

Polyorganosiloxane 변성 폴리우레탄의 유변 특성

한정우 · 한미선 · 이상문* · 박태석* · 강두환 · 강호중[†]
기능성 고분자 신소재 연구센터, 단국대학교 고분자공학과, * (주)삼중
(2002년 6월 7일 접수, 2002년 8월 16일 채택)

Rheological Properties of Polyurethane Modified with Polyorganosiloxane

Jungwoo Han, Mi Sun Han, Sang Moon Lee*,
Tae Suk Park*, Doo Whan Kang, and Ho-Jong Kang[†]

Center for Advanced Functional Polymers, Department of Polymer Sci. & Eng.,
Dankook University, Seoul 140-714, Korea. *Sam Jung Ltd.
e-mail:hjkang@dku.edu

(Received June 7, 2002; accepted August 16, 2002)

요약: 폴리우레탄 (ITPU) 실란트의 내후성 및 변색성 개선을 위하여 polyorganosiloxane 변성 폴리우레탄 (UMPS)을 합성하고 이들의 유변 특성을 고찰하였다. 폴리우레탄에 도입되는 polyorganosiloxane block (HBPS)의 함량을 증가시키면 주사슬의 HBPS 부분의 segregation에 의하여 ITPU/HBPS의 비가 70/30에서 점도가 가장 높음을 알 수 있으나 HBPS의 함량을 더 증가시키면 HBPS 주사슬의 유연성에 의하여 점도가 다시 감소함을 확인할 수 있었다. 또한 UMPS는 기존의 폴리우레탄에 비하여 전단속도, 온도, 습도 및 경화 온도의 점도 의존성이 높음을 알 수 있었다. 아울러 UMPS에 커플링제를 첨가할 경우 말단 Si(OCH₃)₃의 도입으로 경화가 촉진되나 이들의 함량이 0.5 wt% 이상 되면 말단 NCO기의 감소에 따라 경화가 늦어지며 그 결과, 점도가 급격히 감소함을 알 수 있었다.

ABSTRACT : Polyorganosiloxane (HBPS) modified polyurethane (UMPS) was synthesized to improve weatherability in the polyurethane (ITPU) sealant and its rheological property was investigated. It was found that the viscosity increased with increasing HBPS content in polyurethane and maximum viscosity was observed in UMPS having 70/30 ITPU/HBPS ratio. This was understood that the segregation of HBPS segment in UMPS chain has been developed. Further increasing of the content of HBPS resulted in the lowering of viscosity because of the flexibility of HBPS block segment in UMPS chain. It was also found that UMPS has more sensitive environmental dependency of viscosity than ITPU such as shear rate, humidity and temperature. In additions, UMPS having Si(OCH₃)₃ end group (TUMPS) by adding coupling agent up to 0.3 wt% resulted in the increase of viscosity by the acceleration of curing. But introducing more than 0.5 wt% curing agent to TUMPS caused the lowering of viscosity because of less NCO group in TUMPS for the curing.

Keywords : polyurethane sealant, polyorganosiloxane, modified polyurethane, rheological properties.

서 론

폴리우레탄은 탄력성, 내구성, 내마모성, 우수한 전단 강도를 가지고 있어 현재 건축용 실란트로서 가장 널리 사용되고 있다.¹⁻³ 대부분의 건축용 실란트는 옥외 환경에서 사용되는 경우가 많으며 따라서 대기중의 자외선, 산소, 수분 등에 의한 분해 및 변색 등의 문제점을 가진다.⁴ 따라서 우수한 실란트의 기능을 유지하기 위해서는 폴리우레탄에 내후성을 갖도록 하는 것이 매우 중요하며 아울러 폴리우레탄의 단점인 늦은 경화속도 그리고 고온 다습한 환경에서의 form 발현 등의 문제점이⁵ 개선되어야 한다.

폴리우레탄과 함께 최근 건축용 실란트로 사용이 증가되고 있는 실리콘계 실란트는 우수한 내열 특성과 반영구적인 내구성 및 내후성을 가지고 있어 고급 실란트로서 그 영역을 넓혀가고 있으나 가격이 상대적으로 비싸고 폴리우레탄에 비하여 접착력이 떨어지며, 실리콘계 실란트가 시공된 표면은 페인트의 부착성이 현저하게 감소됨으로 자체 도색이 가능하지 않다는 문제점을⁵ 가지고 있다. 따라서 폴리우레탄과 실리콘계 실란트 각각의 우수한 물성을 살리고 단점을 보완하는 방법으로 폴리우레탄이 갖는 뛰어난 개질 특성을⁶⁻⁸ 이용하여 폴리우레탄-폴리실록산 하이브리드를 제조하면⁹⁻¹² 경제적으로 실란트가 제조될 수 있을 것으로 판단되어 이들 화합물을 합성하고 그 특성을 측정 한 결과, 폴리우레탄의 단점으로 알려진 내후성, 변색성 등이 현저하게 개선됨이¹³⁻¹⁵ 확인되었다. 하지만 폴리실록산 변성 폴리우레탄이 실란트로 응용되는데 있어서 또 하나의 중요한 특성인 작업성에 대한 연구는 알려져 있지 않다. 실란트의 작업성은 이들의 흐름성과 밀접한 관계가 있으며, 따라서 폴리실록산 변성 폴리우레탄의 유변 물성에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 다양한 폴리실록산 변성 폴리우레탄을 합성하고 이들의 유변 물성을 살펴보았다. 특히 폴리실록산의 도입량, 경화에 가장 많은 영향을 미치는 습도와 온도 그리고 경화제의 첨가량에 따른 이들의 유변 물성의 변화를 고찰하였다.

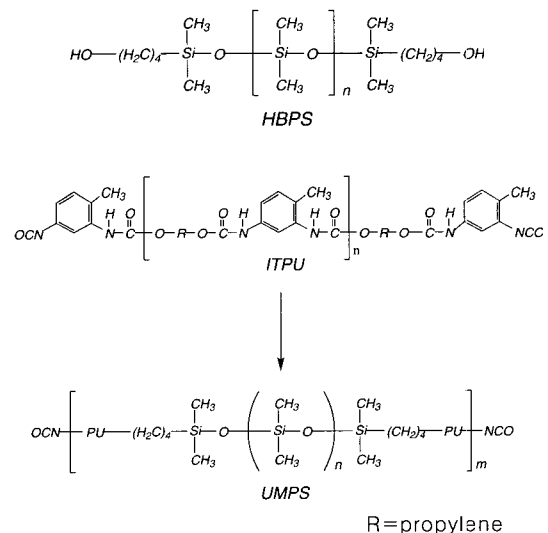
실 험

재 료. 1,3-Bis(3-hydroxybutyl)-1,1,3,3-tetramethyl-disiloxane은 Gelest사의 특급시약을 구입하

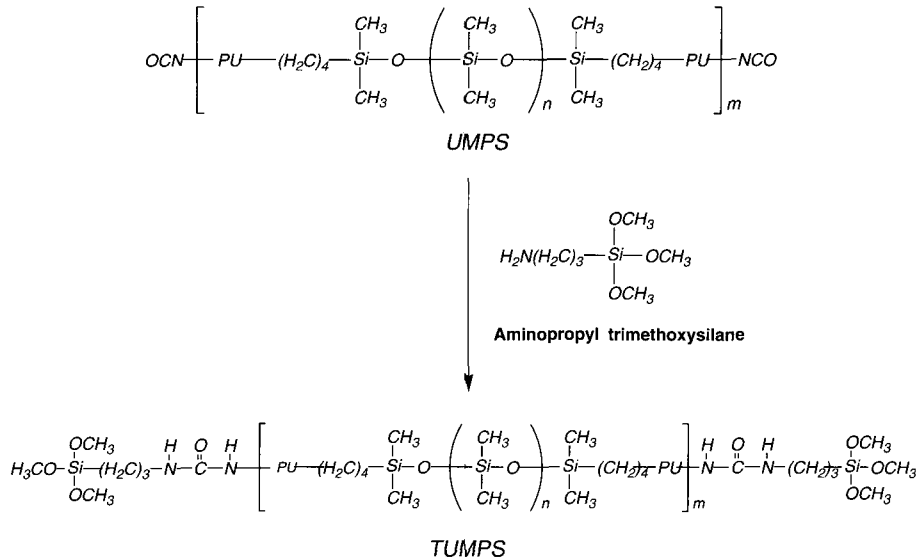
여 그대로 사용하였으며, zinc oxide (ZnO)는 덕산화학의 특급시약을 구입하여 진공건조기에서 48시간 건조한 후 사용하였다. Dibutyltin dilaurate는 Aldrich사의 일급시약을, 2,4 toluene diisocyanate (TDI)와 propylene glycol (PPG), trifluoroacetic acid (TFA) 및 aminopropyl trimethoxysilane은 TCI사의 특급시약을 구입하여 사용하였으며, 그리고 그 밖의 유기용매는 증류하여 사용하였다.

합 성. 양 말단에 hydroxybutyl기가 도입된 polyorganosiloxane (α,ω -hydroxybutyl polyorganosiloxane prepolymer, HBPS)는 hexamethyl-cyclotrisiloxane (D₃) 과 1,3-bis(3-hydroxybutyl)-1,1,3,3-tetramethyldisiloxane을 trifluoroacetic acid 촉매 존재 하에서 반응시켜 합성하였으며¹⁴ 양 말단에 isocyanate기가 도입된 polyurethane (α,ω -isocyanated polyurethane prepolymer, ITPU)은¹⁵ toluene diisocyanate (TDI)와 propylene glycol (PPG)을 이용하여 제조하였고 수 평균분자량은 2000이었다.

양 말단에 isocyanate기가 도입된 polyorganosiloxane 변성 polyurethane (UMPS)은¹⁵ 앞서 제조한 HBPS와 ITPU를 toluene에 용해시킨 다음 용액 중합시켜 제조하였으며 얻어진 UMPS의 수 평균 분자량은 10000이었다. 이들을 제조하는데 대한 반응 기구는 Scheme 1에 나타내었다. 이때 ITPU/HBPS의 무게



Scheme 1. Synthesis of UMPS.



Scheme 2. Synthesis of TUMPS.

비는 100/0, 80/20, 70/30 그리고 50/50으로 하였다.

양 말단기에 trimethoxysilyl기를 갖는 polyorganosiloxane 변성 polyurethane (TUMPS)은 UMPS(D₃)와 커플링제인 aminopropyl trimethoxysilane을 벌크 중합시켜 제조하였다.¹⁶ 또한 커플링제의 함량은 0.1, 0.3, 0.5 wt%로 첨가하였으며, 이들의 제조에 대한 반응 기구를 Scheme 2에 나타내었다.

점도 측정. 각기 다른 조성비로 제조된 UMPS와 TUMPS의 점도를 측정하기 위하여 Instron사의 capillary rheometer (model : 3211)를 사용하였다. 이 때 사용한 다이는 직경이 0.052 inch, L/D가 30이었으며, 30, 40, 50 °C의 측정온도에서 얻어진 결과로부터 apparent viscosity를 계산하였다. 실란트의 사용 환경조건에서 경화로 인한 점도의 변화를 확인하기 위하여 각 시료 30 g을 PE 필름 위에 두께 2 mm의 동일한 크기로 도포한 후 제일과학산업의 항온 항습조 (model : J-RHC1)를 이용하여 온도는 30~45 °C 그리고 상대습도는 40~60%로 변화시키면서 경화시간을 1~4시간으로 조절하여 각 조건에서의 점도를 측정하였다.

결과 및 고찰

UMPS의 유변학적 물성. Figure 1에 30 °C, 40%

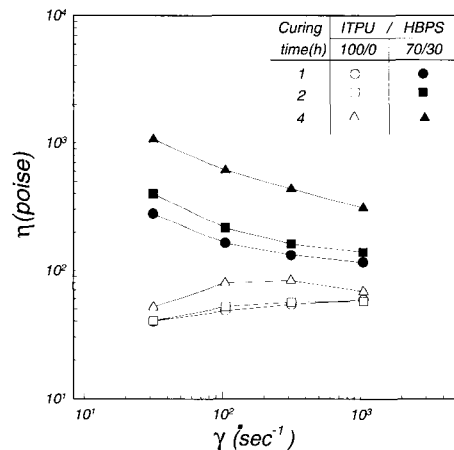


Figure 1. Viscosity–shear rate data for ITPU [open symbol] and UMPS (70/30) [closed symbol] at 30 °C. The humidity and curing temperature are 40% and 30 °C, respectively.

상대습도 환경조건에서 경화된 ITPU와 UMPS의 30 °C에서 점도의 변화를 전단속도에 따라 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 ITPU에 비하여 UMPS는 높은 점도를 가지며 경화시간이 증가할수록 점도가 높아짐을 알 수 있으며 이러한 경향은 낮은 전단속도에서 더 잘 나타남을 알 수 있다. 또한 UMPS는 ITPU에 비하여 전단속도에 따른 점도의 의존성이

높음을 확인할 수 있다. 일반적으로 ITPU의 양말단기에 있는 NCO기는 공기 중의 수분과 반응하여 경화되며 동시에 분자량도 증가하여 급격한 점도의 변화를 유발시킨다. 따라서 NCO의 함량은 실란트의 점도를 좌우하는 중요한 요인이 되며 이와 함께 사용 필러와 경화제에 의해서도 점도의 조절이 가능하다. 본 연구에서 사용된 ITPU는 상업용 실란트에 비하여 분자량이 낮고 NCO 함량도 상대적으로 낮으며 또한 필러와 경화제가 함유되어 있지 않아 상대적으로 낮은 점도를 보인다. 따라서 경화시간의 변화에도 점도의 변화가 크지 않음을 알 수 있다. ITPU가 polyorganosiloxane으로 변성된 UMPS는 Scheme 1에서 보는 바와 같이 주사슬에 폴리우레탄과 폴리실록산 블록을 동시에 갖는 공중합체로 형성된다. 따라서 NCO의 반응에 의하여 분자량이 ITPU 보다 크며 그 결과, 상대적으로 높은 점도를 가지게 된다. 일반적으로 styrene-butadiene-styrene (SBS)과 같은 블록공중합체의 경우 스타이렌 블록과 부타디엔 블록으로 이루어져 있으며 용융 상태에서 스타이렌 블록 segment가 segregation되며, 이로 인하여 낮은 전단속도에서 점도가 증가되면 zero shear viscosity를 갖지 못하는 것으로 알려져 있다.¹⁷ 이와 같은 맥락에서 공중합체 구조로 이루어져 있는 UMPS에서도 HBPS의 segregation에 의하여 Figure 1에서 보는 바와 같이 점도의 증가 현상을 보이며 이러한 점도의 증가가 낮은 전단속도에서 두드러짐을 보인다. 아울러 경화시간이 증가함에 따라 점도의 변화 역시 증가된다. 사용환경 즉, 온도 및 습도에 의하여 UMPS가 ITPU에 비하여 상대적으로 경화가 더 잘 진행되는 것이 점도 변화 증가의 한가지 이유로 생각할 수 있다.

Figure 2에 ITPU와 UMPS에 대한 동일한 전단속도 $1.05 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$ 에서 각 측정온도에 따른 점도의 온도 의존성을 나타내었다. Figure 2(a)에서 보는 바와 같이 ITPU는 온도가 증가함에 따라 점도가 감소함을 보이고 그 기울기가 직선인 것으로 보아 Arrhenius 식을 잘 따르고 있으며, 경화시간에 따른 기울기의 변화가 크지 않은 것으로 보아 경화에 따른 점도의 온도 의존성은 크지 않음을 알 수 있다. Figure 2(b)에 UMPS의 온도에 따른 점도 의존성을 나타내었다. ITPU와는 달리 온도가 30 °C에서 40 °C로 증가되면 점도가 다소 증가하며 50 °C에서 다시 감

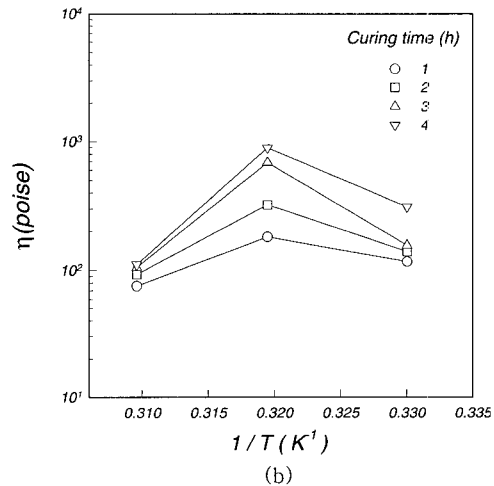
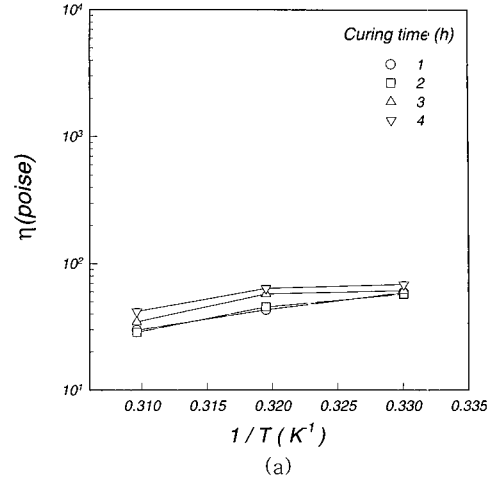


Figure 2. Temperature dependence of viscosity of (a) ITPU and (b) UMPS (70/30) at shear rate of $1.05 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$. The humidity and curing temperature are 40% and 30 °C, respectively.

소하는 경향을 보인다. 모든 전단속도에서 이러한 경향성을 보이며 경화가 많이 진행된 시료의 경우 이러한 현상이 두드러짐을 확인할 수 있다. 즉, UMPS의 경우 점도의 온도 의존성은 Arrhenius식을 잘 따르지 않음을 의미한다. 이러한 이유는 폴리우레탄과 폴리실록산 블록을 동시에 갖는 UMPS 주사슬의 공중합체 구조적 특성과 이들의 경화에 따라 나타나는 UMPS의 morphology와 밀접한 관계를 가질 것으로 예측된다. 다만 40 °C에서 점도가 증가되는 이유에 대

해서는 폴리실록산 블록의 구조적 특성에 기인된 때문으로 사료되나 명확하게 해석하기가 어려웠다. UMPS의 경우 ITPU와는 달리 경화에 따른 온도 의존성이 큰 이유는 UMPS의 경우 HBPS segment의 주사슬 유연성에 의하여 온도에 따른 주사슬의 움직임이 보다 용이하며 따라서 경화 정도에 따라 점도의 변화가 ITPU에 비하여 큼에 기인되는 것으로 사료된다.

Figure 3에 ITPU와 HBPS의 조성비에 따른 UMPS의 점도 변화를 나타내었다. 이 때 측정온도와 전단속도는 각각 30 °C와 $6 \times 10^1 \text{ sec}^{-1}$ 및 1.05×10^3

sec^{-1} 이며 습도는 40% 였다. Figure 3(a)에서 보는 바와 같이 HBPS의 함량이 증가할수록 점도가 증가하며 조성비 70/30에서 최대의 점도를 갖는다. 하지만 HBPS의 함량을 더 증가시키면 점도는 다시 감소하여 50/50 조성비에서 순수 폴리우레탄과 유사한 점도를 보인다. Figure 3(a)와 Figure 3(b)를 비교하여 보면 70/30 조성비에서 점도의 증가는 높은 전단속도보다는 낮은 전단속도에서 더욱 더 잘 발현됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 HBPS의 첨가에 따른 UMPS 주사슬 내의 HBPS block segment의 segre-

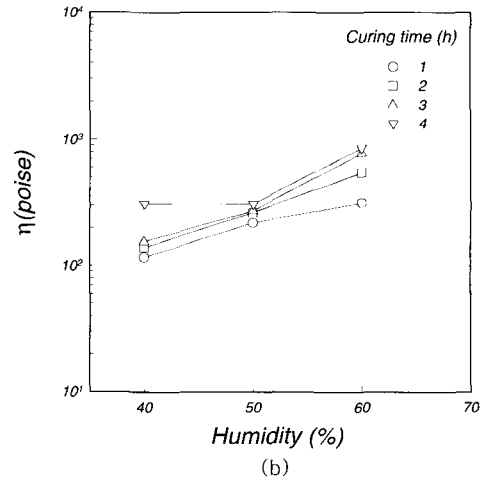
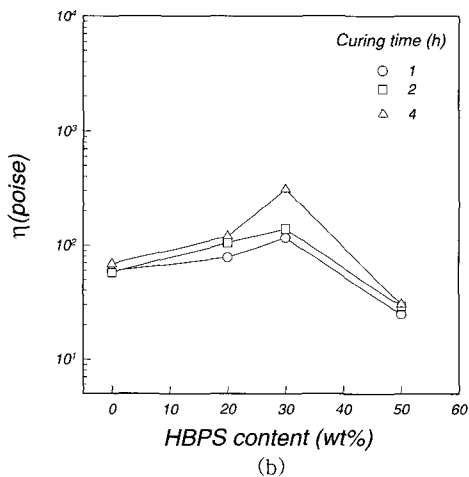
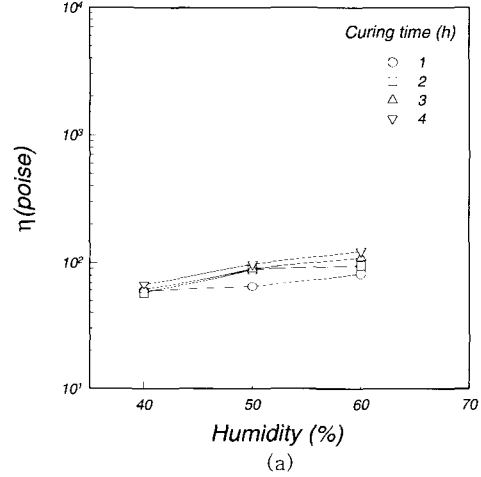
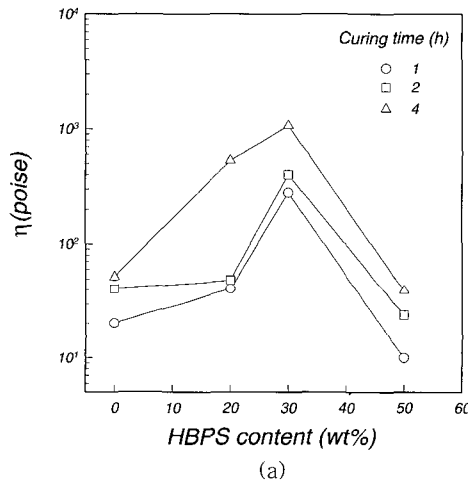


Figure 3. Viscosity versus ITPU/HBPS ratio for UMPS at 30 °C. The humidity and curing temperature are 40% and 30 °C, respectively. (a) shear rate = $6 \times 10^1 \text{ sec}^{-1}$ and (b) shear rate = $1.05 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$.

Figure 4. Humidity dependence of viscosity of (a) ITPU and (b) UMPS(70/30) with shear rate of $1.05 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$ at 30 °C. The curing temperature is 30 °C.

gation과 이들 segment의 유연성으로 설명할 수 있다. 일반적으로 HBPS에서 Si-O 결합은 ITPU의 우레탄 결합에 비하여 결합에너지가 낮아 같은 전단속도에서 주사술의 유연성이 증가되기 때문인 것으로 사료된다. ITPU에 HBPS를 30%이상 첨가한 경우 점도의 감소는 이들 유연성에 기인하는 반면 30% 이내의 조성비에서는 HBPS block segment의 segregation이 점도를 증가시키는 원인으로 작용하게 된다.

경화에 따른 UMPS의 유변물성. Figure 4에 습도에 의한 ITPU와 UMPS 점도의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 ITPU와 UMPS 모두 습도가 증가함에 따라 점도가 증가함을 알 수 있다. 이는 이들에 존재하는 NCO와 수분이 반응하여 경화를 촉진시키는 동시에 분자량도 증가시켜 점도가 증가함을 알 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 UMPS는 ITPU에 비하여 상대적인 점도가 높으며 동시에 습도에 대한 점도 의존성이 더 큼을 알 수 있다. Scheme 1에서 알 수 있듯이 ITPU와 UMPS는 구조상 반응성이 매우 유사한 NCO를 가지고 있으나 단위 분자구조당 UMPS가 ITPU에 비하여 PU block unit을 2배 이상 가지고 있어 NCO의 반응에 의하여 ITPU 보다 급격한 분자량의 증가를 보이게 된다. 따라서 Figure 4에서 보는 바와 같이 UMPS는 습도가 증가함에 따라 ITPU에 비하여 분자량의 증가가 빨리 진행되어 습도에 대한 점도의 의존성이 높음을 알 수 있다.

Figure 5에 경화온도에 따른 ITPU와 UMPS의 점도 의존성을 나타내었다. 경화온도가 증가함에 따라 점도가 증가함을 보이며 경화온도의 의존성은 경화시간이 긴 시료에서 더 잘 나타난다. 따라서 UMPS가 ITPU에 비하여 경화온도에 대한 점도의 의존성이 높음을 알 수 있다. 일반적으로 NCO의 반응은 높은 온도에서 더 활발히 일어나며 그 결과, UMPS와 ITPU의 경화 및 분자량 증가를 촉진시킨다. 앞의 습도에 의한 경화에서 언급된 바와 같이 이러한 반응에 의하여 UMPS가 ITPU에 비하여 분자량의 증가가 빠르며 그 결과, 점도의 증가를 초래하는 것을 알 수 있다.

TUMPS의 유변특성. Figure 6에 TUMPS (70/30)의 커플링제 함량에 따른 점도의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 ITPU와 UMPS와 마찬가지로 경화시간에 따라 점도가 증가됨을 알 수 있으며 커플링제를 첨가하면 점도가 증가되고 0.3 wt% 첨가

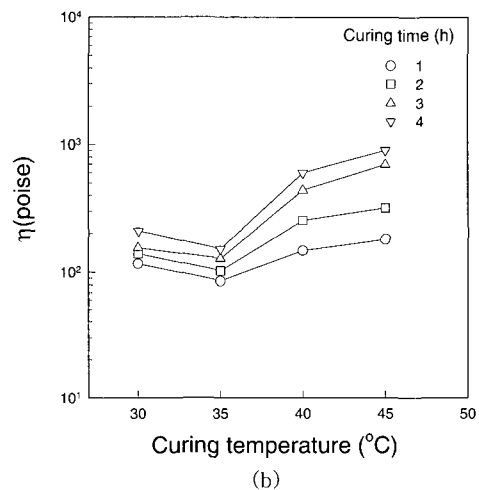
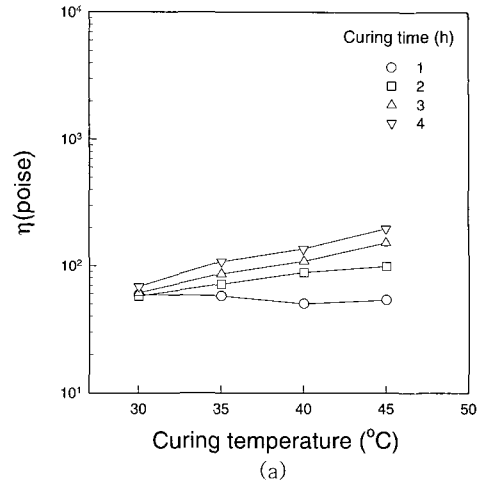


Figure 5. Curing temperature dependence of viscosity of (a) ITPU and (b) UMPS(70/30) with shear rate of $1.05 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$ at 30 °C. The humidity is 40%.

시 점도가 최대 값을 가지며 그 이상 첨가하면 커플링제를 첨가하지 않는 UMPS 보다는 점도가 감소됨을 알 수 있다. Scheme 2에서 보는 바와 같이 커플링제인 aminopropyl trimethoxysilane을 첨가하면 UMPS 말단의 NCO가 Si(OCH₃)₃로 치환되고 따라서 대기 중의 수분과 반응할 수 있는 기능기의 증가에 의하여 경화가 촉진되며 그 결과, 점도가 증가하게 된다. 하지만 0.3 wt%이상 aminopropyl trimethoxysilane이 첨가되면 NCO가 너무 많이 치환되어 TUMPS의 잔

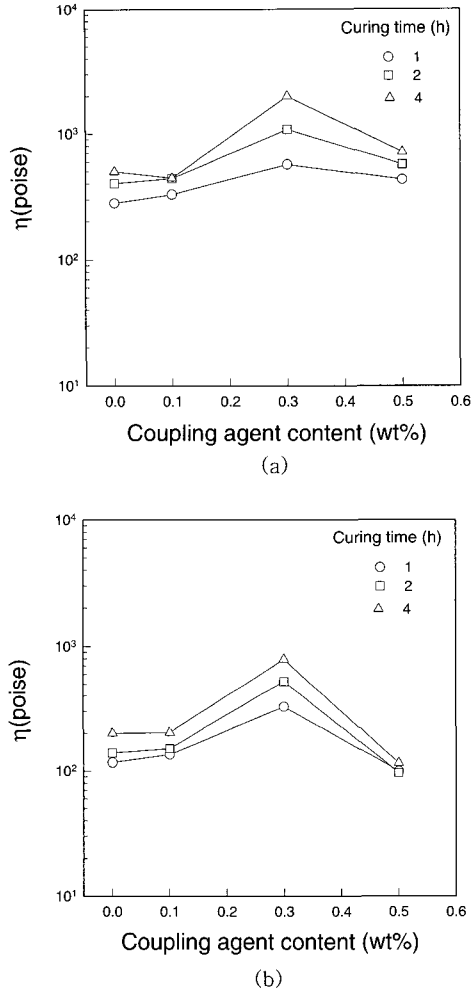


Figure 6. Effect of the coupling agent content on the viscosity for TUMPS at 30 °C. The humidity and curing temperature are 40% and 30 °C, respectively. (a) shear rate = $6 \times 10^1 \text{ sec}^{-1}$ and (b) shear rate = $1.05 \times 10^3 \text{ sec}^{-1}$.

존 NCO가 감소하여 우레탄 본래의 경화 메카니즘인 NCO와 수분의 경화반응이 줄어든다. 이는 결과적으로 경화반응이 감소되기 때문인 것으로 사료된다. 이러한 변화는 NCO와 OCH_3 의 수분과 반응성 그리고 이들의 경화속도와도 밀접한 관계가 있을 것으로 유추되며 이에 대한 보다 깊은 연구가 요구된다.

결론

본 연구에서는 건축용 실란트로 많이 사용되는 폴

리우레탄에 폴리실록산을 반응시켜 폴리실록산 변성 폴리우레탄을 합성하고, 이의 구조적 변화에 따른 점도의 변화 그리고 습도 및 온도와 같은 사용환경 조건에 의한 경화 거동이 이들의 유변 물성에 미치는 영향을 살펴본 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 폴리실록산 변성 폴리우레탄은 기존의 폴리우레탄에 비하여 높은 점도를 가지며 특히, 낮은 전단속도에서 점도가 급격한 증가를 보임을 확인하였다.

또한 폴리실록산 변성 폴리우레탄은 폴리실록산의 함량이 30%에서 가장 높은 점도를 가지며 그 이상 첨가의 경우 폴리우레탄에 비하여 상대적으로 유연한 폴리실록산 주사슬의 영향에 의하여 점도가 감소함을 확인할 수 있었다.

2. 사용 온도와 습도가 증가할 경우, 기존 폴리우레탄과 폴리실록산 변성 폴리우레탄의 말단에 존재하는 NCO가 수분과의 반응에 의하여 경화 및 분자량 증가가 발생하여 점도가 증가되며, 폴리실록산 변성 폴리우레탄이 기존의 폴리우레탄에 비하여 이러한 온도 및 습도의 점도 의존성이 높음을 알 수 있었다.

3. 폴리실록산 변성 폴리우레탄에 커플링제를 첨가하면 수분과 반응할 수 있는 OCH_3 의 증가에 의하여 경화가 촉진되어 점도가 증가하고 0.3 wt%에서 최대 점도를 얻을 수 있었다. 하지만 과량의 커플링제의 첨가는 잔류 NCO의 함량을 감소시켜 오히려 경화가 지연되며 그 결과, 점도가 다시 감소함을 확인할 수 있었다.

참고 문헌

1. M. Y. L. Chew, C. W. Wong, and L. H. Kang, "Durability of Building Facade Undertropical Condition", National University of Singapore, Singapore, 1996.
2. M. Y. L. Chew, X. Zhou, and Y. M. Tay, *Polym. Testing*, **20**, 87 (2001).
3. M. Y. L. Chew, *Polym. Testing*, **19**, 653 (2000).
4. M. Y. L. Chew, *Polym. Testing*, **19**, 643 (2000).
5. Gunter Oertel, "Polyurethane Handbook", Hanser Publishers, New York, 1985.
6. Hans R. Kricheldorf, "Handbook of Polymer of Synthesis", Marcel Dekker, Inc., New York, 1991.
7. N. N. Lakovenko and O. S. Shevchuk, *Applied Chemistry*, **71**, 1634 (1998).

8. M. Ghang, R. Wu, D. Chenx, and J. Chang, *ANTEC Technical Papers*, 1036 (1988).
9. I. Yigor, J. E. McGrath, J. S. Riffle, and L. L. Wickes, *Polym. Bull.*, **8**, 535(1982).
10. J. Kozakiewicz, *Progress in Organic Coatings*, **27**, 123 (1996).
11. G. KoBmehl and W. Neumaun, *Makromol. Chem.*, **187**, 1381(1986).
12. J. P. Pascault and Y. Camberlin, *Polym. Commun.*, **27**, 230(1986).
13. J. Kozakiewicz, *Progress in Organic Coatings*, **27**, 123 (1996).
14. D. W. Kang, M. S. Han, H. J. Kang, S. M. Lee, and Y. M. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 205 (2001).
15. S. M. Lee, "Preparation of High Performance Polyurethane Sealant Modified with Organo-silicone and Their Characteristics", Dankook University, Ph.D., 2002.
16. D. W. Kang, M. S. Han, H. J. Kang, S. M. Lee, and Y. M. Kim, *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**, 223(2001).
17. A. Ghijssels and J. Raadsen, *Pure Appl. Chem.*, **52**, 1359 (1980).