

나노 산화아연을 사용한 수분산 폴리우레탄의 합성과 특성

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

¹한국신발 · 피혁연구소, ²대룡기업(주), ³부산대학교 고분자공학과
(2008년 11월 3일 접수, 2008년 12월 9일 수정, 2008년 12월 9일 채택)

Synthesis and Characterization of Waterborne Polyurethane using Nano Zinc oxide

Jung Mi Cheon¹, Boo Yeong Jeong¹, Chong Sun Yoo¹, Duck Jei Park², 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 November 3, 2008; Revised December 9, 2008; Accepted December 9, 2008)

요약: 본 연구에서는 polyester polyol, 4,4-dicyclohexylmethane diisocyanate (H₁₂MDI), dimethylolpropionic acid (DMPA), ethylenediamine (EDA) 및 나노 ZnO (SUNZnO)를 사용하여 폴리우레탄/나노 ZnO를 합성하였다. 나노 ZnO를 고형분의 0~1.0 wt%로 프리폴리머 단계에서 첨가하고 또한, 이온성기를 함량별로 도입하여 폴리우레탄/나노 ZnO를 합성하여 열적 성질, 기계적 성질을 검토하였다. 나노 ZnO 함량별로 혼입하였을 때 유리전이온도는 뚜렷한 경향을 보이지 않고 이온성기 함량이 증가함에 따라 T_g는 다소 상승하는 결과를 보였으며, 나노 ZnO의 혼입량과 이온성기 함량이 증가함에 따라 인장강도와 100% 탄성률은 대체로 증가하고 파단신율은 감소하는 경향을 보였다.

Abstract: In this study, waterborne polyurethane (WPU)/nano ZnO was synthesized from various polyester polyols, 4,4-dicyclohexylmethane diisocyanate (H₁₂MDI), dimethylolpropionic acid (DMPA), triethylamine (TEA) and ethylenediamine (EDA), nano ZnO. The contents of metal oxide were varied from 0 to 1.0 wt% of total solid. The effects of nano ZnO contents and ionic contents in the WPU/nano ZnO on thermal, mechanical properties were studied. The glass transition temperature (T_g) of WPU/nano ZnO do not show a distinct tendency with incorporation of nano ZnO and the T_g of WPU/nano ZnO a little increased with increase of DMPA contents. The tensile strength and 100% modulus increase and elongation at break decreases with increase of nano ZnO contents and DMPA contents.

Keywords: waterborne polyurethane, nano metal oxide (ZnO)

1. 서 론

폴리우레탄은 화학조성 및 화학구조에 따라 다양한 물리적 성질을 지니므로 현대 기술에서 다방면에 활용되고 있는 유용한 고분자 물질로써 건축 배관용 자재에서부터 섬유나 접착제에 이르기까지 그 용도는 매우 광범위하다. 1937년 독일에서 Otto Bayer와 그의 공동연구자들이 최초로 폴리우레탄을 합성한 이후 그 구조를 제어하고 물성을 개선하기 위한 연구가 꾸준

하게 진행되어 왔다[1,2]. 최근에는 점차 환경에 대한 인식이 달라지면서 수분산 폴리우레탄이 접착제와 코팅분야에서 많이 이용되고 있는데 유기용제의 사용량이 낮고 최종단계에서 대부분 제거되기 때문에 친환경적이지만 내수성, 내용제성, 열적 안정성, 기계적 물성 등이 떨어져 이를 극복하기 위해 블렌드, 다른 고분자와 공중합, 가교 등 여러 방법의 연구가 진행되고 있으며 특히, 무기-유기 고분자 hybrid 제조에 관한 관심이 집중되고 있다[3-6].

폴리우레탄의 고기능화를 위해서 무기물인 나노 크기의 충전제를 첨가하는 입자분산형 복합재료에서 섬

†Corresponding author: Jae Hwan Chun (jhchun@kiflt.re.kr)

Table 1. Sample designation and composition of WPU/nano ZnO

Sample Designation	Composition (Equivalent)					DMPA (wt%)	SUNZnO (wt%)
	Polyol	DMPA	H ₁₂ MDI	TEA	EDA		
B-20 0	0.52	0.48	1.5	0.48	0.5	4.07	0
B-20 0.3	0.52	0.48	1.5	0.48	0.5	4.07	0.3
B-20 0.6	0.52	0.48	1.5	0.48	0.5	4.07	0.6
B-20 1.0	0.52	0.48	1.5	0.48	0.5	4.07	1.0
N-20 0	0.52	0.48	1.5	0.48	0.5	4.07	0
N-20 0.3	0.52	0.48	1.5	0.48	0.5	4.07	0.3
N-20 0.6	0.52	0.48	1.5	0.48	0.5	4.07	0.6
N-20 1.0	0.52	0.48	1.5	0.48	0.5	4.07	1.0
B-20 3.0	0.61	0.39	1.5	0.39	0.5	3.0	0.6
B-20 4.5	0.49	0.51	1.5	0.51	0.5	4.5	0.6
B-20 6.0	0.40	0.60	1.5	0.60	0.5	6.0	0.6
B-20 8.0	0.30	0.70	1.5	0.70	0.5	8.0	0.6
N-20 3.0	0.61	0.39	1.5	0.39	0.5	3.0	0.6
N-20 4.5	0.49	0.51	1.5	0.51	0.5	4.5	0.6
N-20 6.0	0.40	0.60	1.5	0.60	0.5	6.0	0.6
N-20 8.0	0.30	0.70	1.5	0.70	0.5	8.0	0.6

유 강화형 복합재료에 이르기까지 여러 가지 형태로 연구되고 있으며 또한 이들의 물리적 특성에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다. 나노 복합재료는 나노 크기의 충전제를 고분자수지 내에 나노 수준으로 분산시킴으로써 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 분자재료의 가공성, 신율등을 저하시키지 않고 기계적 물성의 향상을 가져온다고 보고되어 있다[7-12].

전기화학적방법, 화학적 이온환원법, 졸겔법, 광화학적방법 등 다양한 방법의 나노 입자 형성 제어 기술로 나노입자를 합성하여 형성된 금속 산화물은 발수, 방오, 부식방지, 미려한 외관 개선, 난연성의 증가, 기계적 물성 증가, 기체나 액체에 대한 차단성 증가, 투명성 증가 등 다양한 물성이 향상되는 등 일반적으로 충전제의 혼입은 고분자 복합재료의 기계적 성질에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[13].

따라서 본 연구에서는 나노 입자크기의 금속 산화물 나노 ZnO를 매트릭스에 대해 일정한 wt%로 프리폴리머 단계에서 첨가하고 이온성기를 함량별로 도입하여 수분산 폴리우레탄/나노 ZnO을 합성하였으며, 합성된 수분산 폴리우레탄/나노 ZnO의 열적성질, 기계적 물성변화를 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서 사용한 폴리올로는 대원포리머사의 폴리에스테르 타입의 DT-2040 (adipic acid/1.4 butanediol, Mw = 2000 g/mol, N-20), DT-1001 (adipic acid/neopentylglycol, Mw = 2000 g/mol, B-20)을 사용하였고, 이소시아네이트로 Aldrich사의 4,4-dicyclohexylm ethane diisocyanate (H₁₂MDI)를 사용하였다. 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 정제공정 없이 그대로 사용하였다. 그리고 나노 ZnO는 (주)선진화학의 SUNZnO (나노 크기의 금속 산화물, 나노 ZnO)를 80°C 진공하에 24 h동안 건조하여 사용하였다.

2.2. 수분산 폴리우레탄/나노 ZnO의 합성

수분산 폴리우레탄/나노 ZnO 나노복합체는 prepolymer mixing법에 의해 합성하였다. 폴리올을 교반기, 냉각기, 질소 주입구, 시료주입구가 부착된 4구 플라스크에 넣고 교반하면서 진공하에 약 80~95°C에서 30 min동안 degassing을 하였다.

반응은 Table 1에 나타낸 조건에 따라 폴리올에 나노 ZnO의 함량을 전체 고형분의 0, 0.3, 0.6, 1.0 wt% 투입하여 70~90°C에서 충분히 교반시킨 후 온도를

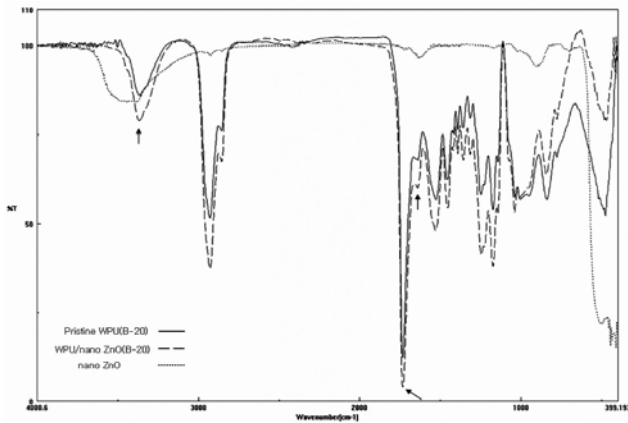


Figure 1. FT-IR Spectra of typical WPU/nano ZnO.

30~40°C로 내린 다음 DMPA의 함량을 0, 3.0, 4.5, 6.0, 8.0 wt%를 첨가해 강력교반을 하고, H₁₂MDI를 투입한 후 80~90°C가 될 때까지 서서히 승온시킨 다음 반응을 진행하였다. 반응물의 NCO 함량은 dibutylamine back-titration법을 통해 이론적 NCO함량에 도달할 때까지 반응시키어 계속해서 측정하였고, MEK를 NCO 말단기를 가진 프리폴리머 혼합물이 될 때까지 점도 조절을 위해 투입하였으며, triethylamine (TEA)를 투입해 카르복실기의 중화를 하였다.

그리고 증류수를 투입해 강하게 교반하여 수분산시키고 사슬연장제인 EDA를 상온에서 1 h가량 dropping 한 후, IR을 측정해가며 NCO 피크(2270 cm⁻¹)가 완전히 사라질 때까지 반응시켰다. 그리고 반응 혼합물 중의 용매를 evaporator를 사용하여 제거한 후 총 고형분이 30 wt% 수화 상태인 수분산 폴리우레탄/나노 ZnO를 제조하였다.

2.3. 수분산 폴리우레탄/나노 ZnO의 분석

수분산 폴리우레탄/나노 ZnO 구조를 분석하기 위하여 JASCO사의 Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR 430)를 사용하였다. KBr법을 사용하여 스캔은 32회, 분석은 4 cm⁻¹로 하여 4000~400 cm⁻¹ 범위에서 투광도 스펙트럼을 분석하였다. 또한, XRD분석을 통하여 나노 ZnO의 구조와 더불어 수분산 폴리우레탄/나노 ZnO를 확인하기 위하여 Rigaku 사의 X-선 회절장치를 사용하였다. XRD 측정을 위한 시료 50°C 오븐에서 완전 건조한 다음 24 h동안 진공 건조시켜 준비하였고 Ni filter로 여과한 CuKα선을 이용하여 tube voltage는 45 kV, tube current 40 mA 조건에서 측정하여 X-선 회절강도 분포곡선을 얻었다. TA instrument사의 differential scanning calorimetry (DSC Q-100)을 사용하여 -100~100°C에서 질소 주입하에 승온 속도 10 °C/min으로 하여 시료의 유리 전이 온도(T_g)를 측정하

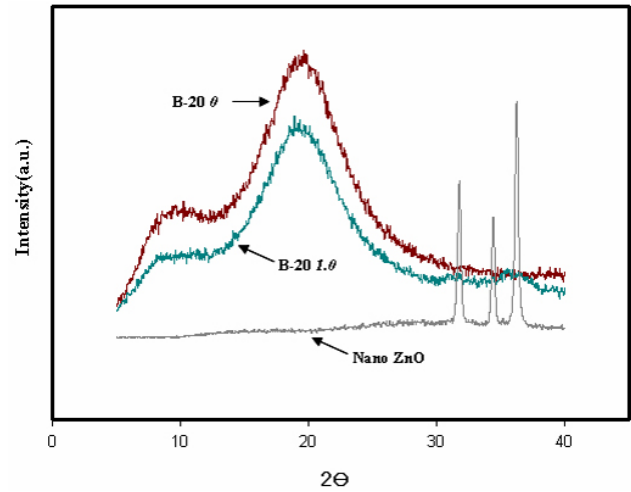


Figure 2. XRD of WPU/nano ZnO.

였다. 열적 안정성은 Perkin Elmer사의 thermalgravimetry 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 PME Korea사의 DTU-900인 universal testing maching (UTM)을 이용하여 값을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수분산 폴리우레탄/나노 ZnO의 구조 확인

Figure 1은 수분산 폴리우레탄/나노 ZnO의 FR-IR spectra이다. 수분산 폴리우레탄 제조 시 폴리올에 나노 ZnO를 혼입하는 공정을 통해서 만들어진 수분산 폴리우레탄/나노 ZnO의 spectrum에서 2270 cm⁻¹ 부근의 NCO 피크가 없고 3300~3500 cm⁻¹ 부근에서 우레탄기의 NH 에 의한 특성 피크, 1,740 cm⁻¹ 부근의 우레탄의 카르보닐기에 의한 특성피크가 관찰되었고, 1640 cm⁻¹ 부근에서 -NH- bending 피크가 나타나는 것으로 보아 폴리우레탄이 합성되었음을 확인하였다. 이를 순수한 폴리우레탄의 특성 피크와 비교했을 때 특별히 새로이 형성된 피크는 발견하지 못했다. 이러한 결과는 나노 ZnO의 특성 피크들이 폭넓게 나타난 폴리우레탄 피크들과 중첩되어 나타나며 주요한 화학적인 결합은 없는 것으로 생각된다.

수분산 폴리우레탄/나노 ZnO의 구조 확인과 더불어 XRD를 이용하여 수분산 폴리우레탄/나노 ZnO의 구조적 변화를 확인하였다. Figure 2의 XRD를 보면 다결정구조인 나노 ZnO는 결정부분의 산란에 의한 회절패턴이 2θ = 30~40° 부근에서 뚜렷하게 나타난다. 수분산 폴리우레탄과 비교하여 수분산 폴리우레탄/나

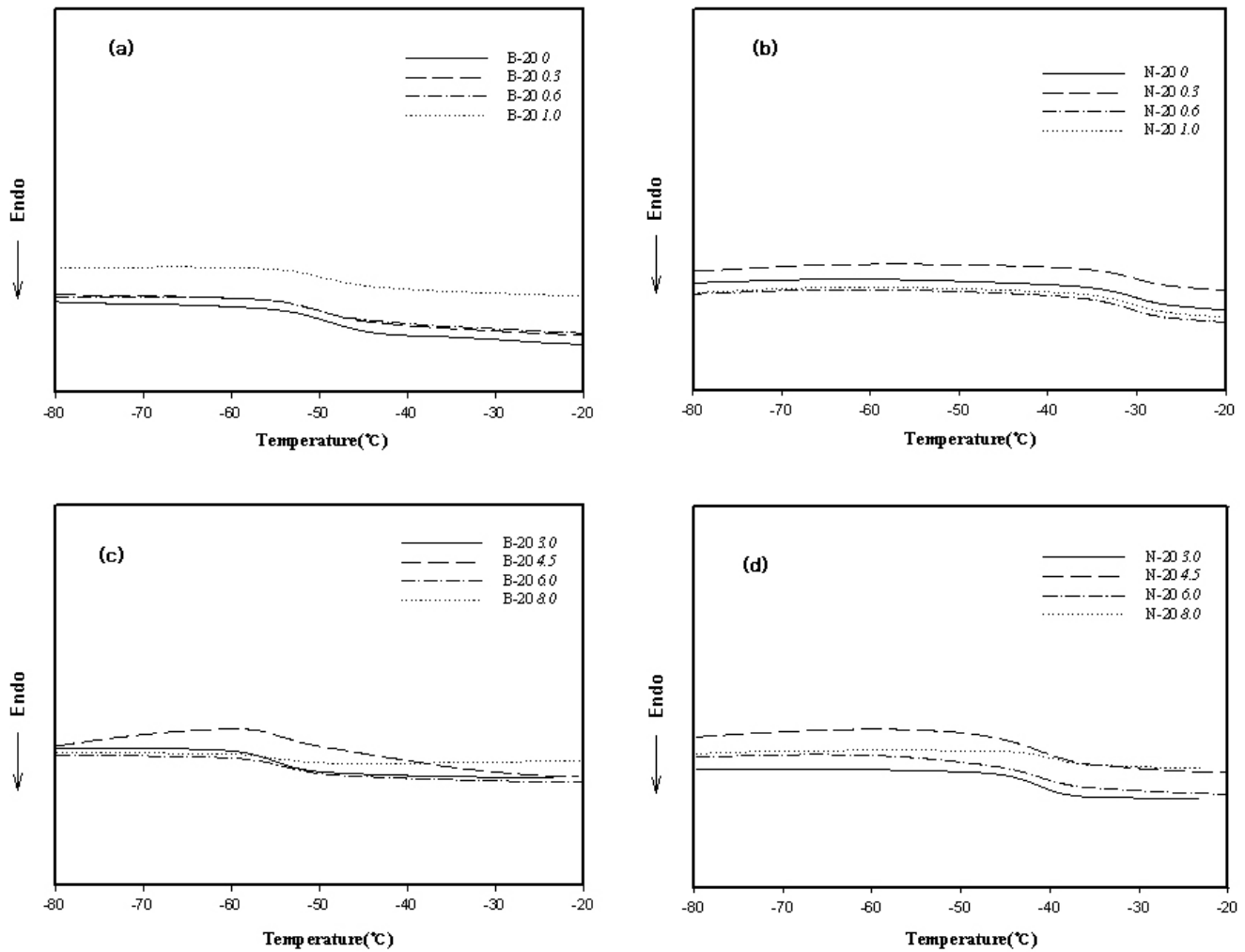


Figure 3. DSC of WPU/nano ZnO with SUNZnO contents (a), (b) and DMPA contents (c), (d).

노 ZnO의 패턴에서는 나노 ZnO과 비슷한 위치의 회절각도에서 낮은 세기의 새로운 결정 피크들이 폭넓게 나타남을 알 수 있다. 이는 나노 ZnO의 결정영역에 수분산 폴리우레탄이 부분적으로 삽입되어 결정의 배열에 영향을 미친 것으로 생각된다.

3.2. 수분산 폴리우레탄/나노 ZnO의 열적 특성

수분산 폴리우레탄/나노 ZnO의 열적 성질을 알아보기 위하여 시험한 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC)의 결과를 Figure 3와 Table 2에 나타내었다. 수분산 폴리우레탄에 나노 ZnO를 함량별로 혼합하였을 때 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)의 상승이 뚜렷할 거라 예상 하였는데 Figure 3(a),(b)에서 보는 바와 같이 뚜렷한 경향을 보이지 않는다. 메틸렌기의 가지달린 그룹을 가지는 N-20 폴리올을 사용한 것은 선상 구조인 B-20 폴리올을 사용한

Table 2. Glass transition temperature ($^{\circ}\text{C}$) of WPU/nano ZnO

Sample No.	T_g ($^{\circ}\text{C}$)	Sample No.	T_g ($^{\circ}\text{C}$)
B-20 0	-48.17	B-20 3.0	-54.78
B-20 0.3	-49.79	B-20 4.5	-54.00
B-20 0.6	-50.31	B-20 6.0	-53.80
B-20 1.0	-48.76	B-20 8.0	-54.20
N-20 0	-30.49	N-20 3.0	-41.50
N-20 0.3	-29.78	N-20 4.5	-42.30
N-20 0.6	-30.48	N-20 6.0	-41.00
N-20 1.0	-30.22	N-20 8.0	-39.80

것보다 T_g 가 높게 나타나는 데, 이는 가지달린 그룹에 의해 분자사슬의 회전자유도가 제한됨으로써 나타나는 결과로 생각된다[14].

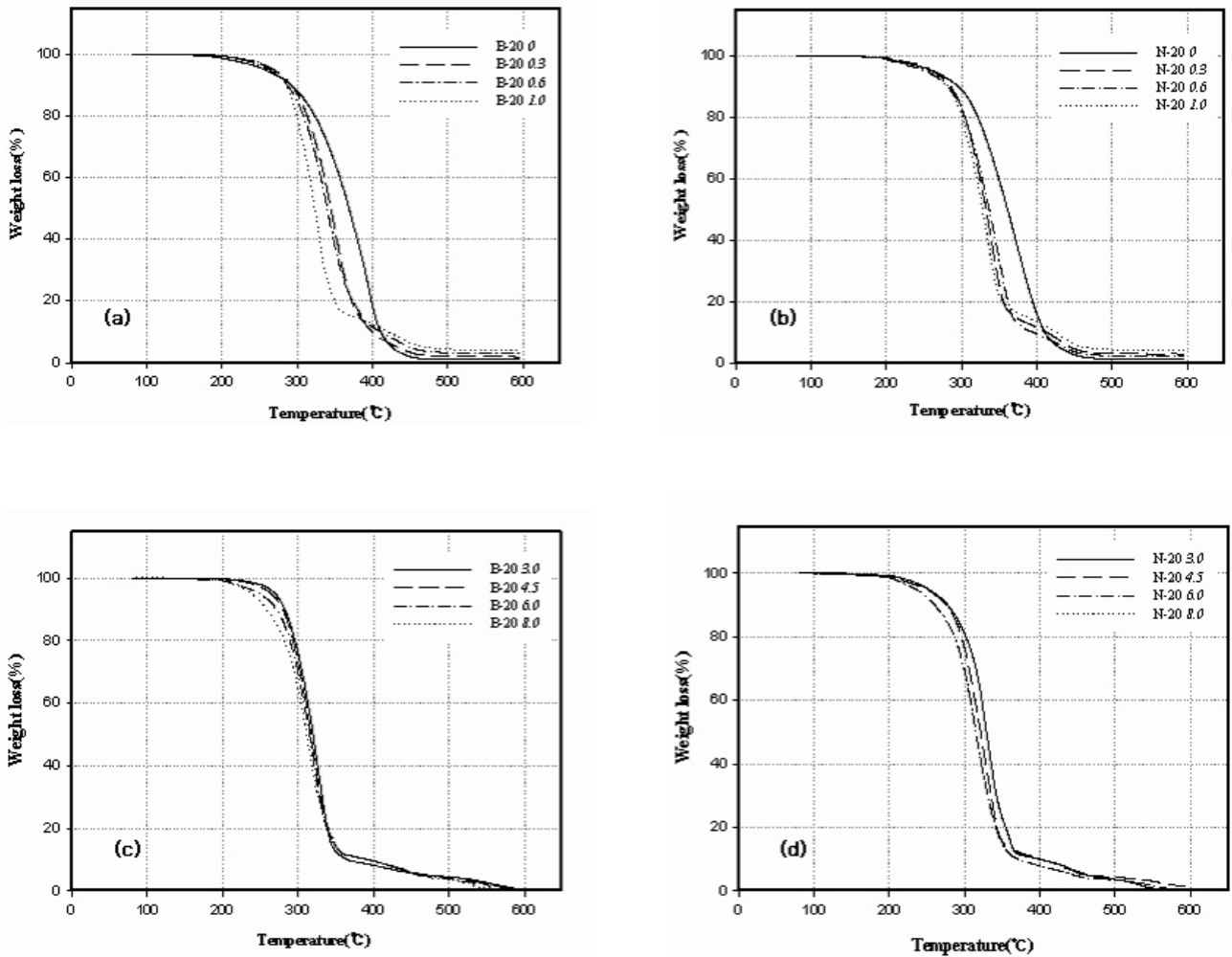


Figure 4. TGA thermograms of WPU/nano ZnO with SUNZnO contents (a), (b) and DMPA contents (c), (d).

Figure 3(c),(d)는 나노 ZnO의 함량이 일정할 때의 이온성기 함량에 따른 DSC 결과이다. 수분산 폴리우레탄 내 이온성기 함량이 증가함에 따라 T_g 는 다소 상승하는 결과를 보였는데, 이는 이온성기 함량이 증가함에 따라 hard segment가 증가되어 나타나는 결과이고 또한 ionic center 상의 정전기적 인력(Coulombic forces)에 기인한 것임을 보여준다[15].

Figure 4는 수분산 폴리우레탄/나노 ZnO의 열분해 특성을 나타낸 열중량분석(thermal gravimetry analysis, TGA)결과이다. Figure 4(a),(b)의 나노 ZnO의 혼입량에 따른 열분해 곡선을 보면 250°C 근처에서 초기 열중량 감소가 일어나기 시작하였고, 초기 열분해 온도는 큰 차이가 없으며 열중량 감소율이 최대일 때의 온도는 B-20 0 > B-20 0.3 > B-20 0.6 > B-20 1.0 순으로 나타나지만 440°C 부근에서 열중량 감소율은 B-20 0 < B-20 0.3 < B-20 0.6 < B-20 1.0 순으로 높게 나

Table 3. Thermogravimetric analyses of WPU/nano ZnO

Sample No.	10% Weight loss temperature (°C)	Sample No.	10% Weight loss temperature (°C)
B-20 0	291.4	B-20 3.0	282.4
B-20 0.3	291.7	B-20 4.5	279.9
B-20 0.6	286.3	B-20 6.0	271.5
B-20 1.0	285.2	B-20 8.0	258.5
N-20 0	294.7	N-20 3.0	277.5
N-20 0.3	285.0	N-20 4.5	275.3
N-20 0.6	281.4	N-20 6.0	260.4
N-20 1.0	281.7	N-20 8.0	260.0

타난다.

결과적으로 소량의 나노 ZnO 혼입으로는 초기 열분해 온도는 높아 지지 않음을 알 수 있었다. Figure

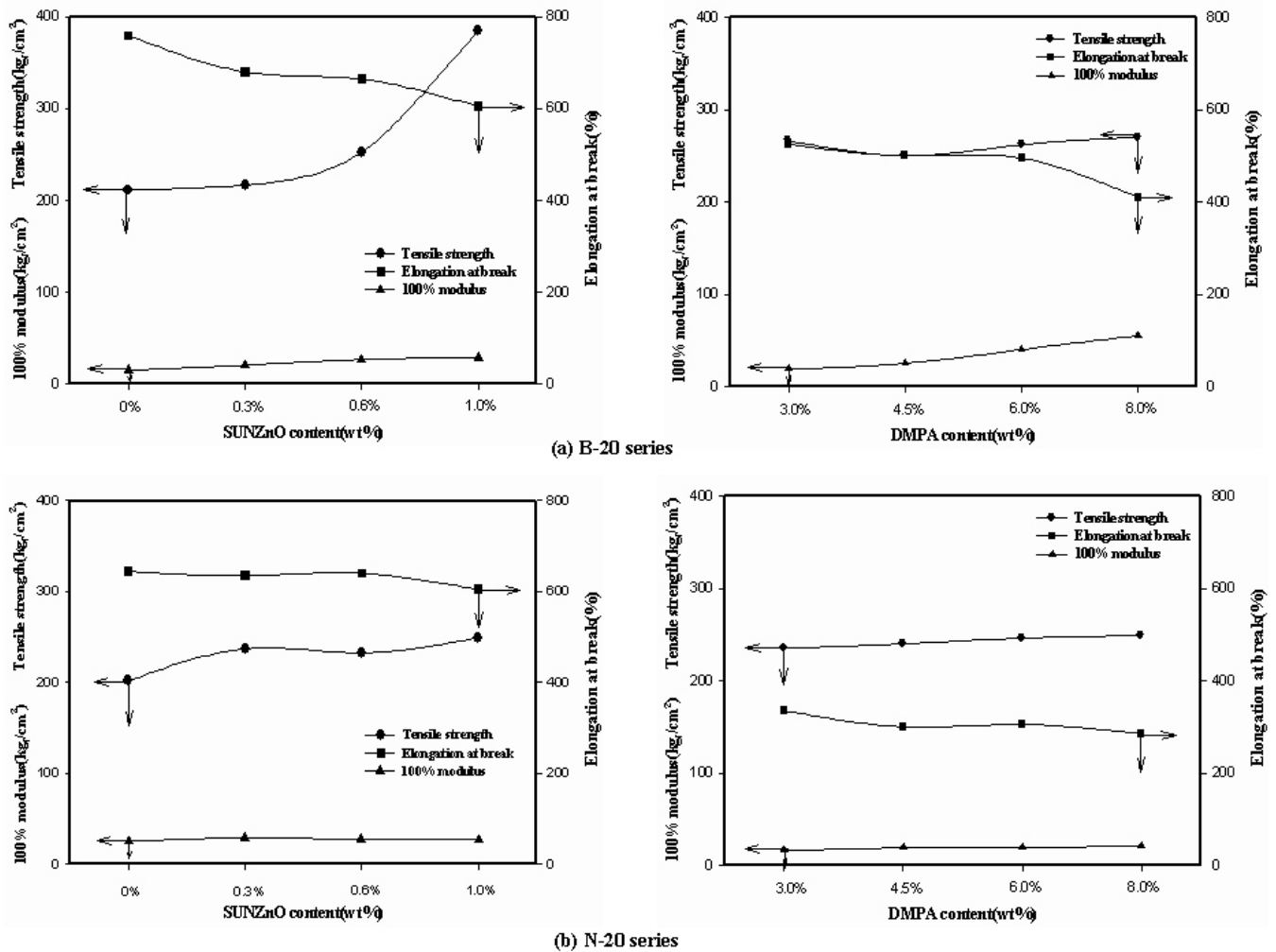


Figure 5. Mechanical properties of WPU/nano ZnO.

4(c),(d)는 나노 ZnO의 함량이 일정할 때의 이온성기 함량에 따른 TGA 결과를 나타낸 것이다. 이온성기 함량이 증가함에 따라 초기 열분해 온도는 낮게 나타나고 열분해 속도는 상승된다. 이는 DMPA의 함량에 따라 카르복실기의 증가로 인해 수분산 폴리우레탄의 열안정성이 감소한 것으로 보여진다.

3.3. 수분산 폴리우레탄/나노 ZnO의 기계적 성질

제조한 수분산 폴리우레탄/나노 ZnO의 인장강도, 100% 탄성률 및 파단신율의 측정된 결과를 Figure 5에 도시하였다. Figure 5에서 보는 바와 같이 나노 ZnO의 혼입량이 증가함에 따라 인장강도와 100% 탄성률이 증가함을 볼 수 있다. 한편 파단신율은 순수한 수분산 폴리우레탄에 비해 감소함을 볼 수 있다. 이러한 결과는 폴리우레탄 사슬과 ZnO 사이의 물리적 응집력이 증가해서 탄성률이 향상되고 사슬이 쉽게 움

직이지 못해 파단신율이 감소한 것으로 생각된다.

나노 ZnO의 함량이 일정할 때의 이온성기 함량에 따른 결과를 나타낸 결과를 보면 이온성기 함량이 증가함에 따라 인장강도와 100% 탄성률은 대체로 증가하고 파단신율은 감소하는 경향을 보인다. 이는 상분리된 구조인 폴리우레탄의 hard segment가 증가함으로 나타나는 일반적인 결과이다[15].

4. 결 론

본 연구에서는 나노 ZnO의 혼입량과 폴리올의 종류 및 이온성기의 함량별로 수분산 폴리우레탄/나노 ZnO를 합성하여 구조와 열적·기계적 성질을 알아보았다.

1) XRD를 분석한 결과를 보면 수분산 폴리우레탄과 비교하여 수분산 폴리우레탄/나노 ZnO의 패턴에서는 나노 ZnO과 비슷한 위치의 회절각도에서 낮은 세

기의 새로운 결정 피크들이 폭넓게 나타나는 것으로 보아 나노 ZnO의 결정영역에 수분산 폴리우레탄이 부분적으로 삽입되어 결정의 배열에 영향을 미친 것으로 생각된다.

2) 수분산 폴리우레탄에 나노 ZnO 함량별로 혼입하였을 때 유리전이온도는 뚜렷한 경향을 보이지 않고 메틸렌기의 가지달린 그룹을 가진 N-20 형태의 폴리에올은 선상 구조인 B-20보다 T_g 가 높게 나타나며 수분산 폴리우레탄 내 이온성기 함량이 증가함에 따라 T_g 는 다소 상승하는 결과를 보였다. 그리고 나노 ZnO를 혼입함에 따라 소량의 나노 ZnO 혼입으로는 초기 열분해 온도는 높아지지 않았고 이온성기 함량이 증가함에 따라 초기 열분해 온도는 낮게 나타나고 열분해 속도는 상승하였다.

3) 나노 ZnO의 혼입량이 증가함에 따라 인장강도와 100% 탄성률은 증가하고 파단신율은 감소함을 나타내고 이온성기 함량이 증가할수록 인장강도와 100% 탄성률은 대체로 증가하고 파단신율은 감소하는 경향을 보였다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 '2008년도 지역산업기반기술개발사업'과 중소기업청의 '2008년도 중소기업기술혁신개발사업'의 과제 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", 2nd Ed., Carl Hanser Verlag, Munich Vienna, New York (1994).

2. H. F. Mark, N. M. Bikales, C. G. Overberger, and G. Menges, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Ed., vol. 13, John Wiley & Sons (1988).

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. L. E. Nielsen, Mechanical Properties of Polymers and Composites, Two Volumes, Marcel Dekker, Inc., New York (1974).

8. J. A. Manson and L. H. Sperling, "Polymer Blends and Composites", Plenum Press, New York and London (1976).

9. G. Kichelbick, *Prog. Polym. Sci.*, **28**, 83 (2003).

10. Z. Ahmad, M. I. Sarwar, J. E. Mark. *J. Mater. Chem.*, **7**, 259 (1997).

11. I. Mora-Sero, J. Bisquert, F. Fabregar-Santiago, G. Garcia-Belmonte, G. Zoppi, K. Durose, *et al.*, *Nano Lett.*, **6**, 640 (2006).

12. H. Schmidt, H. Schloze, and G. J. Tunker, *Non-Cryst Solids*, **80**, 557 (2002)

13. H. J. Fabris, Advances in Urethane Science and Technology, Technomic Publishing Co., New York (1976).

14. M. P. Stevens, polymer chemistry an introduction, 3rd Ed, Oxford University Press (1999).

15. J. C. Lee and B. K. Kim, *Polymer*, **19**, 223 (1995).