

Castor Oil 기반의 수분산 폴리우레탄의 합성 및 특성

배지홍¹ · 김은영¹ · 강경석¹ · 박덕제^{2†}

¹부산대학교 고분자공학과 · ²(주)세영네트웍스
(2017년 7월 27일 접수, 2017년 9월 5일 수정, 2017년 9월 13일 채택)

Synthesis and Characterization of waterborne polyurethane based on castor oil

Ji-Hong Bae¹ · Eunyoung Kim¹ · Kyung Seok Kang¹ and Duck-Jei Park^{2†}

¹Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea

²Seyoung Network Co. Ltd., 365 Sinseon-ro, Nam-Gu, Busan 608-739, Republic of Korea
(Received July 27, 2017; Revised September 5, 2017; Accepted September 13, 2017)

요약: 본 연구에서는 polycaprolactone diol, castor oil과 4,4'-methylene dicyclohexyl diisocyanate 를 소프트 도메인으로, dimethylol butanoic acid를 내부 유화제로, trimethylamine을 중화제로 사용하여 다른 분자량을 가지는 prepolymer를 기초로 castor oil 기반의 수분산 폴리우레탄을 성공적으로 합성하였다. 분자량 변화에 따른 기계적인 물성 변화(UTM), 표면의 친수성 확인(contact angle), castor oil 유무에 따른 표면개질 변화(FE-SEM) 등을 평가 분석하였다. Castor oil 기반의 수분산 폴리우레탄의 경우 표면 친수성 향상 및 개질 변화를 기대할 수 있으며, 다양한 접착제 분야에 적용될 유망한 후보 물질로 여겨질 수 있을 것으로 예상된다.

Abstract: Waterborne polyurethanes(WPU) based on castor oil were successfully prepared using polycaprolactone diol(PCL), castor oil(CO) and 4,4'-methylene dicyclohexyl diisocyanate(H₁₂MDI) as soft segment part, dimethylolbutanoic acid (DMBA) as emulsifier, and trimethylamine(TEA) as neutralizer based on different molecular weight of prepolymer. The various properties such as mechanical strength and surface reforming were evaluated using UTM, contact angle, FE-SEM based on the different molecular weight of polyol. Waterborne polyurethanes based on castor oil could be considered as a promising candidate to be applied the various adhesion fields.

Keywords: waterborne polyurethane, castor oil, polycaprolactone

1. 서론

폴리우레탄은 우레탄 그룹을 반복적으로 가지는 고분자로서 분자 사슬간의 불친화성으로 인하여 하드 세그먼트로 이루어진 하드 도메인과 소프트 세그먼트로 이루어진 소프트 도메인으로 구성되는 블록 공중합체로 상 분리된 구조를 가지고 있다. 하드 도메인은 상온보다 높은 녹는점을 갖고, 세그먼트간의 결정 형성이나 우레탄 그룹과 폴리올 또는 우레탄 그룹과 이소시아네이트 또는 우레탄 그룹과 우레탄 그룹 간의 수소 결합, 반데르 발스 힘 등의 2차 결합력으로 물리적 가

교점을 형성하여 폴리우레탄에 인장강도 등의 물리적 변화의 성질을 부여하는 중요한 역할을 한다. 반면 소프트 세그먼트는 상온보다 낮은 유리전이온도를 가져 고무와 같은 유연 성질을 보유하여 탄성체가 나타내야 할 중요한 기초적 성질을 부여한다. 폴리우레탄은 형상회복 능력과 함께 우수한 가공성, 생체적합성 등의 독특한 성질뿐만 아니라 rigid부터 flexible한 폭넓은 물리적 특성을 발현할 수 있어 탄성체, 섬유, 접착제, 코팅 재료, 그리고 생물 의학 재료로서 다양한 응용 분야에서 널리 적용되고 있다[1-3]. 특히, 수분산 폴리우레탄의 경우에는 물을 매질로 하는 계에 우레탄 중합체의 분산 및 용해를 유도하기 위해서 두 계사이의 열역학적 계면 에너지 차를 줄여 안정한 분산액을 형성할

† Corresponding author: Duck-Jei Park (djpark@hanmail.net)

수 있는 내부 유화제를 도입하는 것이 특징적이며, 접착제 등에 활용한 물성 연구들이 지속되고 있다[4-7]. 또한 castor oil과 polycaprolactone diol기반의 HBPU (Hyperbranched Polyurethanes)를 합성하여 코팅재료로서의 특성개선[8], castor oil과 4,4'-methylene dicyclohexyl diisocyanate을 기반으로 biodegradable polyurethane에 대한 연구[9] 등 수분산 폴리우레탄에 castor oil을 활용하는 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 castor oil, polycaprolactone diol, 4,4'-methylene dicyclohexyl diisocyanate를 기반으로 수분산 폴리우레탄을 합성하였으며, 그 기계적인 물성 및 표면 특성, 특히 접착 특성에 관여하는 친수성 개선에 대한 효과를 살피고 개질 변화에 대한 연구를 진행하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 합성

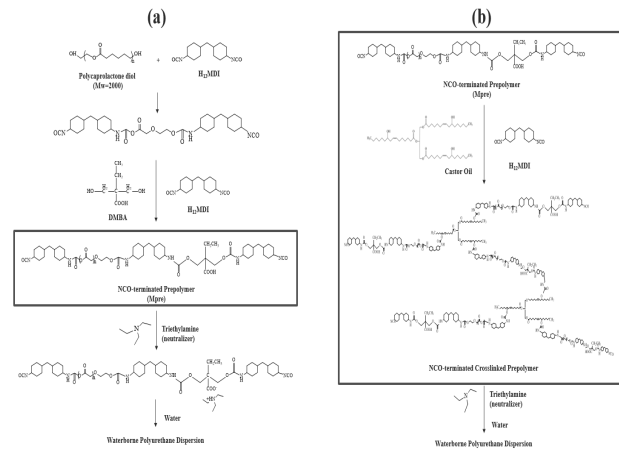
본 연구는 수분산 폴리우레탄 합성법을 기초로 하고 있으며, 폴리에스테르계 폴리올로 polycaprolactone diol(PCL; Mn = 530 and 2000, Sigma-Aldrich)과 이소시아네이트는 4,4'-methylene dicyclohexyl diisocyanate (H₁₂MDI, TCI)를 사용하여 soft domain을 형성하였다. 친수성 도입을 위한 내부 유화제(emulsifier)로 dimethylolbutanoic acid(DMBA, Sigma-Aldrich)를 전체의 5 wt%가 되도록 ionic group을 구성하고, 생분해성 향상을 위해 castor oil(CO, Mn = 3000, KPX Chemical)을 사용하여 prepolymer를 합성하였다. Prepolymer 제조 시 80°C의 온도를 유지하면서 200 rpm으로 교반하였고, 점도 조절은 acetone을 용매로 사용하였다. 50°C 온도에서 중화제(neutralizer)인 trimethylamine(TEA, Sigma-

Aldrich)를 첨가하고 30°C로 냉각한 후 600 rpm교반속도에서 물에 분산시켰다. 그리고 60°C 온도로 30분간 다시 가열하여 용매인 acetone 제거하고 최종 castor oil 기반의 수분산 폴리우레탄을 얻을 수 있었다.

반응물의 테스트 조건은 prepolymer의 두 가지 분자량(M_n = 3000, 6000), polyol의 두 가지 분자량(M_n = 530, 2000), castor oil 유무에 따라 비교군을 두었고, Table 1에서 보이는 것과 같이 H1~H8에 해당하는 재료를 몰비로 나타내었다.

또한 본 연구에서는 일반적으로 사용되는 수분산 폴리우레탄 합성(Scheme 1.(a))에 기초하여 NCO 말단을 가지는 prepolymer를 기초로 하여 castor oil을 중합(Scheme 1.(b)) 하였다.

2.2. 측정 및 분석



Scheme 1. Synthesis scheme of the general WPU(A), with castor oil(B).

Table 1. Formulation of WPUs.

Mpre	Series	Soft segment			Ionic group		Castor Oil		TEA
		PCL530	PCL2000	H ₁₂ MDI	DMBA	H ₁₂ MDI	Castor Oil	H ₁₂ MDI	
H1	3-530	0.0293	-	0.0296	0.0101	0.0203	-	-	0.0101
H2	3-2000	-	0.0103	0.0104	0.0101	0.0203	-	-	0.0101
H3	3-530-C	0.0293	-	0.0296	0.0101	0.0203	0.01	0.01	0.0101
H4	3-2000-C	-	0.0103	0.0104	0.0101	0.0203	0.01	0.01	0.0101
H5	6-530	0.0310	-	0.0313	0.0101	0.0153	-	-	0.0101
H6	6-2000	-	0.0108	0.0110	0.0101	0.0153	-	-	0.0101
H7	6-530C	0.0310	-	0.0313	0.0101	0.0153	0.005	0.005	0.0101
H8	6-2000C	-	0.0108	0.0110	0.0101	0.0153	0.005	0.005	0.0101

(unit: mol)

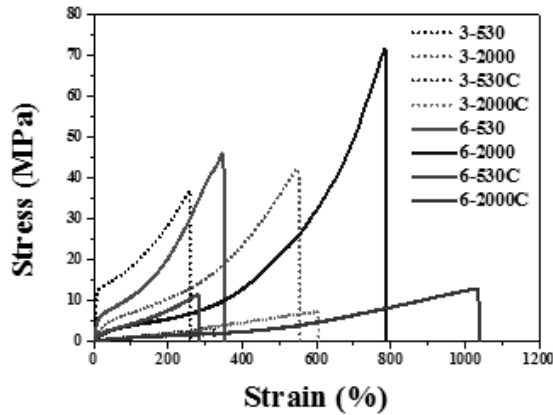


Figure 1. Mechanical property of WPU.

수분산 폴리우레탄의 표면의 친수성을 확인하기 위해 KSV Theta(KSV Instrument, Ltd, Finland)를 사용하여 상온에서 증류수를 떨어뜨려 측정해보았다. 5µl의 물을 필름에 떨어뜨리고, 기기 카메라가 접촉각을 측정하기 위해 떨어진 물의 이미지를 촬영하는 방법을 사용하였다.

Castor oil에 의한 표면 개질 변화에 대한 확인을 하고자 주사전자현미경(FE-SEM, SUPRA40VP, ZEISS)를 이용해서 거친 필름의 표면을 분석해보았다.

수분산 폴리우레탄의 접착력과 필름의 기계적 특성을 확인하기 위해 만능 시험기(UTM, LRX PLUS, LLOYD INSTRUMENT)를 이용하여 관찰하였고, ASTM D638 규격에 따라 실험하였다. 시편은 5 mm, 두께가 $500 \pm 50 \mu\text{m}$ 이고 길이가 80 mm로 제작하여 500 N의 load cell, 500 mm/min의 crosshead speed, 20 mm의 gauge length 조건으로 3회 측정하여 평균값을 구하였다.

Table 2. UTM result of WPU.

	PU Code	Young's Modulus (MPa)	Stress at break (MPa)	Elongation at break (%)
H1	3-530	194.91	36.77	255.69
H2	3-2000	23.24	41.81	551.11
H3	3-530-C	0.80	3.54	319.86
H4	3-2000-C	1.38	2.02	124.86
H5	6-530	75.67	46.02	346.94
H6	6-2000	8.16	15.51	529.44
H7	6-530-C	5.79	11.53	278.61
H8	6-2000-C	0.72	12.58	1034.86

3. 결과 및 고찰

3.1. WPU의 기계적인 특성

Figure 1과 Table 2는 수분산 폴리우레탄의 UTM 측정 결과이다. Prepolymer 분자량 3000에 비해 6000이 높은 stress at break 값을 가졌으며, PCL530의 경우 PCL2000에 비해 다소 큰 stress 값을 보이는 것을 확인하였다. Polyol의 분자량이

작을수록 구조적으로 보다 밀도 높은 packing을 보여주는 것으로 판단된다[10]. 동일한 배합조건에서 castor oil을 포함하는 경우, soft segment 비중이 늘어남에 따라 stress값을 현저하게 떨어뜨리는 결과를 나타내었다. 또한 castor oil을 사용한 경우 특히 걸가지의 dangling effect가 steric hindrance 효과를 유발하여 intermolecular force를 현저히 떨어뜨리는 결과를 나타내게 되었다[11]. 그리고 prepolymer와 polyol 분자량이 증가함에 따라 strain 값이 모두 증가하였다. 이는 모두 chain 길이가 길어져서 flexibility와 mobility가 향상되었기 때문으로 보이며 castor oil을 포함하는 경우 극대화된 효과를 보여 매우 큰 strain 값을 나타내었다.

Figure 2에서 보이는 바와 같이, 표면의 친수성을 접촉각 측정을 통해 확인하였다. Castor oil은 기본적으로 소수성 성질을 가지는데 반해, castor oil을 포함하는 수분산 폴리우레탄 필름의 접촉각이 65도 이하로 표면 친수성이 개선된 결과를 얻을 수 있었다. Figure 3은 castor oil 함유에 따른 표면 개질에 대한 변화를 보여주는 것으로 castor oil을 포함하고 있지 않은 샘플의 경우 매끈한 morph-ology를 보여주는데 반해, castor oil이 함유될 경우 주름지고 굴곡진 부분이 늘어나며 polyol의 분자량 변화에 따라서 branch scale이 커지고 깊어지는 것을 확인하였다. 이러한 표면 개질 변화는 친수성과 함께 접착력 향상에 기여할 수 있는 특성임을 확인하였다[12].

* optimal θ for protein adsorption and cell adhesion is under 65° .

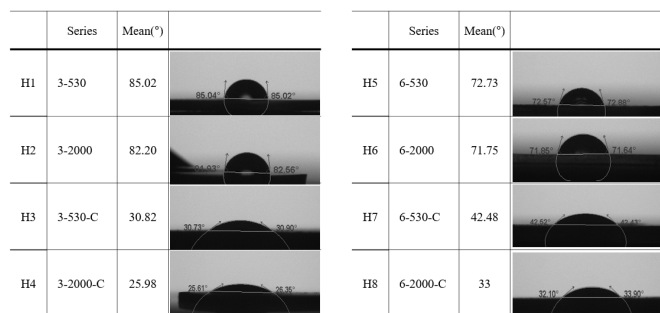


Figure 2. Contact Angle Test of WPU.

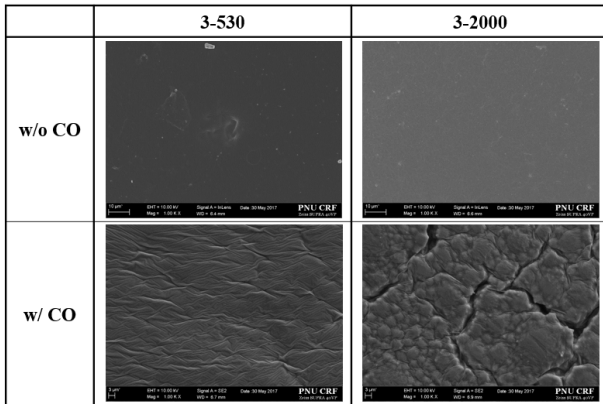


Figure 3. FE-SEM image of WPU.

4. 결론

본 연구에서는 castor oil을 기반으로 수분산 폴리우레탄을 합성하고 기계적인 물성 및 표면적인 특성변화에 대한 실험을 진행하였다. 수분산 폴리우레탄의 경우, 유기용매의 악취와 독성으로부터 인체 및 환경적 측면의 개선이 가능하며, 점도 조절과 필름 성질에 있어서 유기 희석제의 영향으로부터 자유롭고, 세척이 용이하다. Castor oil을 이용하여 crosslinked waterborne polyurethane을 prepolymer 및 polyol의 분자량을 split하여 제조하였으며, 동일한 분자량에서 castor oil이 추가되는 경우 soft segment가 그만큼 길어지게 되어 stress 값이 낮아지는 결과를 보였으며, 이것은 castor oil 3개의 functional기에 의해 걸가지가 steric hindrance를 유발하여 분자간의 interaction이 감소하여 stress나 modulus값이 떨어지는 것으로 볼 수 있다. Castor oil을 포함하고 있는 경우 필름 형성 시 morphology branch depth & width가 커지고, 접촉각이 65도 이하로 표면 친수성 크게 개선되는 동시에 분자간 intermolecular force 및 chain 길이를 제어하여 flexibility, mobility가 향상되어 그 기계적 물성(stress, strain)이 개선될 수 있다는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 이공학개인기초연구지원사업 (NRF-2016R1D1A1B03933778) 의 지원을 받아 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

References

1. B. S. Lee, B. C. Chun, Y. C. Chung, K. I. Sul, and J. H. Cho, *J. Appl. Polym. Sci.*, 83: 27-37, (2002).
2. B. K. Kim, Y. J. Shin, S. M. Cho, and H. M. Jeong, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys.*, 38, 2652-2657, (2000).
3. J. Hu, Z. Yang, L. Yeung, F. Ji, and Y. Liu, *Polym. Int.*, 54, 854-859, (2005).
4. J. M. Cheon, B. Y. Jeong, C. S. Yoo, D. J. Park, J. K. Bae, and J. H. Chun, *J. Adhesion and Interface*, 8, No.4, (2007).
5. S. H. Lee, J. M. Cheon, B. Y. Jeong, H. D. Kim, and J. H. Chun, *J. Adhesion and Interface*, 16, No.4, (2015).
6. B. Y. Jeong, J. M. Cheon, and J. H. Chun, *J. Adhesion and Interface*, 13, No.3, (2013).
7. J. M. Cheon, B. Y. Jeong, C. S. Yoo, D. J. Park, and J. H. Chun, *J. Adhesion and Interface*, 9, No.4, (2008).
8. S. Thakur, and N. Karak, *Prog. Org. Coat.*, 76, 157-164, (2013).
9. F. Abdolhosseini, and K. B. Givi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 6(1), 18-27, (2016).
10. M. Brinkmann, and P. Rannou, *Macromolecules*, 42 (4), 1125-1130, (2009).
11. K. Yoshioka, E. Sakai, M. Daimon, and A. Kitahara, *J. Am. Ceram. Soc.*, 80 [10], 2667-71, (1997).
12. A. K. Geim, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, K. S. Novoselov, A. A. Zhukov, and S. Y. Shapoval, *Nature materials*, 2, 461-463, (2003).