

나노 클레이를 사용한 수분산 폴리우레탄의 합성과 특성

천정미¹ · 정부영¹ · 유종선¹ · 박덕제² · 배재규² · 천제환^{1,3,†}

¹한국신발피혁연구소, ²대룡기업(주), ³부산대학교 고분자공학과
(2007년 9월 10일 접수, 2007년 10월 19일 채택)

Synthesis and Characterization of Waterborne Polyurethane Using Nanoclay

Jung Mi Cheon¹, Boo Young Jeong¹, Chong Sun Yoo¹, Duck Jei Park², Jae Kyu Bae², and Jae Hwan Chun^{1,3,†}

¹Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 614-100, Korea

²Dae Ryung Enterprise Co., Ltd., Kimhae, Kyoungnam 621-881, Korea

³Department of Polymer Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received September 10, 2007; Accepted October 19, 2007)

요약: 친환경적인 수분산 폴리우레탄은 코팅, 접착제 등의 분야에서 급속하게 사용되어지고 있다. 하지만 수분산 폴리우레탄은 용제형 폴리우레탄에 비해 내화학성, 내열성, 기계적 물성 등이 떨어져 이를 개선하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 본 연구에서는 polyester polyol, 4,4-dicyclohexylmethane diisocyanate (H₁₂MDI), dimethylolpropionic acid (DMPA), ethylenediamine (EDA) 및 유기화된 나노클레이를 사용하여 폴리우레탄/클레이 나노복합체의 열적, 기계적 물성을 측정 한 결과, 물성이 향상됨을 확인할 수 있었다. 또한, 나노클레이의 함량이 증가할수록 접착강도가 증가하였으며, 특히 3 wt% 함량일 때 최적의 접착력을 나타내었다.

Abstract: Waterborne polyurethane (WPU) which is environment friendly has been rapidly used in coating and adhesive industries. However, the WPU is deficient in chemical resistance, thermal resistance, and mechanical property compared to solvent-based polyurethane. In this study, the WPU was synthesized from two types of polyester polyols, 4,4-dicyclohexylmethane diisocyanate (H₁₂MDI), dimethylolpropionic acid (DMPA), triethylamine (TEA) and ethylenediamine (EDA), organophilic nanoclay. The thermal stability, mechanical property of the WPU nanocomposite dispersion increased with increasing clay concentration. Especially, their peel strength showed their maximum value at 3 wt% of organophilic nanoclay contents.

Keywords: waterborne polyurethane, clay, nanocomposite, adhesive

1. 서 론

최근에 무기-유기 고분자 hybrid제조에 관한 방법 중 무기 충상 광물을 고분자 매트릭스에 분산·박리시키는 나노복합재료에 특히 관심이 집중되고 있다[1,2]. 이들 나노복합체는 고성능 복합재료의 한 형태로 충상 구조를 갖는 실리케이트 점토광물을 고분자수지 내에 나노수준으로 분산시킨 재료로서 분산상의 크기가 기존의 마이크론 크기의 복합체에 비해 매우 미세하므로 낮은 분산계 함량에도 불구하고 입자의 비표면적이 비약적으로 증대되고, 입자간의 거리가 극히

짧기 때문에 연속상 즉, 고분자 매트릭스와 입자간 또는 입자와 입자간의 상호작용이 현저히 증가된다. 이로 인하여 소량의 첨가만으로도 고분자재료의 가공성, 신율 등을 저하시키지 않고 기계적 물성의 향상, 내열성 증대를 가져온다. 고분자/나노복합체 구조는 개질된 클레이와 고분자수지의 친화성 및 제조방법에 따라 고분자수지의 층간삽입정도가 달라지게 된다.

박리형 나노복합체(exfoliated nanocomposite)는 고분자 사슬의 층간침투가 광범위하게 일어남으로써 각각의 실리케이트 층이 서로 완전히 분리되어 규칙성이 깨진 상태로 고분자 매트릭스 내에 고루 분산된 형태를 가지게 되는 경우를 말한다. 이를 기존의 복합재료와 비교하여 볼 때, 나노복합체의 경우 클레이의 전표

[†]Corresponding author: e-mail: jhchun@kiflt.re.kr

면적이 매우 커져 고분자 매트릭스와 클레이간의 계면상호작용이 극대화되어 소량의 무기물 첨가로도 기존의 복합재료에서 발현되지 않았던 각종 물성 향상의 발현을 가능케 한다[26].

환경 친화적인 수분산 폴리우레탄은 접착제와 코팅제 분야에 많이 이용되고 있는데[3-8], 용제형 폴리우레탄에 비하여 화학적, 열적 안정성, 기계적 물성 등이 떨어져 이런 단점을 극복하기 위해 블렌드, 다른 고분자와 공중합, 가교 등의 방법 등의 연구가 진행되고 있다[9-18]. 또한 최근에는 폴리우레탄/클레이 나노복합체가 열적·기계적 성질의 상당한 향상 효과를 지니 주목을 받고 있다[19-21].

본 연구에서는 유기화 처리된 나노클레이를 함량에 따라 프리폴리머 단계에서 투입하여 수분산 폴리우레탄/클레이 나노복합체를 합성하였고 수분산 폴리우레탄/클레이 나노 복합체의 층간 삽입, 박리 여부, 기계적 물성, 열안정성, 접착강도 등의 물성변화에 대하여 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서 사용한 나노 클레이는 양이온 교환능(cation exchange capacity, CEC)이 90 mequiv./100 g인 Southern Clay Products (Gonzales, TX, USA)사의 Cloisite® 15A를 80°C 진공하에 24시간 동안 건조하여 사용하였다. 폴리우레탄 반응에서 폴리올은 대원포리머사의 폴리에스테르 타입의 폴리올인 DT-1001 (adipic acid/neopentylglycol, Mw = 2,000 g/mol), DT-2010 (adipic acid/ethylene glycol, Mw = 2,000 g/mol)을 사용하였고, 디이소시아네이트는 Aldrich사의 4,4-dicyclohexylmethane diisocyanate (H₁₂MDI), 친수성을 도입하기 위하여 Aldrich사의 dimethylol propionic acid (DMPA), 촉매는 Aldrich사의 dibutyltin dilaurate (DBTDL), 사슬연장제로 Junsei Chemical사의 ethylene diamine (EDA)과 용제는 Junsei Chemical사의 methyl ethyl ketone (MEK)를 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 접착용 EVA 폼은 EVA resin (DuPont), 가교제(DCP), MgCO₃, Stearic acid, Zinc stearate, TiO₂, 발포제(JTR-M)를 혼합하여 제조한 경도 55~60의 Compression molded EVA foam을 사용하였다. 프라이머(primer)로는 동성NSC에서 판매되는 D PLY P-6-2를 사용하였으며 접착제로는 동성NSC의 수성형 폴리우레탄 접착제(AQUACE W-01)를 사용하였다. EVA foam과 접착한 피착체로는 고무 가황물을 사용하였으며 천연고무(NR: 말레이시아 SMR #20), 가황촉진제(TS, 동양화학), sulfur (S, 세광화학) 등을 배합한 후 155°C에서 2.5분간 가황시킨 것을 사

용하였다. 고무용 프라이머로는 동성NSC에서 판매되는 고무용 수성 프라이머(PR-505)를 사용하였다.

2.2. 폴리우레탄/클레이 나노복합체의 합성

폴리우레탄/클레이 나노복합체는 prepolymer mixing 법에 의해 합성하였다. 교반기, 냉각기, 질소 주입구, 시료 주입구가 부착된 500 mL의 4구 플라스크에 일정량의 폴리올을 주입하고 진공하에 약 80~95°C에서 30분 동안 degassing을 하였다.

반응은 Figure 1의 합성 경로에 따라 Table 1에 나타낸 조건하에서 각각 neopentylglycol과 ethylene glycol로 조성된 두 가지 타입의 폴리에스테르 폴리올에 클레이의 함량을 전체 고형분의 0, 1, 3, 5 wt% 투입하여 70~90°C에서 충분히 교반시킨 다음 XRD를 통해 클레이의 분산정도를 알아보았다. 다음으로 온도를 30~40°C로 내린 후 DMPA를 첨가해 강력교반을 하고, H₁₂MDI를 투입한 후 80~90°C가 될 때까지 서서히 승온시킨 다음 반응을 진행하였다. 반응물의 NCO 함량을 dibutylamine back-titration법을 통해 이론적 NCO 함량에 도달할 때까지 반응시켜 계속해서 측정하였고, MEK는 NCO 말단기를 가진 프리폴리머 혼합물이 될 때까지 점도 조절을 위해 투입하였으며, TEA를 투입해 카르복실기를 중화하였다. 그리고 증류수를 투입해 강하게 교반하여 수분산시키고 사슬연장제인 EDA를 상온에서 1시간 가량 dropping한 후, IR을 측정해 가며 NCO 피크(2,270 cm⁻¹)가 완전히 사라질 때까지 반응시켰다. 그리고 반응 혼합물 중의 용매를 evaporator

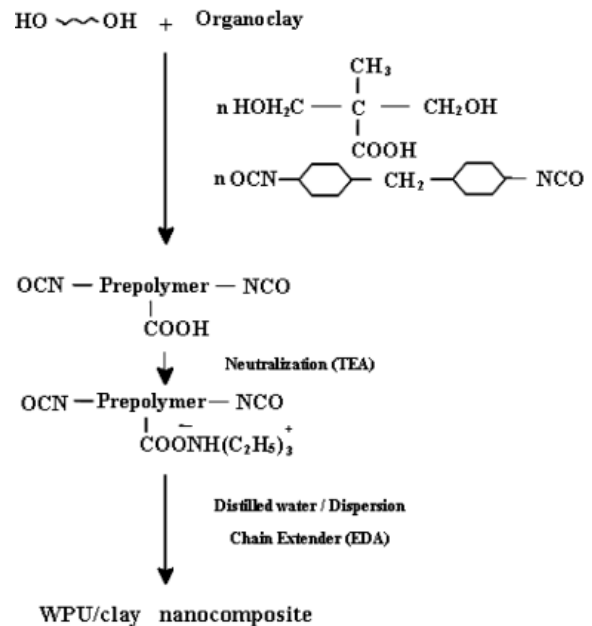


Figure 1. Schematic diagram for synthesis of the WPU/clay nanocomposite dispersions.

Table 1. Sample designation and composition of WPU/clay nanocomposite

Sample designation	Composition (equivalent)					DMPA (wt%)	Clay (wt%)	
	Polyol	DMPA	H ₁₂ MDI	TEA	EDA			
N-20 series	N-2.0 0	0.6	0.4	1.5	0.4	0.5	3.12	0
	N-2.0 1	0.6	0.4	1.5	0.4	0.5	3.12	1
	N-2.0 3	0.6	0.4	1.5	0.4	0.5	3.12	3
	N-2.0 5	0.6	0.4	1.5	0.4	0.5	3.12	5
E-20 Series	E-2.0 0	0.6	0.4	1.5	0.4	0.5	3.12	0
	E-2.0 1	0.6	0.4	1.5	0.4	0.5	3.12	1
	E-2.0 3	0.6	0.4	1.5	0.4	0.5	3.12	3
	E-2.0 5	0.6	0.4	1.5	0.4	0.5	3.12	5

를 사용하여 제거한 후 총 고형분이 30 wt% 수화 상태인 폴리우레탄/클레이 나노복합체를 제조하였다.

2.3. 폴리우레탄/클레이 나노복합체의 분석

폴리우레탄/클레이 나노복합체의 구조를 분석하기 위하여 JASCO사의 Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR 430) 사용하여 4,000~400 cm⁻¹ 범위에서 스펙트럼을 분석하였다. 또한, XRD분석을 통하여 유기화된 클레이의 구조와 더불어 고분자가 층상 실리케이트의 층간으로 삽입되었는지 여부를 확인하기 위하여 Rigaku 사의 X-선 회절장치(D/max-III-A type)로 Ni filter로 여과한 CuK α 선을 사용하여 X-선 회절강도 분포 곡선을 얻었다. TA instrument사의 differential scanning calorimetry (DSC Q-100)를 사용하여 -100~100°C에서 질소 주입하에 승온 속도 10°C/min으로 하여 시료의 유리 전이 온도(T_g)를 측정하였다. 열적 안정성은 Perkin Elmer사의 thermogravimetry analysis (TGA)를 사용하여 질소 주입하에 10°C/min의 승온 속도로 시료를 5.0 mg 계량하여 측정하였다. 기계적 성질을 관찰하기 위하여 측정된 인장강도 시편은 ASTM D638에 따라 제작하였으며, 인장시험은 길이 25 mm, 폭 5 mm, 두께 1 mm의 5개 시편을 만들어 인장속도 500 mm/min로 하여 PME Korea사의 DTU-900인 universal testing machine (UTM)을 이용하여 측정하였으며 얻어진 데이터 값 중에서 최소값과 최대값을 제외한 나머지의 평균값을 결과치로 하였다.

2.4. 폴리우레탄 클레이 나노복합체의 접착시험

합성된 폴리우레탄 클레이 나노복합체를 접착제로 응용하기 위하여 EVA foam과 고무 가황물을 접착하였다. 고무의 접착면을 톨루엔으로 적신 솔로 씻어내어 60°C에서 30분간 건조시킨 후 사용하였다. 시편의 규격은 20 × 100 mm로 하였으며 고무의 접착면에 고무용 프라이머인 PR-505를 1회 도포하고 60°C에서 5분간 건조시켰다. 또한 UV형 프라이머가 도포된 EVA

foam에 UV 처리를 2회 한 후 상온에 방치하였다. 프라이머가 처리된 EVA foam 및 고무 시편에 합성된 수분산 폴리우레탄 접착제를 도포하여 60°C에서 5분간 건조한 후 피착체를 서로 붙이고 hand roller를 사용하여 약 3~4 kg의 하중을 가하여 양면 2회 압착하여 접착하였다. 접착 후 실온에서 24시간 방치 후 만능인장시험기(PME Korea, DTU-900HMA)를 사용하여 인장속도 200 mm/min로 180° 박리강도를 측정하였다. 접착력은 동일시편 3개를 측정된 평균값으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 폴리우레탄/클레이 나노 복합체의 구조 확인

폴리우레탄/클레이 나노 복합체의 구조 확인을 위하여 FT-IR 스펙트럼 분석한 결과를 Figure 2에 나타냈다. Figure 2(a)를 보면 2,270 cm⁻¹ 부근의 NCO 피크가 없고 3,300~3,500 cm⁻¹ 부근에서 우레탄기의 NH에 의한 특성 피크, 1,740 cm⁻¹ 부근의 우레탄의 카르보닐기에 의한 특성피크가 관찰되었고, 1,640 cm⁻¹ 부근에서 -NH- bending 피크가 나타나는 것으로 보아 폴리우레탄이 합성되었음을 확인하였다. Figure 2(b)는 순수한 폴리우레탄의 스펙트럼과 비교했을 때 새로운 특성피크를 발견하기 어려운 것으로 볼 때 클레이는 폴리우레탄과 주요한 화학적인 결합을 하지 않은 것으로 추정된다.

또한 XRD분석을 통하여 유기화된 클레이의 구조와 더불어 고분자가 층상 실리케이트의 층간으로 삽입되었는지 여부를 확인하였다. Figure 3에서 폴리우레탄/클레이 나노복합체인 N-20 5에서는 순수한 폴리우레탄과 같은 영역에서 특성 피크가 나타나고 클레이의 특성 피크는 2 θ = 3.4에서 나타난다. 클레이의 특성 피크가 폴리우레탄/클레이 나노복합체를 형성할 때는 완전히 사라져 효과적으로 합성이 되었고 이는 대부분의 클레이가 잘 박리되어 고분자에 잘 삽입되었음을 의미한다[19,20,22-24].

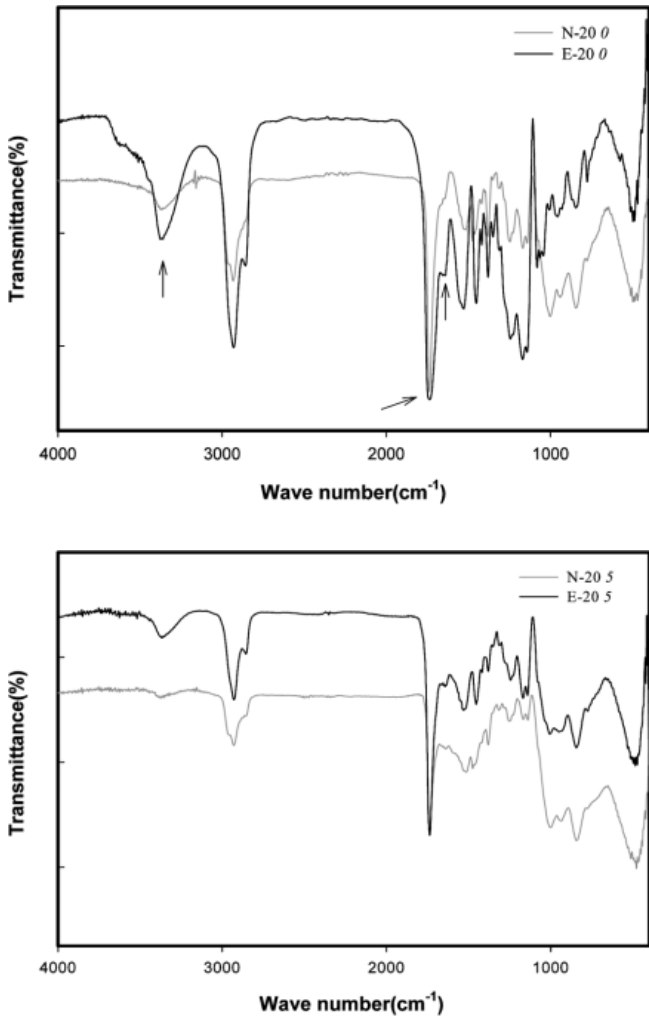


Figure 2. FT-IR Spectra of typical WPU/clay nanocomposite.

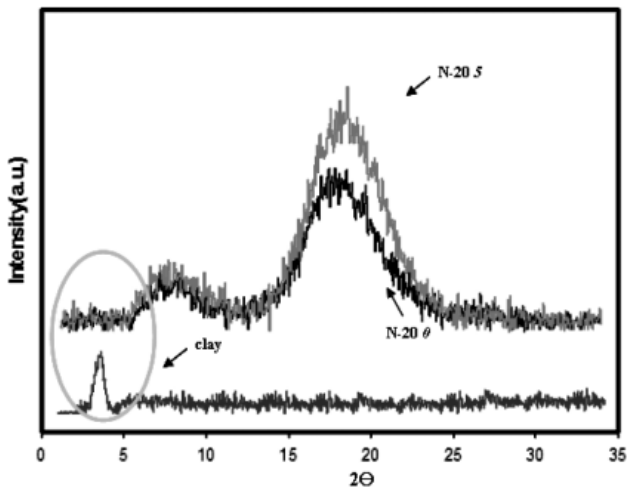


Figure 3. XRD of WPU/clay nanocomposite.

3.2. 폴리우레탄/클레이 나노복합체의 열적 특성

DSC 분석. Figure 4는 클레이의 함량을 변화시켜 제조한 폴리우레탄/클레이 나노복합체의 DSC의 결과이다. Figure 4에서 보는 바와 같이 폴리올의 종류에 관계없이 클레이 함량이 증가함에 따라 T_g 가 약간씩 높아지는데, 이는 클레이가 삽입됨으로써 폴리우레탄의 소프트세그먼트의 분자 내 사슬 유동성이 억제받기 때문인 것으로 추정된다.

TGA분석. Figure 5는 폴리우레탄/클레이 나노복합체의 TGA 분석 결과이다. Figure 5의 TGA 그래프에서 완전 열분해 온도에서 순수한 폴리우레탄이 폴리우레탄/클레이 나노복합체보다 열중량 감소량이 더 높다는 것을 볼 때 폴리우레탄/클레이 나노복합체의 열안정성이 약간 향상되었음을 확인할 수 있었다[25]. 이는 유기화된 클레이의 층간 거리가 확대되면서 고분자 내에 분산성이 증가하기 때문으로 생각된다.

나노복합체와 순수한 폴리우레탄의 초기 열분해 온

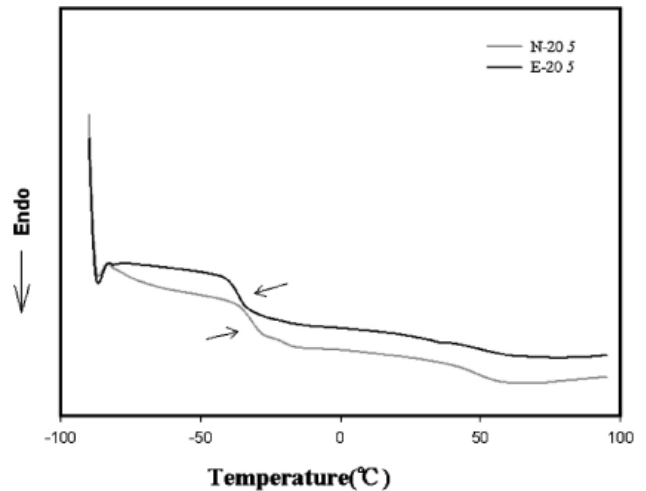
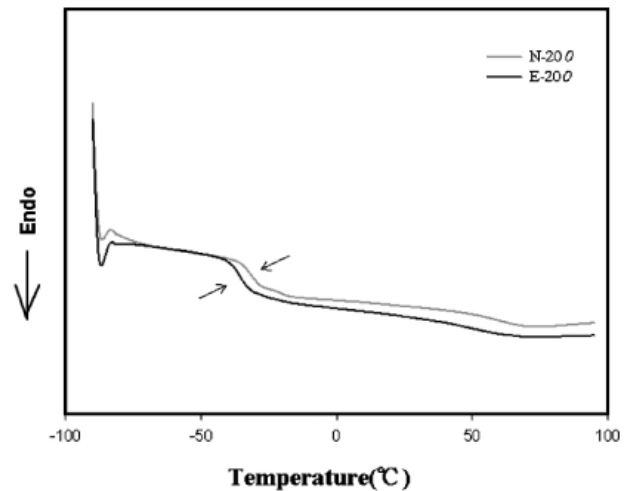


Figure 4. DSC of WPU/clay nanocomposite.

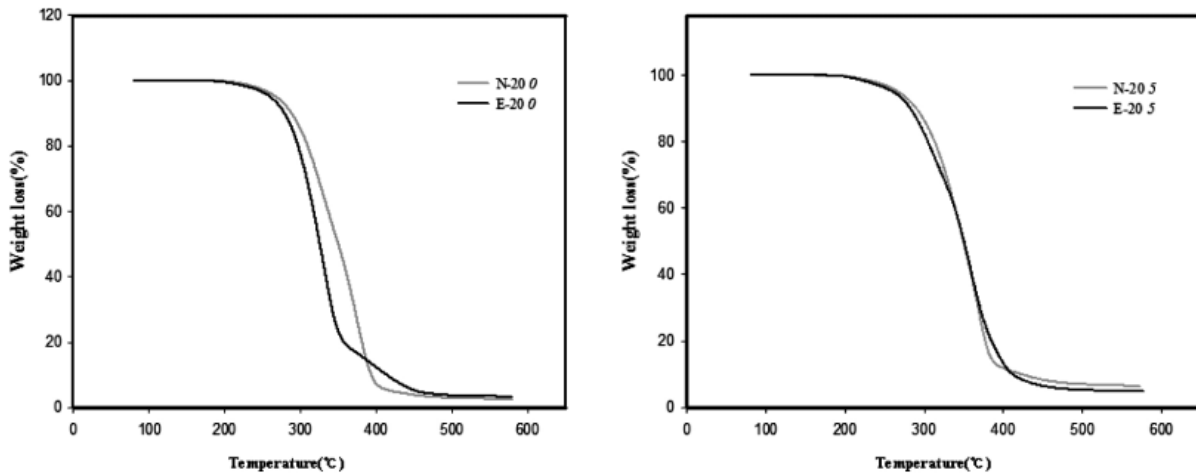


Figure 5. TGA thermograms of WPU/clay nanocomposite.

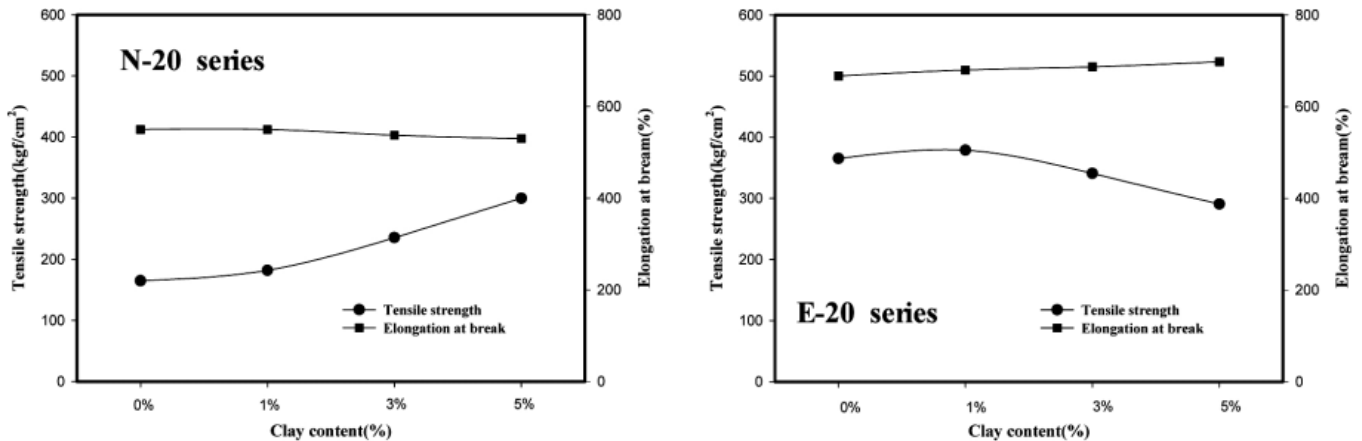


Figure 6. Mechanical properties of WPU/clay nanocomposite.

도는 큰 차이가 없으며 기울기가 완만해짐에 따라 열분해 속도가 저하되었음을 알 수 있다. 또한, 완전 열분해 온도는 순수한 폴리우레탄보다 나노 복합체가 더 높게 나타나며 순수한 폴리우레탄의 열중량 감소량이 더 높다는 것을 볼 때 폴리우레탄/클레이 나노복합체의 열안정성이 조금 향상되었음을 확인할 수 있었다.

600°C로 가열 후의 잔류량은 클레이의 함량이 증가함에 따라 비례하여 서서히 증가하였다. 이와 같은 타르 형성 결과는 이미 여러 연구의 결과에서도 많이 볼 수 있는데 클레이와 같은 점토 입자와 매트릭스 고분자 사이의 양호한 인력뿐 아니라 무기물질인 점토가 가지는 높은 열저항(heat-resistance) 때문으로 생각할 수 있다[1,2].

3.3. 폴리우레탄/클레이 나노복합체의 기계적 물성

제조한 폴리우레탄/클레이 나노복합체의 인장강도 및 신장률을 측정 한 결과를 Figure 6에 나타내었다.

Figure 6에서 보는 바와 같이 E-20이 N-20 series에 비해 인장강도가 높게 나타났다. 이는 N-20의 메틸기가 분지되어 입체배열이 불규칙적인 배열을 유발해 결정화를 억제하기 때문으로 판단된다. 또한 클레이의 함량이 증가함에 따라 N-20 series는 인장강도가 증가하며, 또한 E-20시리즈는 클레이의 함량이 1 wt%까지만 값이 증가하는 것을 볼 때 과량의 클레이의 효과적인 분산이 떨어져 강도 저하를 초래하는 defect로 작용하기 때문에 강도 저하가 나타나는 것으로 여겨진다.

신장률은 클레이 함량이 증가함에 따라 N-20 series에서는 순수한 폴리우레탄보다 조금씩 감소함을 보이고 E-20 series에서는 조금씩 증가함을 보인다.

3.4. 폴리우레탄/클레이 나노복합체의 접착력

Figure 7은 폴리우레탄/클레이 나노복합체의 접착력을 나타낸 결과이다. Figure 7에서 보는 바와 같이 기존 시판되는 폴리우레탄 접착제보다 본 실험에서 합성한 N-20 및 E-20 시리즈의 접착력이 현저히 높음을

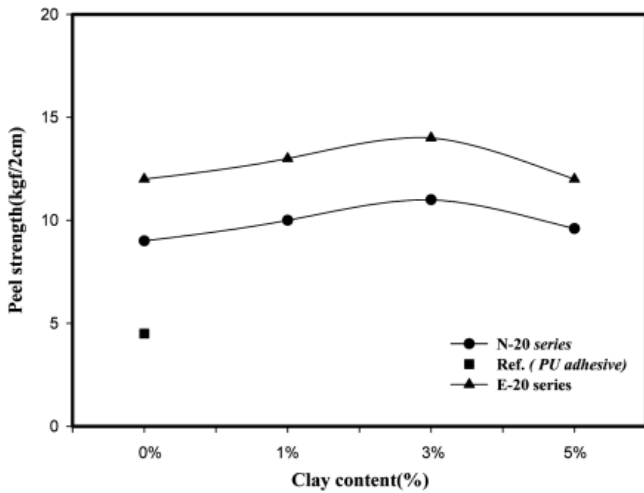


Figure 7. Peel strength at different clay content of WPU/clay nanocomposite.

알 수 있다. 이는 기계적 물성 결과에서 보는 바와 같이 클레이 함량 증가에 따른 응집력 향상에 기인한 것으로 생각된다. 또한 클레이의 함량이 증가함에 따라 접착강도는 점차 증가하였고 클레이 함량이 3 wt%가 될 때 최대값을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 폴리올과 클레이의 함량별로 수분산 폴리우레탄/클레이 나노복합체를 합성하였다.

1) XRD에서 Cloisite[®]15A의 특징적인 피크가 완전히 사라지고 순수한 폴리우레탄의 피크만 나타나는 것을 통해 박리형 구조를 가진 나노복합체가 합성되었음을 확인하였고 IR 측정 결과 클레이가 폴리우레탄과 어떤 화학적인 반응을 하지 않았음을 알 수 있다.

2) 나노복합체와 순수한 폴리우레탄의 초기 열분해 온도는 큰 차이가 없었으며, 완전 열분해 온도는 순수한 폴리우레탄보다 나노복합체가 더 높게 나타나며 순수한 폴리우레탄의 열중량 감소량이 더 높다는 것을 볼 때 폴리우레탄/클레이 나노복합체의 열안정성이 다소 향상되었다. 또한, 폴리올의 분자구조에 관계없이 클레이 함량이 증가함에 따라 T_g 가 약간씩 높아졌다.

3) 나노복합체의 인장강도는 N-20 시리즈에서 클레이의 함량이 증가함에 따라 증가하고 신장률은 클레이의 함량이 증가함에 따라 조금씩 감소하는 경향을 보였다.

4) 폴리우레탄/클레이 나노복합체의 접착력을 기존의 폴리우레탄 제품과 비교할 때 클레이 투입 전·후 모두 상당히 높은 값을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 ‘2007 지역산업기반기술개발사업’ 과제 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. E. Lee and H. J. Kim, *Polymer (Korea)*, **29**, 177 (2005).
2. H. R. Fischer, L. H. Gielgens, and T. P. M. Koster, *Acta. Polym.*, **50**, 122 (1999).
3. G. N. Chen and K. N. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**, 1609 (1997).
4. D. Diterich, W. Keberie, and H. Witt, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.*, **9**, 40 (1970).
5. F. M. B. Coutinho and M. C. Delpech, *Polym. Testing*, **15**, 103 (1996).
6. M. C. Delpech and F. M. B. Coutinho, *Polym. Testing*, **19**, 939 (2000).
7. C. H. Shao, J. J. Huang, G. N. Chen, J. T. Yeh and K. N. Chen, *Polym. Degrad. Stab.*, **65**, 359 (1999).
8. F. M. B. Coutinho and M. C. Delpech, *Polym. Degrad. Stab.*, **70**, 49 (2000).
9. M. Hirose, J. Zhou, and K. Nagai, *Prog. Org. Coat.*, **38**, 27 (2000).
10. T. Bremner, D. J. T. Hill, M. I. Killen, J. H. O'Donnell, P. J. Pomery, D. St. John, and A. K. Whittaker, *J. Appl. Polym. Sci.*, **65**, 939 (1997).
11. M. S. Yen and P. Y. Tsai, *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 233 (2003).
12. B. K. Kim, J. C. Lee, and K. H. Lee, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.*, **31**, 1241 (1994).
13. H. Z. Zhuang, A. Camberlin Jr., and D. M. Hercules, *Macromolecules*, **30**, 1153 (1997).
14. R. Adhikari, P. A. Gunatillake, S. J. McCarthy, and G. F. Meijs, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2979 (1999).
15. B. K. Kim and J. C. Lee, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **34**, 1095 (1996).
16. T. O. Ahn, S. U. Jung, H. M. Jeong, and S. W. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 43 (1994).
17. J. Y. Kwon and H. D. Kim, *Macromol. Res.*, **14**, 373 (2006).
18. K. Mequanint and R. Sanderson, *Polymer*, **44**, 2631 (2003).

19. G. Gorrasi, M. Tortora, and V. Vittoria, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **43**, 2454 (2005).
20. J. H. Chang and Y. U. An, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **40**, 670 (2002).
21. R. Xu, E. Manias, A. Snyder, and J. Runt, *Macromolecules*, **34**, 337 (2001).
22. M. A. Osman, V. Mittal, M. Morbidelli, and U. W. Suter, *Macromolecules*, **36**, 9851 (2003).
23. B. Finnigan, K. Jack, K. Campbell, P. Halley, R. Truss, P. Casey, D. Cookson, S. King, and D. Martin, *Macromolecules*, **38**, 7386 (2005).
24. Y. I. Tien and K. H. Wei, *Macromolecules*, **34**, 9045 (2001).
25. Y. K. Yang, T. S. Hwang, and E. H. Hwang, *Polymer (Korea)*, **30**, 129 (2006).
26. 李星昊, MMT담지 메탈로센촉매에 의한 Polyethylene/Clay Nanocomposite 합성, 漢陽大學校 大學院, 碩士學位論文 (2004).