은 모두 성공적으로 나노 복합체를 형성하였고 물성의 향상에도 상당한 효과가 있는 것으로 나타났다. 이를 토대로 emulsion상인 수분산 PU의 나노 복합화가 시도되고 있다.

주로 사용되는 clay는 montmorillonitrile에 유기 화제가 clay의 층간에 처리되어 있는 형태로 소수성이 강한 것을 사용한다. 이를 분산시키기 위해서 먼저 폴리올과 약간의 clay를 강하게 mixing하여 폴리올이 clay의 층간에 들어 갈수 있도록 유도하고 그 후 diisocyanate와 DMPA(dimethylol propionic acid)와의 반응을 통하여 prepolymer를 합성한 뒤 다시 clay를 첨가하여 강하게 교반하여 복합화한다. 다음으로 TEA(triethyl amine)를 이용하여 중화한 후 물을 천천히 넣으면서 PU와 clay를 물에 분산된 입자상으로 제조한다.

분산상태는 XRD측정으로 확인하며, clay단독 일 때(그림 3(a))에는 clay의 고유 특성인 판상 구조로 인하여 4도 부근에서 피크가 나타나나 PU와 clay가 복합화 된 경우(그림 3 (b))에는 clay판상의 박리가 일어나 피크가 나타나지 않음으로 분산 상태를 확인할 수 있다. 소수성인 clay는 PU와의 복합화 후 물이 첨가되어 입자화될 때 친수부는 입자의 표면에 존재하고 소수부는 입자의 내부로 가는 원리에 의해 clay가 입자내부로 swell되며, clay가 첨가 되지 않은 경우의 평균 입자 사이즈는

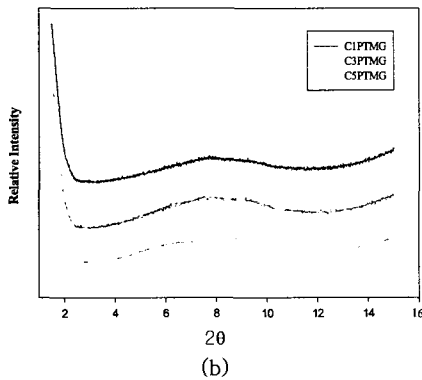
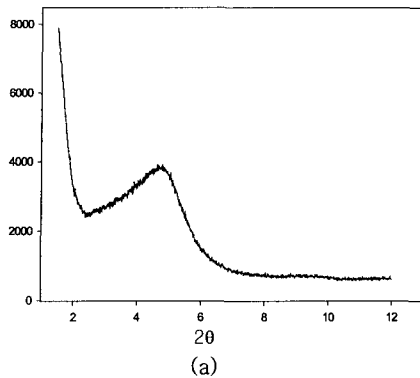


그림 3. 순수 clay(a) 및 나노 복합화 PU/clay(b)의 XRD 패턴.

40 nm 정도인데 clay의 함량이 증가함에 따라 130 nm 근방까지 증가한다. 열분해되기 시작하는 온도도 clay의 함량이 증가함에 따라 증가한다. 이는 열에 강한 무기 물질인 clay가 PU 안으로 잘 분산되어 그 효과를 발휘하는 것으로 보이며, DMTA분석에서도 저온부에서는 거의 유사한 탄성율을 가지지만 고온부로 갈수록 나노 복합화한 재료의 특성으로 상당한 탄성율의 상승효과를 나타낸다. UV-Visible을 이용하여 R(red), G(green), B(blue) 파장대의 투과도를 측정하면(그림 4), clay의 함량이 증가함에 따라 전체적으로 투과도는 약간씩 떨어지나, 아주 조금 들어간 경우에는 오히려 투과도가 증가한 모습을 보인다. 전체적인 면에서 살펴볼 때 clay는 분산이 양호하고, 소수성인 clay는 입자안으로 swell되며, clay의 함량이 증가함에 따라 투명성은 크게 손상시키지 않으면서 열적 기계적 물성은 향상된다. 이를 수분산 PU이 사용되고 있는 산업전반에 응용한다면 수분산 PU 수지의 고기능화의 한 계기가 될 것이다.

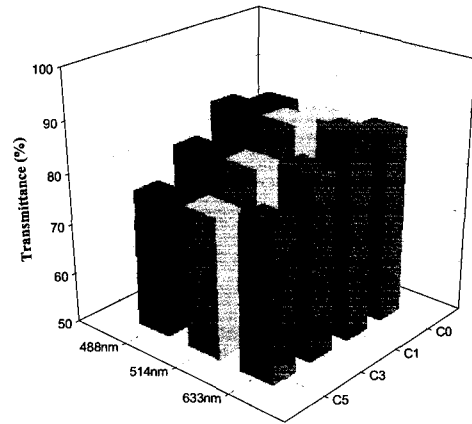


그림 4. 나노복합화 PU/clay의 투명도.

4. Silylated PU

유기 관능성 silane은 NCO 말단 PU prepolymer의 capping agent로 오래 전부터 사용되어 왔으며, silane 경화형 접착제 혹은 sealant는 isocyanate group을 이용하는 경화 system을 대체하고 있다. 적절한 silane의 선택으로 silane으로 capping된 silylated PU는 silane의 고유 특성과 아울러 PU의 특성을 가지고 있으며, 특히 alkoxy형 silane의 경우, 상온의 습기로서 가수분해가 일어나 안정한 siloxane (Si-O-Si) 구조로 3차원 network 구조를 얻을 수 있는 장점이 있다.³² Silylated PU가 가지는 장점으로 인해 hybrid 고분자계에 대한 연구가 진행되었으며 산업적인 측면에서 많은 응용 범위를 가지고 있다. 이는 기본적으로 silylated PU의 대부분 성분을 차지하는 PU의 구조 제어보다 고분자에 비해 비교적 쉬우며, 원료의 선택뿐만 아니라 제조 공정상의 많은 변수가 적용될 수 있는 tailor-made형으로 제조가 가능하기 때문이다.

Silane의 유기 관능기가 NCO 말단 PU prepolymer와의 반응을 결정하는 인자이지만, silane에 붙어있는 alkoxy group은 silylated PU의 가수분해에 의한 가속도, 기계적인 물성에 지대한 영향을 미친다. 예로서 dialkoxy silane형 화합물은 trialkoxy type 보다 가속도가 느리고 modulus가 낮은 유연한 물성을 가지고 있다.³³ Silylated PU는 구조 제어면에서의 유연성과 응용성을 겸비하여 향상된 UV 폭로 안정성, 내후성, 뛰어난 기

재 접착력 등으로 인해 산업적인 응용이 확대되고 있다. Hybrid형 silylated PU의 우수한 wet 접착 특성을 기초로 일반 건축 분야 외에도 poly(vinyl chloride) (PVC), acrylonitrile butadiene styrene (ABS) 등 다양한 plastic 기재와의 접착 분야에서도 응용되고 있다.³⁴ 이러한 접착 특성을 가지는 silylated PU형 sealant는 3차원 network 구조, siloxane 결합 (Si-O-Si)으로 내약품성, 내가수 분해성, 내구성 등의 특성이 우수하여 자동차용 연료 tank 등 극도의 내화학성이 요구되는 분야에서도 사용이 가능하다.³⁵ 또한 silylated PU는 내수성, 내열성 증진의 목적으로 일부 업체에서 수분산 PU에의 접목이 시도되고 있다.

5. 수경화형 폴리우레탄(Watercurable PU)

5.1 정형 외과용 고정재

수경화형 PU 수지는 미반응 NCO가 수분과 반응하면 경화가 일어나는 현상을 이용하며, 그 속도가 빠를 뿐만 아니라 주위에서 쉽게 접할 수 있는 공기중의 수분이나 물에 의해 경화되므로 신속성과 편리성으로 인하여 접착제나 폐수처리용 비드 그리고 정형 외과용 고정재 등에 널리 이용되고 있다. 이 절에서는 수경화성 PU로 정형 외과용 고정재를 제작하는 경우를 설명하고자 한다.

정형 외과용 고정재는 **그림 5** (a)에서 보는 것과 같이 전체 의족을 형성하고 있는 부분 중 의족과 절단된 다리를 이어주는 소켓부분을 말한다. 종래에는 이 부분을 석고를 이용하여 제작하였는데 중량과 제작시간, 착용감 등의 개선의 여지가 산재해 있어서 이를 극복하기 위하여 탄소섬유가 보강된 수경화성 PU 수지가 도입되었다. 수경화성 PU 수지는 경화시간이 짧기 때문에 단시간에 취형을 제작할 수 있을 뿐만 아니라 **그림 5** (b)에서 보는 것과 같이 환자의 환부에 직접 형을 뜰 수 있기 때문에 착용감이 우수한 고정재를 만드는 것이 가능하다.

수경화성 PU 수지는 미반응 NCO와 수분이 경화반응을 일으키게 되는데 **그림 6**에 나타난 것과 같이 경화제를 사용하지 않으면 CO₂가 발생하여 물성의 저하를 초래하기 때문에 사용하는 용도에 따라서는 경화제 (**그림 6**)를 사용하여 CO₂의 발생을 억제시켜야 한다.³⁶ 그리고 NCO의 높은 반응성

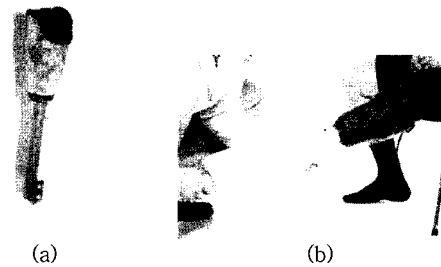


그림 5. (a) 완성된 정형외과용 고정재, (b) 정형외과용 고정재의 제작과정.

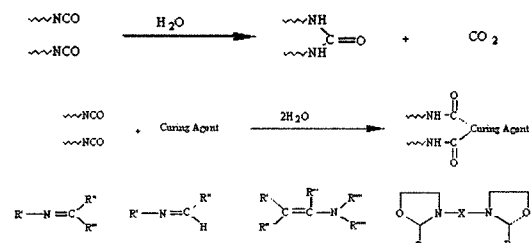


그림 6. Diisocyanate와 가교제의 반응기구와 가교제의 종류.

으로 수지가 보관 중에 경화될 수 있으므로 NCO보다 먼저 물과 반응하여 수분과의 반응을 차단할 수 있는 물질이나, 물과 반응하여 산을 발생할 수 있는 물질을 저장안정제로 사용하여야 한다.

5.2 담체용 하이드로겔 비드

오늘날 수많은 고분자들 중 주목받는 것으로 하이드로겔이 있다. 하이드로겔은 가교밀도가 낮은 친수성 가교고분자로 20-90%의 물을 함유할 수 있는 특성을 지니고 있다.³⁷ 실제적인 응용에 있어서, 물을 한껏 머금은 하이드로겔은 특별한 관심의 대상이다. 그러나 일반적으로 하이드로겔은 강도가 충분하지 않아 응용에 한계를 지니고 있다. 한편, 수처리 시 미생물이 부착 성장하는 담체로 국내에서는 폼 등을 주로 이용하고 있으나, 일본의 경우 직경 8 mm 미만의 균일한 크기를 가지는 구형의 가교된 PU 하이드로겔 비드를 제조하여 사용하고 있다. 이 비드를 수처리 시 사용하면 생물 화학적 처리 능력이 뛰어나 고속 처리가 가능하고 안정된 수질을 얻을 뿐만 아니라 비용이 크게 절감된다. 또한 구형이기 때문에 독기조 안에서 유동이 가능하여 처리 효율이 증대된다.³⁸⁻⁴⁰

하이드로겔은 수분 흡수율이 크면서도 물에 녹지 않아야 하므로 가교 고분자의 구조를 가져야 한다. 그러므로 일단 중합된 후 원하는 형태로 재성형할

수 없다. 따라서 중합과 성형이 동시에 이루어지는 현탁 중합 방법이 많이 이용된다. 그러나 현탁 중합 방법은 중합된 비드의 크기가 넓은 분포를 가지므로 특정 범위의 크기를 갖는 비드만 선택적으로 사용할 수 없으며, 직경이 2 mm보다 큰 비드를 제조하기는 쉽지 않다. 중합된 판재를 잘게 잘라서 사용하는 방법도 응용할 수 있으나, 이 방법은 별도의 절단 공정이 필요하여 상업적으로 불리하며, 표면적이 최대화되면서 예리한 돌출 부위를 갖지 않는 구형으로 절단하기는 용이하지 않다. 이와 같은 PU 하이드로겔 비드에 대한 연구는 국내에서는 취약하므로, 수처리 이외에 의학용 약품 담지체나 생화학용으로 적용 범위가 다양한 비드를 PU 하이드로겔로 합성하는 것이 중요하다.⁴¹

비극성의 액체를 물과 같은 극성의 액체 속에 떨어뜨리면 표면에너지를 최소화하기 위하여 구형의 형상을 가진다. 이 점을 이용하여 말단에 isocyanate기를 갖고 있는 PU prepolymer를 비극성 용매에 녹인 후 물 속으로 떨어뜨려 구형의 형상을 갖게 한다. 동시에 말단 isocyanate기가 짧은 시간에 물속 혹은 여타의 위치에 존재하는 가교제와 추가 반응하여 고분자량의 가교 중합체를 만들 수 있다는 점을 이용한다.^{42,43} PU prepolymer는 diisocyanate 화합물을 2가 이상의 다가 폴리올과 반응시킨 것으로 분자량 300,000 미만의 미가교된 PU이다. 폴리올 성분중 polyether type이 물의 빠른 확산에 유리한 구조이다. Diisocyanate 화합물은 toluenediisocyanate, diphenylmethane-4,4'-diisocyanate 등 방향족 diisocyanate 화합물, 1,6-hexanediiisocyanate, hydroxydiphenylmethane-4,4'-diisocyanate, isophorone diisocyanate 등 지방족 diisocyanate 화합물 등이 이용될 수 있다. 방향족 diisocyanate 화합물을 사용하는 경우 PU prepolymer의 말단에 존재하는 isocyanate기가 물과 반응하여 이산화탄소를 발생하면서 폼을 형성하는 경향이 있으므로, 경도가 높은 비드를 제조하기 위해서는 지방족 diisocyanate 화합물을 사용하는 것이 좋다. 다가 알코올로는 ethylene glycol, glycerol, pentaerythritol과 같은 저분자량의 다가 알코올, ethylene oxide 혹은 propylene oxide 반복 단위를 블록 혹은 랜덤 공중합체 형태로 포함하고 있는 분자량 20,000 미만의 다가 알코올을 사용할 수 있다.

그리고 비드의 빠른 형태 유지를 위해서 가교제를 사용하는데 PU prepolymer 내부에 수경화 촉

매와 수경화제를 넣거나 외부에서 다가의 아민으로 가교를 시킬 수 있다.

수경화 반응은 별도의 경화제 첨가없이 oligomer 말단의 isocyanate기가 물과 반응하여 그림 6과 같이 진행될 수 있으나, 이 경우 CO₂ 발생으로 경화중 발포가 수반되어 재료의 강도가 약해질 가능성이 있다. 이에 반해 경화제를 사용하는 경우 CO₂ 발생 없이 수경화 반응이 진행되므로 경화제를 선정, 사용하는 것이 좋다. 물 속에서 비드가 구형으로 형상을 만드는 것을 돕기 위해 현탁 조제로 탄산마그네슘, 수산화마그네슘 등의 무기화합물, polyvinylalcohol, polyvinylpyrrolidone과 같은 수용성 고분자를 사용할 수 있다.

6. 투습방수용 피복제

PU 섬유코팅제는 1960년대부터 tent-roofs, tent-floors, blinding, 가벼운 rain-coats 등에 적용되기 시작하였으며 본격적인 섬유코팅제로의 이용은 cotton-velvet에서 비롯되었으며, 최근에는 남성복, 여성복 및 아동복은 물론 산업 안전의복 등 여러 부문에 걸쳐 응용이 크게 확대되고 있는 실정이다. 세계적으로 PU계 섬유코팅제와 응집제는 1993년도 기준 연간 55,000톤, 인공피혁제조로는 연간 10,000톤이 생산, 시판되었으며, 최근에는 합성피혁의 수요증가에 힘입어 국내에서만 월 6,000~7,000톤이 생산시판되고 있는 실정이다. PU계 섬유처리제는 SBR, acrylate, nitrocellulose 및 PVC계에 비하여 천연가죽과 같은 표면느낌, 뛰어난 피부 적합성, 물세탁 또는 드라이클리닝 시 안정성, 다양한 종류의 섬유에 대한 우수한 접착력, 가소제를 첨가하지 않아도 낮은 온도에서의 높은 유연성, 기름에 대한 높은 저항력, 소재의 경량화로 인한 편안한 착용감, 뛰어난 단열효과로 인한 방한성 등의 장점을 갖고 있다. 그러나 이러한 우수성에도 불구하고 PU은 소재단가가 높아서 고기능화를 통한 고부가가치화가 절실한 실정이지만 현재 이러한 연구는 미국, 일본 등 기술선진국에 국한되고 있다.

물의 차단과 습기의 방출은 상호 대응적 성질로서 방수성의 극대화를 위해서는 투습성의 약화가 수반되므로 이 두 가지 성질을 모두 만족시키는 피복제의 개발은 기능성 섬유제품의 핵심기술이라 할

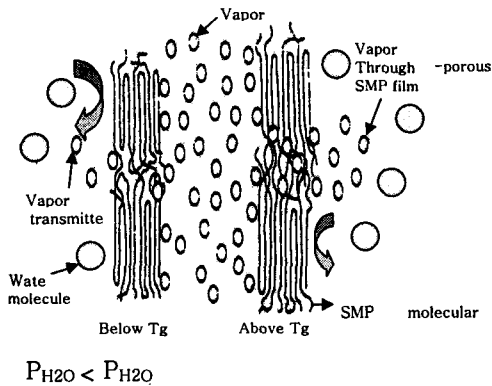


그림 7. 폴리우레탄의 투습방수 모식도.

수 있다. 이러한 코팅제로 피복된 섬유제품은 뛰어난 착용감과 습기방출을 통해 체온 및 체형유지를 필요로 하는 고기능성 내복류, 땀의 신속한 방출과 더불어 경량, 고신축성을 필요로 하는 스포츠웨어에의 응용, 및 천연피혁의복의 방한성과 같은 성질을 가지면서 외관상이나 기능성에서 앞서는 인조피혁의복 등의 제조에 널리 이용될 수 있다.

PU 자체에 투습, 방수능을 갖게 하는 방법과 PU 자체의 투습방수능보다 수지내에 미세한 기공(microporosity)을 만들어 유용한 투습방수능을 획득하는 방법이 있다.¹ 수지내에 미세한 기공을 만드는 방법으로는 크게 세 가지가 있는데 첫째로는 코팅제를 용체에 녹여 용액화하고 섬유기질에 일정두께로 도포한 다음 코팅제는 불용이고 용체와 상용체인 응고용체에 담겨 용체는 응고조로 빠져나가고 응고용체가 코팅층으로 침투하여 코팅제가 응고되면서 습기 방출이 가능한 microchannel을 가지는 필름을 만드는 응고조법이 있다. 두번째로는 고분자 용액속에 물에 녹을 수 있는 염을 첨가하여 피복, 건조한 후 물에 씻어냄으로써 코팅층에 microchannel을 가지게 할 수 있고, 마지막으로 고에너지의 전자방출을 통해 필름을 천공함으로써 microchannel을 형성케 하는 방법이 있다. 이러한 방법들은 열건조 필름으로는 얻을 수 없는 미세채널이나 미세기공을 부여할 수 있다. 그러나 이렇게 제조된 필름은 기계적 성질과 내마모성이 약하며, 특히 물의 침투가 쉽다는 단점이 있다.

PU 자체에 투습방수능을 갖게 하기 위해서는 PU 주사슬에 친수기를 도입함으로써 물은 침투할 수 없으나 습기는 이동할 수 있는 친수성 채널을

부여하는 것이 필요하다. 이러한 친수기의 도입은 친수성 폴리올, 친수성 공단량체 도입, 또는 ionic group의 도입으로 달성할 수 있으며,^{44,45} 투습방수 모식도를 그림 7에 나타내었다.

이러한 투습방수능을 가진 PU 수지는 고기능성이 요구되는 여성 내복류나 첨단 스포츠웨어의 국산화에 크게 기여할 것으로 생각되며, 방한복으로서의 천연가죽의류를 고기능성을 가진 인조가죽의류로 전환할 수 있어 가죽수입으로 인한 막대한 외화유출을 막을 수도 있을 것으로 기대된다.

7. 형상기억 PU

형상기억 고분자는 열, pH, 전자기장 등의 외부 자극에 의해 그 형상을 변형·고정시키고, 2차 자극에 의해 변형된 형상을 원래대로 회복시킬 수 있는 특성을 갖는 기능성 신소재이다. 최초의 형상기억 고분자 소재는 1984년 CdF-Chimie Company (France)에서 개발된 norbornene으로 알려져 있고, 이후 trans-polyisoprene, butadiene-styrene block copolymer, crosslinked polystyrene 등 다양한 계에서 형상기억 특성이 나타남이 보고되었다.⁴⁶

PU을 이용한 형상기억 고분자소재는 Mitsubishi Heavy Industry에서 최초로 상업화하였다. To-bushu는 상온보다 약간 높은 영역에서 유리전이 온도를 갖는 PU system을 형상기억 소재화하였고 내연기관의 초크밸브, 장애인용 스펀과 접자판, 스포츠웨어용 투습 의류 등의 다양한 응용영역을 제시하였다. 국내에서는 본 연구실에서 최초로 결정성 폴리올을 이용한 형상기억 PU에 관한 논문을 발표한 이후,⁴⁷ PU ionomer,⁴⁸ mesogenic group을 포함한 PU의⁴⁹ 형상기억 특성을 보고한 바 있으며, 현재는 기계적 물성의 향상을 위해 복합재료화하는 방안을 연구하고 있다.

형상기억 고분자는 공통적으로 가역상과 고정상의 2가지 상을 갖는 구조를 보인다. 가역상은 열과 같은 외부자극에 의해 유리상에서 용융상 혹은 고무상으로 변화하지만, 고정상은 그 형태를 변화시키지 않는다. 이때 외력을 가하면 고분자 시료는 쉽게 그 형상이 변화되고, 변형된 상태의 2차 형상은 냉각에 의해 고정된다. 열자극이 다시 주어지면 고정된 가역상은 용융상 또는 고무상으로 변하고, 최초 형상의 변형시 생긴 엔트로피 탄성에 의해 원

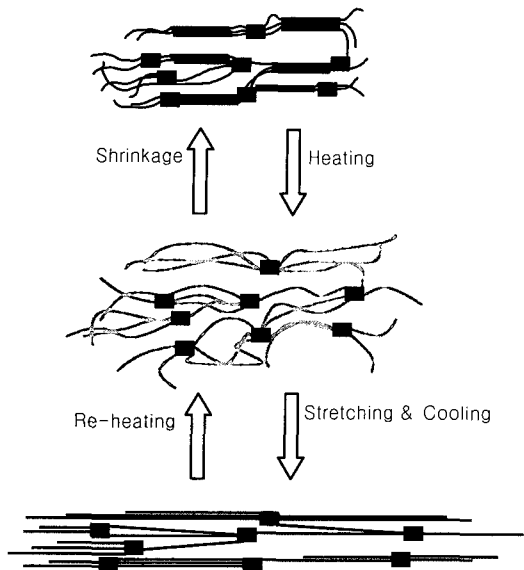


그림 8. 결정성 폴리우레아의 T_m 를 이용한 형상기억 PU의 형상기억거동에 관한 모식도.

래의 형상으로 되돌아간다. 그림 8은 결정성 연결 세그먼트를 이용한 PU계 형상기억 고분자의 형상기억 거동에 관한 모식도이다.

PU은 연결 세그먼트와 경질 세그먼트의 2가지 상을 갖는 다상계 고분자로서 분자설계를 통해 형상기억 특성을 갖도록 할 수 있다. 형상기억 PU은 구조설계가 쉽고, raw material이 다양하며, 형상 고정·회복 온도를 분자설계에 따라 임의로 설정할 수 있는 장점이 있다. 결정성 연결 세그먼트를 이용한 상분리계 형상기억 PU의 경우 형상의 변형·고정온도는 연결 세그먼트의 결정용융온도에 의존하게 되지만, 상혼합계 PU의 경우 연결·경질 세그먼트의 함량, 각 세그먼트의 길이 및 상혼합 정도에 따라 다양한 전이온도를 갖도록 설계할 수 있다.

형상기억 PU의 기계적 물성을 향상시키기 위하여 유기-무기 하이브리드화를 통한 형상기억 PU-urea 나노 복합재료를 제조할 수 있다. 대표적인 silicate type clay인 montmorillonite를 12-aminolauric acid를 이용하여 유기화 처리하였으며 이를 prepolymer solution과 mixing, 반응시킨 예도 보고되고 있다.⁵⁰

그림 9는 순수 PU-urea와 PU-urea 나노 복합재료의 반복하중 시험곡선으로서 유기화 clay의 함량에 따라 고온영역, 즉 고무상에서의 초기탄성률 및 인장강도의 큰 상승을 볼 수 있었으며, 이는 형

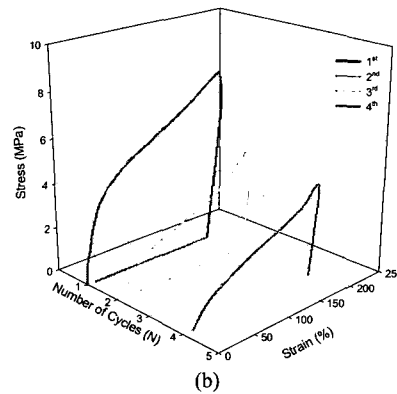
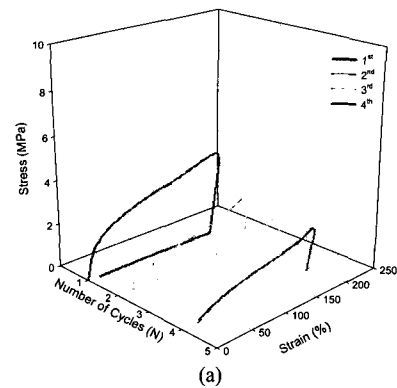


그림 9. 형상기억 PU-urea (a)와 형상기억 PU-urea 나노 복합재료 (b)의 반복하중특성 시험.

상회복에 유리하게 작용할 것이라 기대된다.

8. 맺음말

종래 범용수지의 범주에 머물면서 대량생산과 가격경쟁에 의존했던 PU에 새로운 기능을 부여하고 고성능화함으로써 고부가가치화 및 수요창출이 기대된다. 특히, PU에 관련한 기능의 다변화는 다양한 구조 변화의 자유도에서 비롯되며, 본고에서 언급한 기능 이외에도 생분해성, 광분해성, 자기기록능, 광기록매체 등 다양한 분야로의 응용이 시도되고 있다. 다만, 한국, 일본 및 아시아권에서는 PU 산업이 주로 중소기업형으로 성장하여 왔으므로 기술 개발에 한계가 있었다. 그러나 최근에는 국내에서도 대기업이 PU산업에 진출하고 있으며, 아울러 학계, 연구소, 업계가 공동의 노력으로 PU 연구, 개발의 새로운 장이 기대된다.

참 고 문 헌

1. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers", Elsevier, New York, 1992.
2. G. Oertel, "Polyurethane handbook", Carl Hanser, Munich, 1985.
3. P. Thomas, "Water & Solvent Based Surface Coating Resins and Their Applications", vol. 3, SITA Technology, London, 1999.
4. T. O. Ahn, I. S. Choi, and H. M. Jeong, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 2559 (1994).
5. D. Dieterich, *Angew. Makromol. Chem.*, **98**, 133 (1981).
6. Y. M. Lee, J. C. Lee, and B. K. Kim, *Polymer*, **35**(5), 1005 (1994).
7. H. S. Choi, S. T. Noh, and B. B. Choi, *J. Ind. Eng. Chem.*, **5**(1), 52 (1999).
8. J. H. Ryu, J. W. Kim, and K. D. Suh, *J. Macromol. Sci., Pure & Appl. Chem.*, **A36**(4), 571(1999).
9. S. H. Son, J. H. Lee, and J. H. Kim, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **133**, 295(1998).
10. B. K. Kim and Y. M. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**(12), 1089(1994).
11. N. H. Park, K. D. Suh, and J. Y. Kim, *Polym. Bull.*, **38**, 287(1997).
12. B. K. Kim and S. H. Paek, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **37**, 2703(1999).
13. B. K. Kim and J. C. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 239(1995).
14. B. K. Kim, *Colloid and Polym. Sci.*, **274**(1), 599(1996).
15. V. Hueck, D. A. Thomas, and L. H. Sperling, *Macromolecules*, **5**, 340 (1972).
16. D. J. Hourston and Y. Zia, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 3745 (1983).
17. G. Allen, M. J. Bowden, D. J. Blundell, F. G. Hutchinson, G. M. Jeffs, and J. Vyvoda, *Polymer*, **14**, 597(1973).
18. D. S. Lee and S. C. Kim, *Macromolecules*, **18**, 2173(1985).
19. B. S. Kim, D. S. Lee, and S. C. Kim, *Macromolecules*, **19**, 2589(1986).
20. T. P. Russell, D. S. Lee, T. Nishi, and S. C. Kim, *Macromolecules*, **26**, 1922(1993).
21. D. I. Lee and T. Ishikawa, *J. Polym. Sci. Chem.*, **21**, 147(1982).
22. K. Tharanikarasu and B. K. Kim, *Polymer Bulletin*, **40**, 675(1998).
23. B. K. Kim, K. Tharanikarasu, and J. S. Lee, *Colloid Polym. Sci.*, **277**, 285(1999).
24. F. D. Osterholtz and E. R. Pohl, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **6**, 127(1992).
25. U. S. Patent 4,645, 816.
26. S. J. Landon, N. B. Dawkins, B. A. Waldman, R. R. Johnston, *Proceedings EUROCOAT '97*, vol. 1, 171, Lyon, France, 1997.
27. U. S. Patent 5,275,645
28. T. J. Pinnavaia and G. W. Beall, "Polymer-Clay Nanocomposites", John Wiley & Sons Ltd., English, 2000.
29. M. Alexandre and P. Dubois, *Materials Science and Engineering*, **28**, 1 (2000).
30. Y. I. Tien and K. H. Wei, *Polymer*, **42**, 3213 (2001).
31. T. K. Chen, Y. I. Tien, and K. H. Wei, *Polymer*, **41**, 1345 (2000).
32. Zhen Wang and Tomas J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, **10**, 3769 (1998).
33. M. W. Noh and D. C. Lee, *Polymer Bulletin*, **42**, 619 (1999).
34. B. H. Kim, J. H. Jung, J. W. Kim, H. J. Choi, and J. Joo, *Synthetic Metals*, **117**, 115 (2001).
35. M. W. Noh and D. C. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2811 (1999).
36. U. S. Patent 5,591,819 (1997).
37. P. Petrini, M. C. Tanzi, C. R. Moran, and N. B. Graham, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **10**, 635(1999).
38. M. Okajaki and T Hamada, *J. Appl. Polym. Sci.*, **58**, 2235(1995).
39. Arvind M. Mathur and K. Shailender, *Macromolecular Chemistry Physic*, **C36**(2), 405(1996).
40. U. S. Patent 4,233,424(1980).
41. N. B. Grahm and M. Zulfigur, *Polymer*, **30**, 2130(1989).
42. Boschetti, *MML Series*, **2**, 176 (1992).
43. K. Kesenci and E. Piskin, *Macromolecular. Chem. Phys.*, **199**, 385(1998).
44. H. M. Jeong, B. K. Ahn, S. M. Cho, and B. K. Kim, *J. Polym. Sci.-Polym. Phys.*, **45**, 3009(2000).
45. H. M. Jeong, B. K. Ahn, and B. K. Kim, *Polymer Int.*, **49**, 1714(2000).
46. M. Wang and L Zhang, *J. Polym. Sci.- Polym. Phys.*, **37**, 101(1999).
47. B. K. Kim and S. Y. Lee, *Polymer*, **37**, 5781(1996).
48. B. K. Kim, S. Y. Lee, J. S. Lee, S. H. Baek, Y. J. Choi, J. W. Lee, and M. Xu, *Polymer*, **39**(13), 2803(1998).
49. H. M. Jeong, J. B. Lee, S. Y. Lee, and B. K. Kim, *J. Mater. Sci.*, **35**, 279(2000).
50. T. K. Chen, Y. I. Tien, and K. H. Wei, *J. Polym. Sci. - Polym. Chem.*, **37**, 2225(1999).