

내마모성이 향상된 수분산성 폴리우레탄의 제조와 특성분석

고재훈, 이해정, 이경우, 심재운

한국생산기술연구원 디지털가공팀

Synthesis and Characterization of Waterborne Polyurethanes Improved Abrasion Resistance

Jae-Hoon Ko, Hae-Jung Lee, Kyoung-Woo Lee, Jae-Yun Shim

Digital Dyeing and Finishing Technology Team, Korea Institute of Industrial Technology, Ansan-si,
Kyeonggi-go 426-791, Korea

1. 서론

폴리우레탄 (PU)은 우레탄 그룹을 반복적으로 가지는 고분자로, 작용기가 2개 이상인 이소시아네이트와 폴리올 등 활성수소 화합물과의 반응으로 형성되는 물리적, 화학적 성질이 매우 다른 두 segment로 이루어진 분절 블록 공중합체 (segmented block copolymer)이다. PU는 폴리올의 강한 소수성으로 인하여 전통적으로 유기용제를 이용하여 제조되어 왔다[1]. 그러나 국내외적으로 환경문제에 대한 관심이 높아지면서 유기용제형 PU에 사용되었던 DMF나 DMAc와 같은 유기용제가 환경오염 및 인체에 치명적인 영향을 끼치는 원인이 되어 규제가 강화됨에 따라 대기오염을 유발하지 않는 범위 내에서 물을 용매로 사용하는 수분산 폴리우레탄 (waterborne polyurethane, WPU)으로의 대체가 이루어지고 있다[2]. 그러나 WPU는 용제형 PU에 비해 가공성, 코팅성, 신축성, 반발탄성의 물성이 떨어지고 또한 최종제품의 마찰내구성, 내수성, 내후성이 떨어지는 단점이 있기 때문에 제한적인 용도에서 사용되고 있는 실정이다. 본 연구에서는 이러한 수분산 폴리우레탄의 단점을 보완하기 위해 기계적 물성이 뛰어난 polycarbonate계 폴리올을 사용하여 수분산 PCD-PU를 제조하였다. 또한 제조된 수분산 PCD-PU 수지를 이용하여 섬유 제품에 가공처리 했을 때의 효과도 검토해 보았다.

2. 실험

2.1. 시약

수분산성 폴리우레탄 합성에 사용된 폴리올은 polycarbonatediol (PCD, 일본 Asahi Kasei, 공업용, Mw=2,000, 1000g/mol), Polytetramethylene glycol(PTMEG, Dupont, Mw=2000g/mol)을 정제 없이 사용하였고, 이소시아네이트는 isophorone diisocyanate (IPDI, Bayer)를 사용하였다. 이온기 도입을 위해 사용된 dimethylol butanoic acid, dimethylol propanoic acid (DMBA, DMPA, Nippon kasei Chemical Co. Ltd.)를 추가 사용하였다. 중화제는 triethylamine (TEA, Dow chemical)을 사용하였고 쇠연장제로는 ethylene diamine (EDA, Dow chemical)을 사용하였다.

2.2. 수분산성 폴리우레탄의 합성

자체 제작한 반응기에 PCD, PTMEG 및 DMBA를 칭량하여 투입하고 120℃로 가열하며 교반하여 DMBA를 PCD에 완전히 용해시켰다. DMBA가 완전히 용해되면 온도를 70℃로 냉각시킨 후 설정된 양의 IPDI를 반응기 내부로 투입하고 IPDI의 투입이 끝난 후 질소를 불어넣어 반응기 내부를 질소 분위기로 만들었다. 반응이 진행됨에 따른 점도변화는 미리 DBA역적정 결과와 비교하여 놓은 모터의 부하전류의 변화로부터 구하고 점도변화의 양상으로부터 반응의 진행 정도를 알아내어 이론적 NCO

content에 도달하면 반응기를 60°C까지 냉각시키고 증화제인 TEA투하여 40분 간 증화시켰다. 합성 시 DMBA와 TEA를 일정량으로 고정시키고 NCO/OH 비를 1.5로 고정시켜 프리폴리머를 제조하였다. 40 분 동안 증화시킨 프리폴리머에 칭량된 물을 투입하고 분산 과정을 1시간동안 진행시키며 EDA를 증류수에 희석시켜 1시간동안 나누어 투입하여 쇄연장을 시켜 PUD를 합성하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig 1은 프리폴리머와 합성후의 수분산성 폴리우레탄을 FT-IR로 측정된 결과이다. 프리폴리머에서 이소시아네이트의 NCO에 기인하는 2257 cm^{-1} 는 반응 후 완전히 사라지고, PCD 및 PTMEG의 -OH에서 기인하는 $3300\sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 피크가 반응 후 감소한 반면, 우레탄의 카르보닐기인 1703 cm^{-1} 및 우레아의 카르보닐기인 1640 cm^{-1} 피크가 관찰되었다. 이를 통해서 폴리우레탄이 생성되었음을 알 수 있었다. 합성한 폴리우레탄을 DIW에서 수분산 시킨 결과, 교반속도가 350rpm과 400rpm일 경우에는 수분산 단계에서 처음 물 투입 후 점도가 낮아진 다음 다시 점도가 크게 높아지다가 다시 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이는 초기에는 고분자의 소수성 세그먼트의 용매화 부분이 감소하다가 소수성 세그먼트가 정렬하기 시작하면 분자량이 증가하게 되어 점도가 증가하기 때문이라 판단된다. 교반속도가 450rpm과 500rpm에서는 전체적으로 점도가 감소하는 것을 볼 수가 있었다. 이것은 교반속도가 빨라짐에 따라 교반효과에 따른 전단력이 강해지기 때문에 그만큼 상전이가 빨리 일어나기 때문에 점도가 감소하는 것이라 생각된다.

합성된 수분산성 폴리우레탄을 유리판에 캐스팅하여 상온에서 24시간 건조한 뒤 진공 오븐에서 70°C까지 단계적으로 올려 24시간 건조하여 필름을 제조하였고 이 필름을 이용하여 알칼리 가수분해 시험 및 이염성 시험을 하였다. 제조된 PCD-PU 및 PTMEG-PU 필름을 160°C에서 2분간 열처리 하고 NaOH 1%용액에서 시험을 한 결과 감량율과 투명도에 큰 변화가 없었다. 이 결과 제조된 PU 수지가 의류용 가공제로 사용 가능하다고 판단된다. PCD-PU 및 PTMEG-PU 필름을 염색하여 측색기로 측정 한 결과, 육안으로 판별하기에도 PCD-PU의 염색성이 PTMEG-PU보다 현저히 떨어짐을 알 수 있다. 그리고 이들 염색된 필름의 겉보기 색상(K/S value)을 Fig. 2에 나타내었다. 그래프에서 볼 수 있듯이 PCD-PU의 K/S값이 현저히 낮게 나왔다. 이 결과로서 제조된 수지를 섬유에 처리했을 때 PCD-PU가 PTMEG-PU보다 이염 현상을 줄일 수 있다는 것을 알 수 있었다.

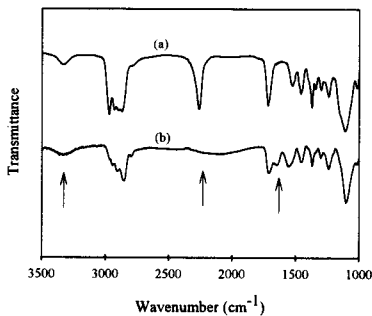


Figure 1. FT-IR spectra of (a)prepolymer and (b) PUD

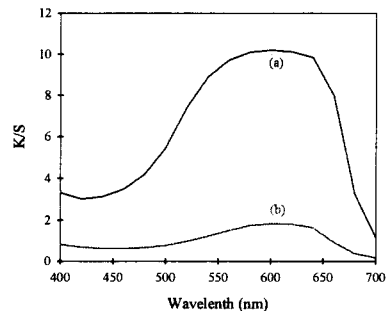


Figure 2. K/S values of PTMEG-PU and (b) PCD-PU

4. 참고 문헌

1. J. S. Yoo and H. J. Chun, *Polymer Science and Technology*, **10**, 583 (1999)
2. S. A. Madbouly, J. U. Otaigbe, A. K. Nanda, D. A. Wicks, *Macromolecules*, **38**, 4014 (2005)