

친환경 수분산 폴리우레탄 분야의 개발과 발전 동향

이주엽[†]

중원대학교 융합과학기술대학 소방방재학과
(2021년 11월 30일 접수: 2021년 12월 14일 수정: 2021년 12월 14일 채택)

The Development and Trend of Eco-Friendly Water-Dispersible Polyurethane Field.

Lee Joo-Youb[†]

*Department of fire and Disaster Prevention, Jungwon University
Chungbuk, Korea*

(Received November 30, 2021; Revised December 14, 2021; Accepted December 14, 2021)

요약 : 친환경 폴리우레탄은 다양한 분야에서 다양하게 사용되는 활용성이 높은 소재로 정의 할 수 있다. 이소시아네이트와 폴리올의 합성에 따른 다양한 구조적 특성 관계는 제조현장에서 사용상의 다양성과 맞춤화를 제공하고 있다. 폴리우레탄의 특성은 부드러운 터치 코팅부터 바위처럼 단단한 건축 자재에 이르기까지 활용 범위가 매우 다양하다. 이러한 기계적, 화학적 및 생물학적 특성과 맞춤의 용이성은 연구분야에서 뿐만 아니라 관련 산업에서도 엄청난 관심을 불러오고 있다. 수분산 폴리우레탄 재료의 성능향상을 높이기 위해서는 원료의 배합을 조정하고 첨가제와 나노 소재등을 추가하는 등의 과정을 통해 이끌어 낼 수 있다. 본 연구에서는 의료 과학, 자동차, 코팅, 접착제, 페인트, 섬유, 해양 산업, 목재 복합 재료 및 의류분야의 친환경 수분산 폴리우레탄 기본 화학 구조를 조명한다.

주제어 : 수분산, 폴리우레탄 구조, 이소시아네이트 응용, 코팅, 접착제

Abstract : Eco-friendly polyurethane can be defined as a highly utilized material used in various fields. The various structural properties of the synthesis of isocyanates and polyols provide versatility and customization for use in the manufacturing field. The characteristics of polyurethane vary widely from soft touch coatings to hard building materials like rocks. These mechanical, chemical and biological properties and ease of alignment are drawing tremendous attention not only in the field of research but also in related industries. In order to improve the performance of water-dispersible polyurethane materials, it can be derived through processes such as adjusting the blending of raw materials and adding additives and nanomaterials. This study highlights the basic chemical structure of eco-friendly water-dispersible polyurethane in the fields of medical science,

[†]Corresponding author
(E-mail: jake20@jwu.ac.kr)

automobiles, coatings, adhesives, paints, textiles, marine industries, wood composite materials, and clothing.

Keywords : Water Dispersion, Polyurethane Structure, Isocyanate Applications, Coatings, Adhesives

1. 서론

폴리우레탄은 나일론을 대체하기위해 Otto Bayer에 의해 1937년에 발견됐다. 이름은 그리스어로 다수를 뜻하는 Polye와 해당 소재의 특성인 우레탄 또는 카바메이트 에스테르 결합을 의미하는 Urethane에서 파생되었다[1]. 약 80년이라는 짧은 역사 동안 폴리우레탄(PU)은 가장 광범위하게 사용되는 폴리머 중 하나가 되었으며, 발포체, 엘라스토머, 열가소성 수지, 열경화성 수지, 접착제, 섬유 및 코팅에 이르기까지 거의 모든 고분자 응용 분야에 뿌리를 두고 있다[2,38].

폴리우레탄 분산액(polyurethane dispersion, PUD)이라는 용어는 코팅 응용 분야에 적합한 용매에 분산된 PU를 지칭한다. 기존의 용매가 친환경적인 물로 대체되어 수성 폴리우레탄 분산액(aqueous polyurethane dispersion, APUD)이 생성된다. 수성 폴리우레탄은 수많은 응용 분야에 사용되어 왔으며 그 중 일부는 방수 [3-9], 기능성 코팅 [10], 고성능 UV 경화 코팅 [11], 부드러운 촉감 코팅 [12], 저광택 코팅 [13], 무광 코팅 [14-16], 통기성 섬유 코팅 [17], 접착-sives [18], 계면 활성제 [19], 항균 코팅 [20], 나무 바닥 코팅 [21], 종이 사이징공정등에 사용되고 있으며, 최근에는 폴리우레탄-아크릴레이트 분산액도 광범위하게 사용되고 있다. 또한 물성의 다양성을 위해 분산액에 아크릴레이트를 추가하면 PUD의 총체적 및 기타 물리적 특성이 개선되어 적용 범위가 증가하게된다.

1.1. 폴리우레탄 화학

폴리우레탄 화학의 핵심에는 OH기가 기능화된 폴리올과 과량의 디이소시아네이트 사이의 자가 촉매 중부가 반응으로 정리할 수 있다. [15]. PU 합성은 수분에 매우 민감한데, 이것은 이소시아네이트가 물과 자발적으로 반응하여 불안정한 카르바민산 중간체를 생성하기 때문이다. 이 중간체는 이산화탄소 분자를 뱉어내면서 아민이 형성되게 한다. APUD는 우레탄과 요소 결합의 분산으로

특징 지어질 수 있다.[22].

폴리우레탄의 유리 전이 온도(Tg)와 같은 열적 특성뿐만 아니라 상 분리, 도메인 구조, 결정도, 경질 및 연질 세그먼트 비율[34,35]과 같은 기계적 특성은 디이소시아네이트의 구조 및 대칭에 따라 다르게 나타난다. [36]. IPDI의 경우 NCO 그룹 중 하나가 차폐되고 NCO 그룹에 쉽게 접근하는 데 방해가 되기 때문에 IPDI의 반응성을 효율적으로 제어할 수 있으므로 PUD 합성을 위한 디이소시아네이트가 선택된다[21-24].

최근 경향은 피마자유, 대두유 등과 같은 지방산과 같은 재생 가능한 원료를 폴리올 공급원으로 사용하는 것에 대한 높은 관심을 보이고 있다 [43e46]. 폴리올의 선택은 사슬 패키징 효율, 인장 강도, 생성된 폴리머의 분자량, H-결합 및 폴리머 골격에서 이온 종의 존재와 같은 2차 힘에 기반한 물리적 상호 작용에 영향을 미치게된다 [24-28]. PU의 수분 흡수와 같은 물리적 특성은 또한 분자량에 직접적으로 의존하며 분자량 증가에 따라 증가하게 되는데[17] 폴리올의 선택은 또한 유화제의 열적 거동에 영향을 미친다. 생성된 PU가 거의 자체 분산 가능하고 우수한 분산 안정성을 위해 낮은 전단만 필요하기 때문이다. 더욱이, 분산액은 미세 입자 크기와 같은 다른 바람직한 특성을 가지며 수분 증발 후 필름의 감도를 증가시킨다[17]. 음이온성 또는 양이온성 중 어느 하나의 이온 중심이 통합된 예비중합체를 각각 음이온성체 및 양이온성체라고 명명한다. 음이온성 수성 폴리우레탄 분산액은 무수히 많은 응용 분야에 발전되고 있으며 따라서 가장 많이 연구된 폴리우레탄 분산체라고 할수 있다. 음이온 이성질체는 두 가지 방법 중 하나로 합성할 수 있다. 합성의 첫 번째 방법은 anionomer를 monomer로 도입하여 백본에 결합하는 것이다. 이것은 일반적으로 이러한 이온 분산을 포함하는 기능화된 디올에 의해 수행된다[25, 26]. 폴리에스터는 가수분해에 취약하지만 Mequanint & Sanderson[55]는 APUD의 가수분해 안정성이 형성된 코어-셸 구조를 기반으로 설명된다는 것을

증명했다.[25]

2. Anionomer

PU는 본질적으로 소수성이므로 PU의 화학 구조를 변경하지 않고 고전단 및 외부 유화제를 사용하여 물에 분산시키려는 시도는 약하고 불안정한 분산을 초래한다. 필요한 화학적 변경은 PU의 분산을 가능하게 하는 친수성 그룹 또는 이온 중심의 결합이라고 정의 할 수 있다. PU의 구조에서 hard segment는 ionic group을 포함하여 친수성 말단으로 작용하고, polyol로 구성된 soft segment는 소수성 말단으로 작용한다. 이러한 친수성 그룹은 유화제라고 한다. 유화제는 크게 내부 유화제와 외부 유화제로 분류되는데, 내부 유화제는 이성질체, 양이온 이성질체, 양쪽성 이성질체, 썬비티이오노머로 구성된다[27]. 내부 유화제의 사용은 생성된 PU가 거의 자체 분산 가능하고 우수한 분산 안정성을 위해 낮은 전단만 필요하기 때문에 분산도 향상에 유리하다. 또한, 분산액에는 다른 유의미한 특성이 있다. 미세 입자 크기와 같은 물 증발 후 필름의 감도 증가. 음이온성 또는 양이온성 중 하나로 이온 중심이 통합된 예비중합체를 각각 음이온성체 및 양이온성체라고 한다. 음이온성 수성 폴리우레탄 분산액은 무수히 많은 응용 분야를 발견했으며 따라서 가장 많이 연구된 대표적인 폴리우레탄 분산액이다.

음이온성 이성질체는 두 가지 방법 중 하나로 합성할 수 있다. 첫 번째 합성 방법은 아노노머를 단량체로 도입하여 백본에 결합하는 것이다. 이것은 일반적으로 이러한 이온을 함유하는 기능화된 디올에 의해 수행된다. 이 음이온 이성질체 제조 방법은 일반적으로 사용되어 왔으며 대부분의 음이온 이성질체 PUD가 sulphonic, phosphoric 및 carboxylic acid 그룹에서 나오는 것으로 많이 연구를 통해 확인되고 있다. 두 번째 방법은 기존에 형성된 PU를 사후 기능화하는 것이다. 이것은 우레탄 결합에 있는 수소를 치환하고 그것을 음이온으로 대체함으로써 수행될 수 있다. 폴리에스터 기반 PU를 합성한 다음 먼저 수소화나트륨을 혼입하여 생성된 생성물을 등가의 염화아세트산나트륨과 반응시켜 음이온노머를 생성함으로써 이를 후기능화 하였다. 첫 번째 합성 방법의 대부분의 사용은 기능화된 디올의 사용에 대해 편중된 것을 보여준다. 이것은 연구

및 응용 관점에서 실험 및 변경의 용이성 때문일 것으로 유추할 수 있다.

음이온성 APUD의 합성에 가장 일반적으로 사용되는 시약은 DMPA(Dimethylolpropionic acid) 사 사용된다. DMPA의 카르복실산 그룹은 디이소카네이트 그룹과의 반응에 덜 민감하게 하고 음이온노머로서 이상적인 선택이 되게 한다[28].

N,N-Bis(2-하이드록시에틸)-2-아미노에탄술포산 나트륨염(BES 나트륨염)과 같은 이온기의 혼합물이 DMPA와 상승적으로 사용되어 BES의 $\text{SO}_3^- \text{Na}^+$ 그룹은 DMPA의 4차 암모늄 카르복실레이트 그룹보다 더 높은 활성, 더 높은 해리도 및 더 나은 정전기 상호작용을 가졌다[29]. 유화제로서 단량체의 첨가를 생략하기 위해 기능성 단량체도 합성되었다[30].

3. 폴리우레탄 분산액의 제조

APUD의 준비는 일반적으로 네 가지 방법이다. 첫 번째 단계는 NCO 그룹 말단 프리폴리머의 합성을 포함하고 있다. 이 시점에서 예비 중합체는 저분자량으로 존재한다. 예비 중합체의 분자량을 증가시키기 위해 우리는 사슬 연장의 두 번째 단계를 수행하고 그 결과 고분자량 중합체로 생성된다. 세 번째 단계는 PU에 추가된 이온 그룹의 중화를 포함한다. 이는 PU에 친수성을 부여하는 4차화된 염의 형성을 초래한다. 최종 단계는 중화된 PU를 물에 고속으로 분산시켜 APUD를 생성하는 분산 단계진행된다. APUD 합성에 사용되는 가장 일반적인 두 가지 공정은 아세톤 공정과 프리폴리머 믹싱 공정이며 그 다음은 용융 분산과 케타민 및 케타진 공정이다 [29].

3.1. 아세톤 공정

이 공정은 예비 중합체 준비 단계에서 보조 용매로 아세톤을 사용하기 때문에 아세톤공정으로 불리고 있다. 보조 용매의 역할은 사슬 연장 및 중화 과정을 촉진하기 위해 형성되는 예비 중합체 동안 점도를 제어하는 것으로 아세톤은 물과 섞일 수 있는 동시에 PU 시스템에 대해 불활성이기 때문에 선택되는 용매다. 아세톤은 또한 반응공정에서 경제적으로 제거할 수 있으며 끓는점이 낮기 때문에 비교적 쉽게 제거할 수 있다. 더욱이, 아세톤은 가역적인 케타민 형성을 통해 높

은 NCO-NH 반응성을 감소시킨다[30]. 이 공정은 효율적인 배치 제어 및 우수한 재현성과 같은 장점이 있지만 시스템 외부로 다량의 용매가 증류되고 생성된 PU가 아세톤에 용해되기 때문에 경제적인 문제점을 안고있다. 또한 안정적인 분산을 형성하기 위해 필요한 anionomer의 양이 다른 공정에 비해 아세톤 공정의 경우 적다[28]. 용매의 존재는 입자가 분산 단계를 거치면서 더 나은 분리를 가능하게 한다[27].

3.2. 프리폴리머 혼합공정

프리폴리머 공정은 프리폴리머의 점도가 낮고 혼합 중 재료의 확산을 방해하지 않는 공정에 사용된다. 프리폴리머 공정은 아세톤 공정의 경우와 같이 예비 중합체의 점도를 조절하기 위해 소량의 용매를 첨가할 수 있다. 프리폴리머 공정은 결정화도가 더 높은 PU를 생산하는 장점이 있다[74]. 아세톤과 프리폴리머의 조합도 APUD의 합성에 함께 사용되고 있다[33].

3.3. 용융 분산 공정

이 공정은 과량의 요소 또는 암모니아의 반응에 의해 쉽게 분산되는 예비 중합체의 합성을 촉진하여 요소 및 뷰렛의 말단 그룹을 생성한다. 디 및 폴리 아민을 사용하여 수행되는 사슬 연장과 대조적으로, 이 경우 사슬 연장은 포르말하이드를 사용하는 메틸올화에 의해 수행된다. 이 공정은 요소와 예비 중합체의 반응 동안 높은 온도가 필요하고 분산 단계에 필요한 고온이 필요하기 때문에 거의 사용되지 않고 있다.

3.4. 케티민과 케타진 과정

이 프로세스에는 잠재 체인 확장 프로세스로 진행된다. 물에 분산되기 전의 반응 혼합물은 케티민 및 케타진 그룹과 함께 NCO 말단 프리폴리머로 구성되며, 케티민 및 케타진 그룹은 디아민 및 히드라진을 케톤과 반응시켜 형성된다. 이 반응기는 정상적인 반응 조건에서 NCO 말단 프리폴리머와 반응하지 않지만 물이 반응시스템에 충전되자마자 케티민 및 케타진 그룹과 물 분자의 반응이 시작되어 디아민이 유리된다[29].

4. 음이온성 APUD의 특성에 영향을 미치는 요인

4.1. 폴리머 농도

분산액에서 PU의 농도는 생성된 제품의 물리적 특성에 영향을 미치기 때문에 중요하다. 더 높은 폴리머 농도에서 분산액의 점도는 몇 배 증가한다. 낮은 농도에서는 입자 사이의 상호작용이 중요하지 않은 반면 높은 농도에서는 점도를 증가시키는 입자 사이의 유체역학적 상호작용이 크게 증가한다[33].

폴리머 농도는 프리폴리머 공정의 경우 입자 크기와 직접적인 상관관계가 있는 반면, 아세톤 공정의 경우에는 그러한 관계가 발견되지 않았다[33, 31].

4.2. 이온 농도의 영향

이온 농도는 분산액의 입자 크기에 긍정적인 영향을 미친다. 입자 크기는 anionomer의 양이 증가함에 따라 감소하는데[10], 이와같은 결과로 이온종이 고분자 입자의 표면에 분포한다는 사실에서 유추할 수 있다. anionomer의 농도가 증가함에 따라 시스템은 추가 이온 종을 수용하기 위해 분산상에서 증가된 표면적 상태로 이동하는 경향이 있다[15]. 특정 농도를 초과하면 입자 크기가 더 이상 감소하지 않는다. 이는 시스템이 더 이상 이온 종을 수용할 수 없기 때문에 이것은 anionomer에 대한 임계 농도로 간주될 수 있다. 더 높은 산 농도에서 시스템은 더 나은 적응력과 넓은 영역을 안정화하는 더 큰 능력을 갖는다[17]. 결과적으로 입자 수가 증가함에 따라 분산액의 중합체 함량은 변하지 않지만 분산액의 점도는 증가함을 알 수 있다. Anionomer가 증가함에 따라 분산액의 점도가 증가하며 감소된 크기로 인해 입자의 증가된 표면적은 입자를 둘러싸고 있는 워터레이더층이 비례적으로 증가한다. 이것은 입자의 유효 부피를 증가시키고 결과적으로 분산액의 점도를 증가시킨다[8]. 이온 중심의 높은 농도의 단점은 이러한 이오노머의 친수성 특성으로 인해 필름 형성되는 동안 시스템에서 물의 증발이 느려져 건조 및 개방 시간이 원치 않게 증가한다는 것이다[9].

음이온 그룹의 상대적 크기는 사슬의 패키징 효율에 영향을 미치므로 물리적 특성에 영향을 끼친다. 카르복실화 이오노머는 설폰화 이오노머와 비교하여 더 높은 인장 계수를 제공하며, 또한 설폰화 이오노머의 향상된 감도로 인해 용매에 대한 내성이 더 우수하다. 장점이 있지만 카르복실화된 이오노머는 더 낮은 극한 인장 특성을 보

여주고 유동 시작은 선평화된 이오노머보다 훨씬 낮은 용융 온도를 갖는다[7-9]. anionomer 농도가 증가함에 따라 폴리우레탄의 기계적 특성이 향상된다. 이온 부위의 수가 증가함에 따라 쿨롱력이 증가하여 사슬간 상호작용이 증가한다[12].

음이온 노머 농도의 증가는 차례로 우레탄 결합의 농도를 증가시켜 경질 세그먼트를 증가시키고 기계적 특성을 더욱 강화한다. 이성질체의 수가 증가하면 Tg가 감소하는데, 이것은 이온 중심의 수가 증가함에 따라 스테아르산 효과가 증가하기 때문인 것으로 추론할 수 있다.

음이온 종의 수가 증가하면 시스템이 더 높은 상 분리를 향하게 된다. 카르복실레이트 음이온과의 수소 결합은 NH와 CO 사이의 수소 결합보다 1.3배 더 강하게 형성된다[89]. 이온 종은 또한 PU의 인장 특성을 향상 시키며 폴리머 사슬 사이의 증가된 이온 상호작용으로 인해 추가적인 가교를 위한 사이트로 사용된다[5]. 인장 강도의 증가는 파단 신율의 감소를 동반한다[20].

이러한 이온 그룹의 위치는 APUD의 특성에도 영향을 끼쳤다. 이온 중심이 말단, 즉 PU의 경질 부분 대신 말단 그룹으로 통합되었을 때 얻어지는 입자 크기가 생성된 필름의 물리-기계적 특성을 손상시키지 않으면서 더 작아졌다고 결론지었다[30].

4.3. 중화반응

중화 단계는 물에서 PU의 분산을 촉진하는 친수성 사이트의 형성을 초래하는 중화되는 이온성 단량체 종을 포함한다. 예를 들어, 트리에틸 아민(TEA)으로 중화된 DMPA의 anionomer는 암모늄 카르복실레이트 음이온을 생성한다. 또한 다양한 중화제가 PU의 특성에 대한 반대 이온 변화의 영향을 연구하는 데 사용되고 있다. Tri Ethyl Amine(TEA)은 가장 일반적으로 사용되는 중화제이지만 다른 많은 것들도 보고 되고 있다. 암모니아(NH₃), 수산화리튬(LiOH), 수산화나트륨(NaOH), 칼륨수산화물(KOH), 트리에틸아민(TEA), 트리에틸아민(TMA), 트리프로필아민(TPA)]등이 DMPA의 카르복실산에 대한 중화제로 사용되고 있다.

중화 단계는 시약의 첨가 시간에 따라 분류된다. 사슬 연장 단계 이전에 추가하면 사전 중화라고 하고 사슬 확장 단계 후에 추가하면 사후 중화 PUD라고 명명한다.

친수성인 이온 중심은 입자의 표면을 채우고

소수성 본성인 폴리머 사슬은 내부를 향해 놓여 있게 되는데. 중화된 프리폴리머가 물에 도입될 때, 음이온성 종은 주쇄 또는 백본에 결합된 상태로 남아 있는 반면, 중화제 또는 반대 양이온은 수성상으로 이동한다. 이것은 특정 제타 전위를 갖는 입자 표면에 이중층을 형성하게 하는데, 더 높은 제타 전위는 더 작은 입자 크기를 나타낸다. 금속 양이온 중화된 PUD는 쉽게 가수분해될 수 있고 따라서 더 높은 제타 전위를 가질 수 있기 때문에 암모늄 양이온에 의해 중화된 PUD와 비교할 때 더 낮은 입자 크기를 나타냈다. 중화도는 입자크기와 반비례 관계를 가지며 증가할수록 입자 크기는 감소하였다. 카르복실레이트 음이온이 증가하면 입자 크기가 감소하고 분산액의 점도가 증가한다. 중화 후 단계에서 입자의 크기는 중화 전 단계에 비해 더 컸으며 이것은 사슬 연장이 일어나기 전에 카르복실레이트 이오노머의 효과적인 중화에 기인한다고 확인된다. 또한 사후 중화의 경우 사슬 연장제가 중화제와 경쟁하여 사슬 연장 단계를 억제하는 현상을 일으켰다. 사전 중화 정도의 효과적인 증가는 입자 크기를 낮추고 점도를 증가시킨다. 또한 더 높은 정도의 후 중화를 위해 분산액의 점도가 증가하게 된다[40]. 중화 후, 소수성 음이온성 그룹은 친수성 이온 자리로 전환되어 물 분자를 입자 내부로 끌어당겨 자유 부피가 감소함에 따라 입자 크기가 증가하고 점도가 증가하는 것으로 확인된다. 중화제의 이온 포텐셜이 증가하면 쿨롱에너지 [39]가 증가하여 기계적 특성이 향상된다. 이 특성은 암모늄 및 알칼리 금속 이온 모두에서 관찰되었다. 분산액의 표면 장력은 암모늄 반대 양이온의 길이가 증가함에 따라 떨어졌으며, 또한 부피가 큰 암모늄 반대양이온은 PU의 분해 개시 온도를 저하시켰다. 이와같은 약간의 영향을 받는 특성은 pH와 인장 강도 모두 증가하는 경향을 보인다. 소프트 세그먼트의 Tg는 크게 하락하지 않았으며, 증가된 카르복실레이트 함량은 수분 흡수를 증가시켰지만 필름의 내용제성을 증가시키는 결과를 확인할 수 있다. 사전 중성화된 필름은 카복실산 아이오노머의 이온화가 더 잘 이루어졌기 때문에 단단하고 부드러운 세그먼트의 더 나은 분리로 인해 기계적 특성이 증가했음을 보여 주었다.

4.4. 사슬연장

사슬 연장 단계는 PU의 분자량을 제어하고, 따

라서 올리고머 사슬을 조심스럽게 짜서 더 큰 선형 또는 네트워크 구조를 형성함으로써 기계적 특성에 영향을 미치려는 반응이다. 사슬 연장 단계는 NCO 말단 프리폴리머와 작용기(가장 일반적으로 디올 및 디아민)와 반응하여 분자량을 증가시키는 반응이며, 분자량의 증가는 사슬 얽힘을 초래하여 결과 필름의 물리적 특성을 향상시킨다. NCO-NH 그룹 간의 높은 반응성으로 인해 예비 중합체의 사슬 연장이 중요하며, 이 빠른 반응은 중합체의 분자량을 증가시키고 차례로 최종 제품의 점도를 증가시킨다. 사슬 연장 단계는 또한 사슬 연장제가 이소시아네이트 그룹과 함께 폴리머의 단단한 부분의 일부를 형성하기 때문에 중요하다. 이러한 단단한 부분은 결국 Tg와 최종 제품의 결정도에 영향을 치게된다. 사슬 연장 정도가 100%를 초과하면 과신장(overextension)이라 하여 물성 저하를 초래한다.

사슬 연장 단계는 (1) 사슬 연장제를 폴리머 표면에 확산, (2) 잔류 NCO 그룹과 사슬 연장제 사이의 열역학적 평형, (3) 잔류 NCO 그룹의 부재로 인한 사슬 연장제. 앞서 중화 과정에서 보았듯이 사슬 연장 시점에 따라 사슬 연장 전 단계와 후 사슬 연장 단계로 구분된다. Pre chain extension은 anionomer를 물에 분산시키기 전에 chain extension을 포함하고 post chain extension에서 이 단계는 물에 분산후 반응을 포함한다.

사슬 연장제의 선택은 폴리머 사슬의 말단에서 다른 기능을 초래하기 때문에 PU의 특성에 영향을 끼치게 된다. 디올의 경우 생성된 결합은 우레탄 결합인 반면, 아민 사슬 연장제의 경우 생성된 기는 요소 작용기가 될 것이다. NCO 그룹과 아민 그룹의 반응성은 물 분자의 반응성보다 높다. 사슬 연장의 온도는 사슬 연장의 효율에 영향을 미치기 때문에 큰 기여 요인이 되며, NCO 말단 프리폴리머는 물 분자와 반응하여 NH2 말단 프리폴리머를 생성하며 이는 제한되고 "케이지 효과"를 일으킨다[41-42]. 사슬 연장 효율에 대한 분산 온도의 영향은 이 효과 하에서 추론될 수 있다. 분산액의 온도는 차례로 분산액의 점도에 영향을 미치며 이는 반비례 관계입니다. 즉, 온도가 증가하면 분산액의 점도가 감소하며, 온도가 낮을 때 점도가 증가하여 NCO 그룹과 물 분자의 반응 확률이 감소한다. 따라서 NCO 그룹의 농도가 증가하면 NCO와 NH2 그룹 사이의 반응 확률이 증가하여 사슬 연장 효율

이 향상 되게 된다. 온도가 높으면 케이지 효과가 약해지고 분자 이동도가 증가하면 NH2와 NCO 그룹 간의 충돌이 증가하는 경향이 있으며, 중간 온도 영역에서는 연쇄 효과가 있지만 NCO 그룹과 물 분자의 빠른 반응 속도로 상쇄시킨다. 이것은 체인 확장 효율성을 크게 방해하지만 사슬 연장 효율은 케이지 효과뿐만 아니라 분자의 계면 상호 작용의 시너지 결과로 더 작은 입자는 더 낮은 확장 온도에서 더 높은 사슬 확장 효율을 나타내는 반면, 더 큰 입자는 더 높은 온도에서 더 높은 사슬 확장 효율성을 나타낸다. 사슬 연장 정도는 분산액의 점도에 거의 영향을 미치지 않았다. 이는 분산액이 유사한 입자 크기 및 입자 크기 분포를 가졌다는 사실로부터 추론할 수 있다. 입자 간 역학은 점도 값을 거의 일정하게 유지하는 모든 분산액에 대해 유사했다 [35]. 용액의 점도는 증가된 점도가 사슬 연장제의 확산을 방해하므로 사슬 연장의 정도에 대한 물리적 한계를 갖게된다. 아세톤 공정의 경우 사슬 연장 정도가 감소함에 따라 입자 크기가 감소하고 점도가 증가하는 반면, 예비 중합체 혼합 공정의 경우 매개변수가 거의 변하지 않고 유지된다. 예로 디올 사슬 연장제를 사용하면 입자 크기가 더 커지고 디올 사슬 길이가 증가함에 따라 물리적 특성이 약간 향상된다.

또한 사슬 연장 단계는 또한 분산 및 생성된 필름의 특성에 영향을 미치게 된다. 균일한 중쇄 연장은 더 작은 입자 크기를 나타내는 반면 불균일한 중쇄 연장은 더 큰 입자를 초래한다. 사슬 연장제의 증가에 따라 수분 흡수가 증가하며, 이러한 경향은 사슬 연장이 불균일한 분산의 경우에 더욱 두드러졌다. 사슬 연장이 균일한 경우에 비해 흡수율이 더 높았다.

과신장된 필름은 더 낮은 인장 강도, 더 적은 상 분리 및 더 큰 입자 크기를 나타냈다. Tg는 사슬 연장 정도가 감소하고 사슬 연장기 길이가 감소함에 따라 감소했다. 디올의 경우 사슬 연장제 길이의 변화는 PU의 결정도에 직접적인 영향을 미치며, 이는 길이의 증가로 인해 결정도가 증가한다. 이것은 사슬 연장제의 증가된 사슬 길이로 인한 더 큰 상 분리 때문으로 유추할 수 있다. 사슬 연장 정도의 증가는 경질 세그먼트와 연질 세그먼트의 혼합 수준을 증가시키게된다. 반대로 디올의 경우 사슬 연장제의 크기를 늘리면 속도가 느려지고 폴리머 사슬 간의 상호 작용이 방해가된다. 또한 사슬연장제의 양이 증가함에 따라

라 부착 강도가 감소한다[11]. 다이아민 확장 APUD의 pH는 다이올을 사용한 확장 APUD의 pH보다 작았다[15]. 시스템의 pH 또한 체인 확장 정도의 증가에 따라 약간 감소하였다[8, 32].

4.5. 분산

분산 단계는 음이온 APUD 준비의 마지막 단계로 음이온 APUD의 모든 요소가 집약된 단계인 만큼 가장 중추적인 단계이기도 하다.

이 단계에서 앞서 언급한 폴리머 농도, 이온 함량 및 온도와 용매 선택과 같은 다른 매개변수는 입자 크기와 분산의 안정성을 결정하는 데 시너지 효과를 나타낸다. 분산 단계는 APUD의 유동적 행동에 큰 영향을 미친다. 아세톤 공정을 사용하여 생성된 APUD가 물에 분산되면 적은 양의 물을 첨가하여 계에 존재하는 이온 중심(음이온화된 암모늄 염 형성 지점인 APUD의 경우)을 빠르게 둘러싸이게 되어 주변과의 이온 상호작용을 감소시킨다. 이것은 결국 분산의 점도의 급격한 감소로 이어진다. 시스템에 더 많은 물이 유입될수록 해당 시스템의 아세톤 농도는 떨어지 되며, 이는 소수성 부위로부터 정렬을 강요하는 피복의 감소로 이어지고 따라서 분산의 점성이 증가한다. 이것은 분산 형성의 첫 단계로 간주된다. 이것은 시스템의 고분자 농도가 떨어져도 분산의 점성이 증가하는 것으로 특징지어진다. 시스템에 물이 추가되면서 시스템이 탁해진 것처럼 보이고 시스템이 1상 시스템에서 2상 시스템으로 이동하는 것을 나타낸다. 그것은 분산상(폴리머)과 분산상(물)을 가진 시스템으로 물의 혼합과 추가에 의한 미세 구체의 형성을 초래한다. 이 미세구체들은 물의 연속적인 상으로 흩어진 아세톤에 의해 부풀어 오른 PU 입자들로 확인이된다. 결국 아세톤은 감압시스템을 통해 시스템에서 제거된다. 이로 인해 PU 미세구체의 수축이 발생하고 분산의 점도가 약간 감소하게 된다.

입자 크기뿐만 아니라 분산의 안정성을 책임지는 가장 중요한 요인은 음이온성질체의 농도이다. 낮은 DMPA 농도에서는 위상 반전 단계에서 입자 크기가 급격히 증가하며, 반대로 높은 DMPA 농도에서는 전체 공정에서 입자 크기가 일정하게 유지되었다. 예상외로 높은 DMPA 농도는 안정적인 분산을 보장하지 않는다. 음이온성질체의 특정 농도 이상에서는 분산이 불안정해진다. PU의 농도도 기여 요인이며, 높은 DMPA 농도의 낮은

PU 농도는 또한 불안정한 분산으로 이어질 수 있다. DMPA의 최소 농도는 PU 함량이 감소함에 따라 PU 함량과 직접적인 상관관계가 있으며, 안정적인 분산을 위한 DMPA의 최소 요구량도 마찬가지다.

분산 단계의 또 다른 해로운 요인은 용매와 폴리머 대 용매비의 선택이다. 아세톤은 물과 섞이기 때문에, 입자 크기는 분산 과정 내내 일정하게 유지되었다. 아세톤은 호환성으로 인해 PU 입자가 부풀어 오르지 않아 안정적 분산이 우수했다. 반대로 클로로포름과 테트라하이드로푸란(THF)과 같은 용매는 입자 크기의 궤적을 감소시키고 증가시킨다. 상 반전 과정에서 입자의 형성에 큰 영향을 미친 것은 폴리머 대 용매의 비율이 핵심이었다. 아세톤 농도가 40% 이상 되면 낮은 아세톤 농도의 입자 안정화는 'Ouzo effect'라고 명명된 자발적 유화를 통해 발생하며 이는 작고 안정적인 입자를 만든다.

위상 반전 과정은 분산이 준비되는 온도에 따라 달라진다. 온도가 25 - 30°C 범위에 있으면 입자 크기는 과정 내내 일정하게 유지되는 반면 35°C 이상의 온도에서는 항상 증가하여 입자가 응집체를 형성하고 빠르게 침강한다. 또한 필름 형성 중에 물의 높은 온도 증발은 입자 크기를 증가시키기 때문에 용매를 더 낮은 온도에서 증발시키는 것이 유리하다.

분산의 pH는 7-10 사이에서 유지된다. pH의 증가는 산포의 점도를 증가시키는 반면, pH의 감소는 산포의 고체를 안정시켜 산포를 불안정하게 만든다[1]. 시스템의 pH는 입자 크기에 영향을 미칩니다. 약 pH 6e7의 등전점에서 상호작용은 이온 결합을 형성하고 PU 입자의 분산을 방해하기에 충분하다. 4의 pH 이하와 8의 pH 이상에서는 마이크로 및 나노 PU 구의 형성을 유도하는 입자에 충분한 반발 전하가 존재한다. 분산액의 pH는 7-10 사이에서 염기성 말단에 유지된다. pH가 증가하면 분산액의 점도가 증가하는 반면 pH가 감소하면 분산액의 고형물이 침전되어 분산액이 불안정해진다. 시스템의 pH는 입자 크기에 영향을 미친다. 약 pH 6-7의 등전점에서 상호작용은 이온 결합을 형성하고 PU 입자의 분산을 방해하기에 충분하다. pH 4 미만 및 pH 8 초과에서는 입자에 충분한 반발 전하가 존재하여 마이크로 및 나노 PU 구체를 형성한다.

5. 결론

음이온 수성 폴리우레탄 확산은 연구자들과 산업계 모두를 사로잡았고 앞으로도 그럴 것으로 판단된다. 따라서 PUD의 다양한 구성 요소에 대한 본능적인 이해는 기본적인 필요가 되었으며, APUD는 고성능 애플리케이션에서 새로운 연구 방법을 찾고 있다. 현재 틈새 시장에서 미개척 분야로 확장되고 있으며, 비용 효율성과 내재된 무독성 때문에 현재 응용 분야와 앞으로 출시될 더 많은 분야에서 수분산 폴리우레탄유레 물질들을 활용할 수 있을 것으로 유추할 수 있다. 물은 친환경적이고 안전한 용매이며 상대적으로 저렴하기 때문에 폴리우레탄을 수분산체로 만드는 경향이 적정하며 경제적이다. 폴리우레탄의 백본에 또는 후기능화에 의해 음이온성 이성질체, 양이온성 이성질체 및 썬비터이온성체 형태의 이온 중심을 통합하는 것은 이 물질의 기능성의 핵심이다. APUD가 더 많은 애플리케이션으로 다양화됨에 따라, APUD를 보다 정밀하게 공식화하려는 유일한 목표로 APUD를 근본적으로 세분화하고 많은 구성 요소 간의 상호 관계를 결정하는 것이 필수적이라고 판단된다.

References

1. Y. K. Yang, T. S. Hwang, E. H. Hwang, "Preparation of Urethane Nanocomposites with inorganic Nano Fillers and Their Physical properties" *Polymer(Korea)*, Vol.30, No.29, (2006).
2. A. R. Marrion (Ed.), "The Chemistry and Physics of Coatings" Royal Society of Chemistry Paperbacks. 1 (1994).
3. J. Y. Lee, and K. J. Kim, "Study on Mechanical Properties of Waterborne Polyurethane-Acrylic Hybrid Resin for Leather Coatings", *Journal of Korean oil chemist's*, Vol.27, pp.188, (2010).
4. S. S. Lee, S. H. Lee, D. S. Lee, "Preparation and Properties of waterborne Polyurethane Based on Mixtures of Hydroxy-Terminated Polybutadien and Poly(propylene glycol)". *Polymer(Korea)*, Vol.30, pp.152 (2006)
5. T. Calvo-Correas, L. Ugarte, P. J. Tatowska, R. Sanzberro, "Thermoplastic polyurethanes with glycolysate intermediates from polyurethane waste recycling". *Polymer Degradation and Stability*, Vol.144, pp.411-419, (2017)
6. M. B. Karimi, S. Hassanajili, "Short fiber/polyurethane composite membrane for gas separation", *Journal of Membrane Science*, Vol.543, pp 40-48, (2017).
7. C. P. Chai, Ma Y. f. G. p. Li, G. Zhen, S.Y Ma., Y. J. Luo, "The preparation of high solid content waterborne polyurethane by special physical blending", *Progress in Organic Coatings*, Vol.115, pp.79-85, (2017).
8. M. Fuensantaa, J. A. Jofre-Rechea, F. Rodríguez-Llansolab, V. Costab, J. I. Iglesiasb, J. M. Martín-Martínez, "Structural characterization of polyurethane ureas and waterborne polyurethane urea dispersions made with mixtures of polyester polyol and polycarbonate diol", *Progress in Organic Coatings*, Vol.112, pp.141-152, (2017).
9. S. Saalah, L. C. Abdullah, M. M.n Aung, M. Z. Salleh, D. R. A. Biak, M. Basri, E. R. Jusoh, "Waterborne polyurethane dispersions synthesized from jatropha oil", *Industrial Crops and Products*, Vol.64, pp.194-200, (2015).
10. S. k. Gaddam, A. Palanisamy, "Anionic waterborne polyurethane-imide dispersions from cottonseed oil based ionic polyol", *Industrial Crops and Products*, Vol.96, pp.132-139, (2017).
11. L. Wang, Y. Zhu, J. Qu, "Preparation and assistant-film-forming performance of aqueous polyurethane dispersions", *Progress in Organic Coatings*, Vol.105, pp.9-17, (2017).
12. K. Wazarkar, M. Kathalewar, A. Sabnis, "Improvement in flame retardancy of polyurethane dispersions by newer reactive flame retardant", *Progress in Organic Coatings*, Vol.87, pp.75-82, (2015).

13. V. García-Pacios, V. Costa, M. Colera, J. M. Martín-Martínez, "Waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonate of hexanediol intended for use as coatings", *Progress in Organic Coatings*, Vol.71, pp.136-146 (2011).
14. M. Tielemans, P. Roose, C. Ngo, R. Lazzaroni, P. Leclère, "Multiphase coatings from complex radiation curable polyurethane dispersions", *Progress in Organic Coatings*, Vol.75, pp.560-568, (2012).
15. Y. Lu, R. C. Larock, "Soybean oil-based, aqueous cationic polyurethane dispersions: Synthesis and properties", *Progress in Organic Coatings*, Vol.69, pp.31-37, (2010).
16. J. Ma, Q. Xu, D. Gao, J. Zhou, J. Zhang, "Blend composites of caprolactam-modified casein and waterborne polyurethane for film-forming binder: Miscibility, morphology and properties", *Polymer Degradation and Stability*, Vol.97, pp.1545-1552, (2012).
17. D. Mercier-Bouchard, S. Benoit, A. Doyen, M. Britten, Y. Pouliot, "Process efficiency of casein separation from milk using polymeric spiral-wound microfiltration membranes", *Journal of Dairy Science*, Vol.100, pp.8838-8848, (2017).
18. Y. Wang, J. Ma, Q. Xu, J. Zhang, "Fabrication of antibacterial casein-based ZnO nanocomposite for flexible coatings", *Materials & Design*, Vol.113, pp.240-245, (2017).
19. L. Ollé, G. Baquero, M. Solé, R. Cuadros, A. Bacardit "Application of highly carboxylate resins in aqueous emulsion for leather coating avoiding the use of isopropyl alcohol", *Journal of Cleaner Production*, Vol.129, pp.23-29, (2016).
20. H. Pandya, P. Mahanwar, "Fundamental insight into anionic aqueous polyurethane dispersions", *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, Vol.3, pp.102-110, (2020).
21. Y. Luo, D. Xie, Y. Chena, T. Han, R. Chen, X. Sheng, Y. iMei, "Synergistic effect of ammonium polyphosphate and α -zirconium phosphate in flame-retardant poly(vinyl alcohol) aerogels", *Polymer Degradation and Stability*, Vol.170, Article. 109019, (2019).
22. J. Hu, J. Shan, D. Wen, X. Liu, J. Zhao, Z. Tong, "Flame retardant, mechanical properties and curing kinetics of DOPO-based epoxy resins", *Polymer Degradation and Stability*, Vol.109, pp. 218, (2014).
23. W. R White, D. T. Durocher, "Recycling of Rigid Polyurethane Articles and Reformulation into a Variety of Polyurethane Applications" *Journal of Cellular Plastics*, Vol.33, No.5, pp.477-86, (1997).
24. D. Saihi, I. Vroman, S. Giraud, S. Bourbigot, "Microencapsulation of ammonium phosphate with a polyurethane shell. Part II", "Interfacial polymerization technique", *Reactive and Functional Polymers*, Vo.l66, No.10, pp. 1118, (2006).
25. R. Sadeghi, H. B. Kahaki, "Thermodynamics of aqueous solutions of poly ethylene glycol di-methyl ethers in the presence or absence of ammonium phosphate salts", *Fluid Phase Equilibria*, Vol.306, No.2, pp.219, (2011).
26. W. Han, H. Chen, X. Li, T. Zhang, "Thermodynamic modeling of magnesium ammonium phosphate cement and stability of its hydration products", *Cement and Concrete Research*, Vol.138, Article. 106223, (2020).
27. V. García-Pacios, V. Costa, M. Colera, JM. Martín-Martínez. "Waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonate of hexanediol intended for use as coatings". *Progress of Organic Coating*, Vol.71, pp.36-49, (2011).
28. I.W. Cheong, H. C. Kong, J.S. Shin, J. H. Kim, "Kinetic aspects of chain extension

- reaction using water-soluble diamines in aqueous polyurethane dispersion". *Journal of Dispersion Science Technology*, Vol.23, pp.1-8, (2002).
29. Y. S. Kwak, S.W. Park, Y. H. Lee, H. D. Kim. "Preparation and properties of waterborne polyurethanes for water-vapor-permeable coating materials". *Journal of Application Polymer Science*, Vol.89, pp.123-129, (2003).
 30. S. M. Cacic, I. S. Ristic, I. Krakovsky, D. T. Stojiljkovic, P. Belsky, L. Kollova. "Crystallization and thermal properties in waterborne polyurethane elastomers: influence of mixed soft segment block". *Material Chemist Physics*, Vol.144, pp.31-40, (2014).
 31. U. Dorn, S. Enders, "Heat of mixing and liquid-liquid-equilibrium of water + polypropylene glycol (PPG) with different molecular weights and water + propylene glycol dimethyl ether", *Fluid Phase Equilibria*, Vol.424, pp.58-67, (2016).
 32. A. Santamaria-Echart, I. Fernandes L. Ugarte, F. Barreiro, M. Corcuera, A. Eceiza, "Green nanocomposites from Salvia-based waterborne polyurethane-urea dispersions reinforced with nanocellulose", *Progress in Organic Coatings*, Vol.50, Article.105989, (2021).
 33. M. Ocepek, J. Zabret, J. Kecelj, P. Venturini, J. Golob, "Monitoring of polyurethane dispersion after the synthesis, Mater". *Technology*. Vol.49, No.4, (2015).
 33. X. Cui, T. Hiraoka, T. Honda, Y. Hsu, T. Asoh, H. Uyama, "Oligoether grafting on cellulose microfibrils for dispersion in poly(propylene glycol) and fabrication of reinforced polyurethane composite", *Composites Science and Technology*, Online.30, Article.108595, (2020).
 35. H. Liang, S. Wang, C. Zhang, "Aqueous anionic polyurethane dispersions from castor oil", *Industrial Crops and Products*, Vol.122, pp.182-189, (2018).
 36. M. Fuensanta, J. Jofre-Reche, José, M. Martín-Martínez, "Structure and adhesion properties before and after hydrolytic ageing of polyurethane urea adhesives made with mixtures of waterborne polyurethane dispersions", *International Journal of Adhesion and Adhesives*, Vol.85, pp.165-176, (2018).
 37. L. Guo, S. Huang, J. Qu, "Synthesis and properties of high-functionality hydroxyl-terminated polyurethane dispersions", *Progress in Organic Coatings*, Vol.119, pp.214-220, (2018).
 38. G.L. Garcia, V. Lopez-Rios, A. Espinosa, J. Abenojar, F. Velasco, "A. Toro, Cavitation resistance of epoxy-based multilayer coatings: Surface damage and crack growth kinetics during the incubation stage", *Wear*, Vol. 316, 2014
 39. S. Hattori, N. Mikami, "Cavitation erosion resistance of stellite alloy weld overlays", *Wear*, Vol. 267, 2009
 40. J.T. Chang, C.H. Yeh, J.L. He, K.C. Chen, "Cavitation erosion and corrosion behavior of Ni-Al intermetallic coatings", *Wear*, Vol.255, (2003).
 41. B. Liu, J. Cai, X. Huai, "Heat transfer with the growth and collapse of cavitation bubble between two parallel heated walls", *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Vol. 78, 2014
 42. M. Dular, B. Bachert, B. Stoffel, B. Sirok, "Relationship between cavitation structures and cavitation damage", *Wear*, Vol. 257, (2004).