

Teramethylxylene diisocyanate (TMXDI)를 사용한 무용제형 수분산 폴리우레탄의 합성 및 응용

정부영¹ · 천정미¹ · 유종선¹ · 천제환^{1,2,†}

¹한국 신발 피혁 연구소, ²부산대학교 고분자공학과
(2007년 9월 10일 접수, 2007년 11월 21일 채택)

Synthesis and Application of Solvent-free Waterborne Polyurethane (SWPU) Using Teramethylxylene diisocyanate (TMXDI)

Boo Young Jeong¹, Jung Mi Cheon¹, Chong Sun Yoo¹, and Jae Hwan Chun^{1,2,†}

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

²Department of Polymer Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received September 10, 2007; Accepted November 21, 2007)

요 약: 본 연구에서는 teramethylxylene diisocyanate (TMXDI)와 poly(tetramethylene glycol) (PTMG), polycaprolactone (PCL), dimethylol propanoic acid (DMPA)를 사용하여 무용제형 수분산 폴리우레탄을 합성하였으며, 음이온성기의 함량이 열적, 기계적 물성 및 접착력에 미치는 영향을 검토하였다. 합성된 무용제형 수분산 폴리우레탄의 Tg는 -70~-50°C 범위이고 PCL의 함량이 증가함에 따라 Tg는 상승하였다. 인장강도와 접착력, 열 안정성은 PCL과 음이온성기의 함량이 증가함에 따라 증가하였고 신율은 감소하였다.

Abstract: In this study, solvent-free waterborne polyurethanes (SWPU) were synthesized with teramethylxylene diisocyanate (TMXDI), poly(tetramethylene glycol) (PTMG) and polycaprolactone (PCL) and different mole ratio of dimethylol propanoic acid (DMPA). The effect of ionic contents in the solvent-free waterborne polyurethane on thermal, mechanical properties and adhesion strength were studied. Glass transition temperature (Tg) were in range of -70~-50°C and increased as PCL contents increased in polyol. With more incorporation of PCL and DMPA contents in SWPU, tensile strength, adhesion strength and heat resistance of SWPU increased, while the elongation decreased.

Keywords: waterborne polyurethane, adhesive, solvent-free, TMXDI, heat resistance

1. 서 론

1849년 독일의 Wurtz 등에 의해 우레탄이 소개된 후, 1937년 독일의 I. G. Farben사와 O. Bayer 교수의 연구진에 의해 최초로 폴리우레탄이 합성되고 실용화되기 시작하였다[1,2]. 폴리우레탄은 내구성, 내약품성, 내수성 및 건조성 등이 우수한 고분자로서 도료, 플라스틱, 고무, 접착제, 섬유 등의 여러 가지 형태로 합성될 수 있다는 장점으로 인해 공업적뿐만 아니라 상업적으로도 많은 관심이 집중되고 있는 실정

이다[3,4].

초기의 폴리우레탄 합성은 반응 중의 혼합의 불균일성 및 부반응을 억제하기 위하여 고비점의 극성 유기 용제를 증발시켜 경화하는 방법으로 이루어졌다 [5]. 그러나 휘발성 유기 용제를 사용할 때의 대기 오염 및 인체의 유해성 등으로 인하여 각종 유기용제의 사용이 규제됨에 따라 유기 용제의 대체 혹은 무용제의 도입에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있는 실정이다[6]. 그 대안으로 대두된 것이 수용성/수분산성 폴리우레탄인데 우레탄 수지를 수성화시키는 방법으로는 분자 중에 일정 형태의 친수기가 도입되는 자기유화법과 유화제의 존재 하에서 높은 기계 전단력을 이

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

용하는 강제 유화법으로 나눌 수 있다. 그러나 강제 유화법은 저분자량의 고분자에 적합하고 점도가 높은 경우에는 손실이 많으며 유화제의 후처리 문제 및 물성저하의 문제가 있어 일반적으로 수분산 폴리우레탄의 제조에는 자기 유화법이 사용되며 이온성기로는 값이 싼 DMPA가 범용으로 사용되고 있다.

수분산 폴리우레탄(WPU)의 합성에 사용되는 구성 성분은 폴리올, 이소시아네이트, 이온성기, 사슬연장제 등으로 나눌 수 있는데, 이 중 이소시아네이트는 방향족 이소시아네이트와 지방족 이소시아네이트로 나뉜다. 대표적인 방향족 이소시아네이트에는 TDI (toluene diisocyanate), MDI (diphenyl methan diisocyanate) 등이 있으며, 비교적 가격이 저가이고 높은 Tg를 부여할 수 있어 도료 및 접착제 등의 분야에 많이 적용되고 있다. 반면 지방족 이소시아네이트에는 HDI (hexamethylene diisocyanate), IPDI (isophorone diisocyanate), TMXDI 등이 대표적이며, 이들은 방향족 이소시아네이트보다 가격이 고가이지만 광안정성, 내구성 등이 우수하고 낮은 Tg를 부여할 수 있어 코팅제, 섬유처리제 등에 주로 사용되고 있다[7-9].

현재의 연구 동향을 살펴보면 Kim [9,10] 등은 혼합 폴리올을 사용하였을 때 폴리올 간의 조성에 따라 soft segment의 Tg가 Fox식에 의해 계산되는 Tg와 일치한다고 발표하였고, Yang and Hwang [11] 등은 폴리 테트라메틸렌 글리콜(PTMG)과 폴리카프로락톤(PCL) 등의 폴리올을 혼용하고 이소시아네이트로 IPDI, 이온성기로 DMPA 등을 사용하여 섬유처리제로 사용하고자 입도분석, 열적특성, 기계적 물성 등을 연구하였으나 수분산 폴리우레탄 분산체의 합성 시 범용으로 사용되고 있는 음이온성기인 DMPA, DMBA 등은 110°C 이하의 온도에서는 용융되지 않아 DMF, NMP 등 유기용제의 사용이 불가피한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 용제를 사용하지 않는 무용제형 수분산 폴리우레탄을 합성하기 위하여 TMXDI를 이소시아네이트로 사용하고 이온성기를 도입시키기 위하여 DMPA를 사용하였으며, 기계적 물성 및 내열성을 증대시키기 위하여 폴리에스테르형인 PCL과 폴리에테르형인 PTMG를 혼합 사용해 조성비를 변화시켜 무용제형 수분산 폴리우레탄을 합성하고, 합성된 무용제형 수분산 폴리우레탄의 열적·기계적 성질 및 접착력, 내열성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

무용제형 수분산 폴리우레탄을 합성하기 위하여 폴리 테트라메틸렌 글리콜(PTMG, Mw=2000)과 폴리카프로

락톤(PCL, Mw=2000)은 Aldrich 사의 특급시약을 정제 없이 사용하였고, 지방족 이소시아네이트로는 teramethylxylene diisocyanate (TMXDI, Cytec)를 정제 없이 사용하였다. 또한 친수성을 도입하기 위하여 dimethylol propionic acid (DMPA)는 60°C 진공오븐에서 48시간 동안 진공 건조하여 사용하였으며, di-n-butyltin diluate (DBTDL)는 Aldrich사의 1급 시약을 사용하였고, triethylamine (TEA)은 Fluka 사의 1급 시약을 정제 없이 사용하였다. 접착용 EVA 폼은 EVA resin (VA content 15%, DuPont), 가교제(Dicumyl Peroxide), MgCO₃, Stearic acid, Zinc stearate, TiO₂, 발포제(JTR-M)를 혼합하여 제조한 경도 55~60의 Remolded EVA foam을 사용하였다. 프라이머(primer)로는 동성NSC에서 판매되는 D PLY P-6-2를 사용하였으며, 접착제로는 동성NSC의 수성형 폴리우레탄 접착제(AQUACE W01)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 2분 30초간 가황시킨 것을 사용하였다. 고무용 프라이머로는 동성NSC에서 판매되는 고무용 수성 프라이머(PR-505)를 사용하였다.

2.2. 무용제형 수분산 폴리우레탄의 합성

본 연구에서는 용제를 사용하지 않고 무용제형 수분산 폴리우레탄을 합성하였다. 합성반응은 Figure 1의 반응경로를 따라 Table 1의 반응조건으로 부반응을 줄이고 반응속도의 조절이 용이한 2단계 중합법을 사용하여 4구 플라스크에 일정량의 폴리올, 이소시아네이트, 이온성기 등을 반응시키고 중화시킨 다음 분산시켜 NCO- 말단기를 가지는 prepolymer 분산체를 합성한 후, 분산상태에서 사슬 연장시켜 고형분 40%의 수분산 폴리우레탄을 합성하였다[12,13]. Table 1에서 WPU-7, 8, 9는 PTMG와 PCL의 함량비를 6 : 4로 고정시킨 후 이온성기인 DMPA의 함량을 0.4, 0.5, 0.6 mol로 변화시켜 가며 무용제형 수분산 폴리우레탄을 합성하였다.

2.3. 무용제형 수분산 폴리우레탄의 물성분석

무용제형 수분산 폴리우레탄의 합성여부를 확인하기 위하여 Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR series 430 Jasco)를 사용하여 파장범위 4,000~400 cm⁻¹에서 주사횟수 32, 해상도는 4 cm⁻¹로 하여 스펙트럼을 분석하였으며, 합성된 수분산 폴리우레탄의 열적성질을 알아보기 위하여 DSC (TA instrument, DSC Q-100)를 사용하여 온도범위 -50~100°C에서 승온 속도 10°C/min으로 하여 시료의 열적성질을 알아보았다. 한편 인장강도, 신율 등의 기계적 물성은 만능 인장시험

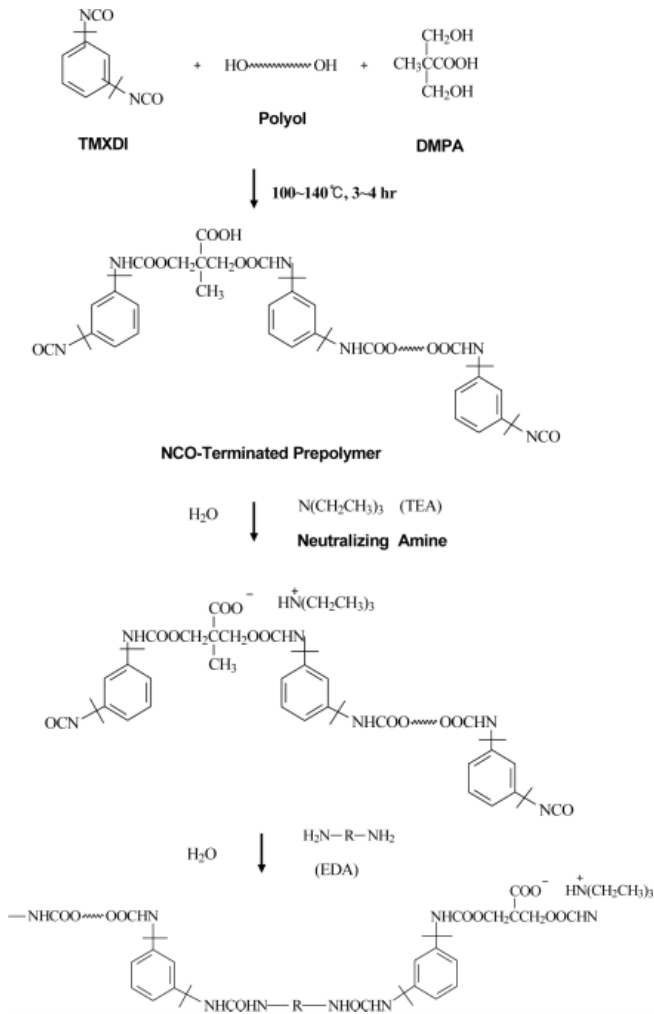


Figure 1. Synthetic process of solvent-free waterborne polyurethane.

기(PME Korea, DTU-900HMA)로 측정하였다. 이때 시편은 ASTM D 638 시험규격에 따라 제조한 후, 시험 속도를 500 mm/min, 시료의 두께와 너비는 각각 0.5 ± 0.05 와 10 ± 0.05 mm, 길이는 100 mm로 하여 인장 강도 및 신율을 측정하였다.

2.4. 무용제형 수분산 폴리우레탄의 접착시험

합성된 무용제형 수분산 폴리우레탄을 신발용 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 합

Table 1. Synthesis conditions of solvent-free waterborne polyurethane

No.	PTMG (mol)	PCL (mol)	TMXDI (mol)	EDA (mol)	DMPA (mol)
WPU-1	0.35	0			
WPU-2	0.28	0.14			
WPU-3	0.21	0.14			
WPU-4	0.14	0.21			0.3
WPU-5	0.07	0.28	0.65	0.15	
WPU-6	0	0.35			
WPU-7	0.18	0.12			0.4
WPU-8	0.15	0.10			0.5
WPU-9	0.12	0.08			0.6

성된 수분산 폴리우레탄 접착제를 도포하여 60 °C에서 5분간 건조한 후 피착체를 서로 붙이고 hand roller를 사용하여 약 3~4 Kg_r의 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.

또한 합성된 무용제형 수분산 폴리우레탄의 내열성을 알아보기 위하여 creep test를 진행하였다. 접착 후 상온에서 24시간 방치 후 180° 박리시험법의 형태로 90°C 오븐에서 1 kg 추를 달아 10 cm까지 낙하하는 시간(sec)을 측정하여 비교하였으며 접착력과 내열성 모두 동일시편 3개를 측정한 평균값으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 무용제형 수분산 폴리우레탄의 구조확인

폴리올과 DMPA의 조성비를 달리하여 합성한 수분산 폴리우레탄이 합성여부를 확인한 FT-IR 분석결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2에서 보는 바와 같이 폴리우레탄의 합성에서 반응의 완결은 2,260 cm⁻¹에서 NCO-기가 소멸되고 3,300 cm⁻¹ 부근에서 우레탄의 -NH- 특성피크가 나타남을 확인하였으며, 또한 1,728 cm⁻¹ 부근에서 카보닐기에 의한 피크가 나타나고 -NH- 피크가 1,640 cm⁻¹에서 나타났으며 705 cm⁻¹ 부근에서 TMXDI의 특성 피크가 나타나는 것으로 보아 TMXDI를 사용한 수분산 폴리우레탄이 합성되었음을 확인할 수 있었다.

3.2. 무용제형 수분산 폴리우레탄의 열적 특성

무용제형 수분산 폴리우레탄의 열적 성질을 알아보기 위하여 시험한 DSC 분석 결과를 Figure 3에 나타

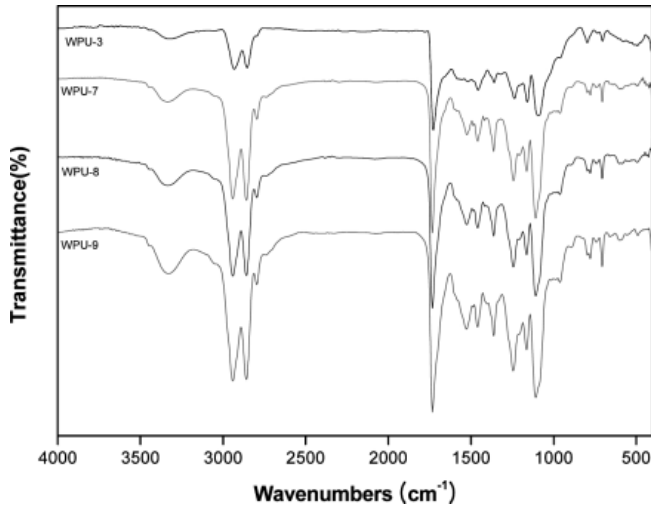
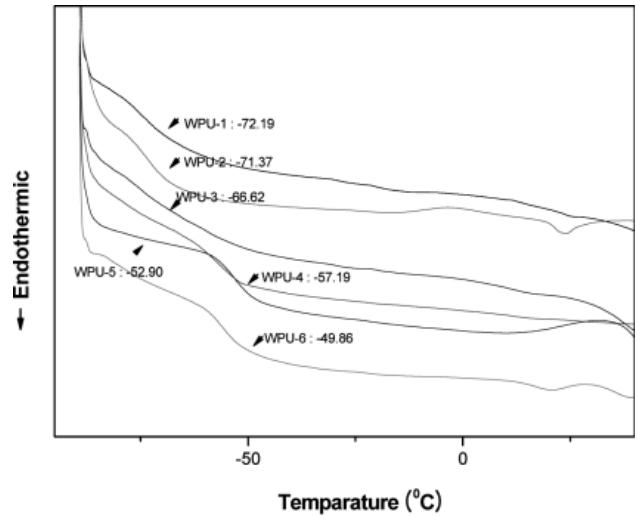


Figure 2. FT-IR spectra of solvent-free waterborne polyurethane.

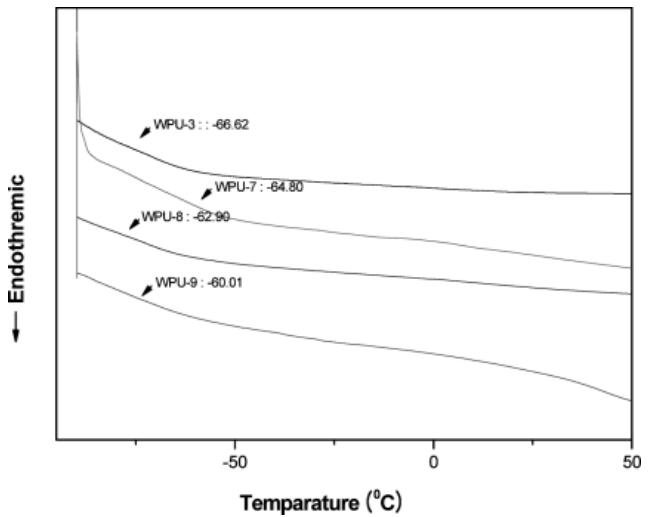
내었다. Figure 3의 (a)에서 보는 바와 같이 PTMG와 PCL을 단독으로 사용한 수분산 폴리우레탄의 Tg는 각각 -72.19, -49.86°C로 나타났다, 또한 PTMG와 PCL을 혼용한 무용제형 수분산 폴리우레탄의 Tg는 두 폴리올의 혼용비에 따라 -70~-50°C 사이에서 관찰되었으며 폴리올 중 PCL의 함량이 증가함에 따라 수분산 폴리우레탄의 Tg는 점차 상승하는 결과를 보였다[10]. 또한 Figure 3의 (b)에서 보는 바와 같이 수분산 폴리우레탄 내 이온성기의 함량이 증가함에 따라 Tg는 다소 상승하는 결과를 보였는데, 이는 이온성기 함량이 증가함에 따라 수분산 폴리우레탄 내 hard segment 함량이 증가하기 때문으로 생각된다. 또한 Yang and Hwang [11] 등은 PTMG와 PCL 혼용 폴리우레탄의 DSC 분석결과 두 개의 Tg가 나타나는 것으로 보아 PTMG와 PCL의 상용성에 문제가 있다고 보고하였는데, Figure 4에서와 같이 soft segment의 Tg가 한 곳에서만 관찰되었다. 이러한 현상은 사용된 폴리올의 상용성 향상에 의한 것으로 판단되며 상용성이 개선된 이유는 고온에서 반응이 가능한 TMXDI의 사용으로 반응물의 점도가 낮아져 사슬운동성이 향상되었기 때문으로 생각된다.

3.3. 무용제형 수분산 폴리우레탄의 기계적 물성

Figure 4(a)는 NCO/OH의 비를 1.3으로 고정하고 PTMG/PCL의 비를 변화시키면서 합성한 무용제형 수분산 폴리우레탄의 인장강도 및 신율을 나타낸 것이며, (b)는 PTMG/PCL의 비를 6/4로 고정하고 이온성기의 함량을 변화시키면서 합성한 수분산 폴리우레탄의 기계적 물성을 나타낸 것이다. Figure 4(a)에서 보는 바와 같이 PCL의 비율이 증가함에 따라 인장강도는



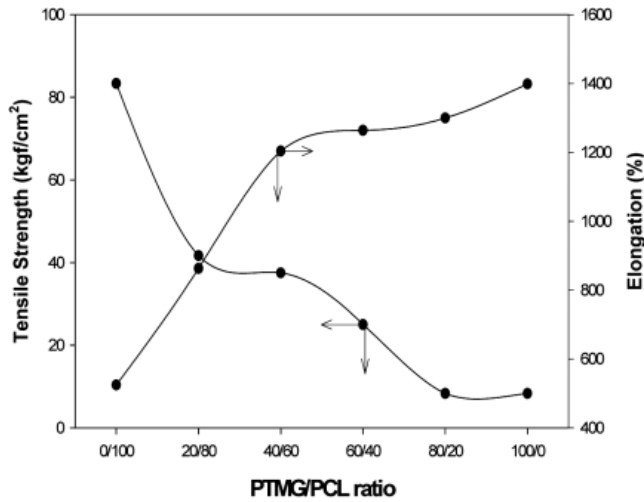
(a) Various PCL/PTMG blend ratio



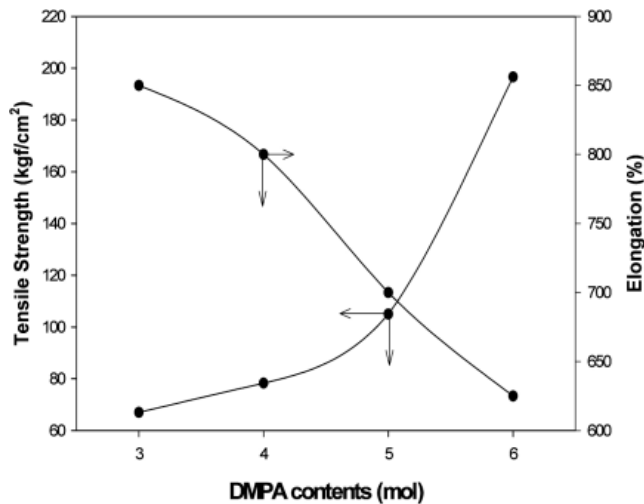
(b) Various DMPA contents

Figure 3. DSC thermograms of solvent-free waterborn polyurethanes.

증가하는 경향을 보였으며, PCL/PTMG의 비가 4/6 이후부터는 증가율이 점차 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 고온반응으로 인해 PCL/PTMG의 상용성이 향상되었고 또한 PCL의 강한 결정성에 기인한 것으로 판단되고 DSC 결과와도 일치한다. Figure 4(b)에서 보는 바와 같이 DMPA의 함량이 증가함에 따라 인장강도가 증가하고 신율이 감소하는 결과를 보였는데, 이는 무용제형 수분산 폴리우레탄 내 hard segment가 증가함에 따른 것으로 판단되며, hard segment의 증가는 폴리우레탄 내에 수소와 카르보닐기의 산소와의 수소 결합으로 인해 가교를 형성하여 물리적 강도가 증가하고, 분자의 유동성에 영향을 끼쳐 신율을 감소시키는 것으로 알려져 있다[5,14].



(a) Various PCL/PTMG blend ratio



(b) Various DMPA contents

Figure 4. Mechanical properties of solvent-free type waterborne polyurethane.

3.4. 무용제형 수분산 폴리우레탄의 접착력

무용제형 수분산 폴리우레탄 접착력과 내열성의 결과를 Figure 5 및 Figure 6에 나타내었다. Figure 5에서 보는 바와 같이 폴리올 중 PTMG와 PCL의 함량비를 변화시켜 가며 합성한 수분산 폴리우레탄의 접착력은 비슷하게 나타났다. 하지만 DMPA의 함량을 변화시켜 가면서 합성한 수분산 폴리우레탄에서는 DMPA의 함량이 증가함에 따라 접착력도 향상되었는데, 이는 수분산 폴리우레탄 내 hard segment의 함량이 증가함에 따라 응집력이 향상되기 때문으로 판단된다.

Figure 6에서 보는 바와 같이 무용제형 수분산 폴리우레탄의 내열성을 평가한 결과, 폴리올 중 PCL의 함량이 증가함에 따라 내열성이 다소 증가하며, 또한 DMPA 함량이 0.4 mol일 경우 내열성이 가장 좋게 나

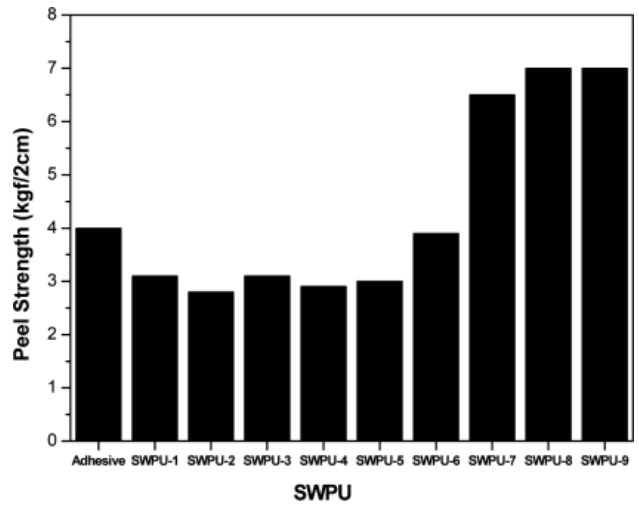


Figure 5. Peel strength of solvent-free waterborne polyurethane.

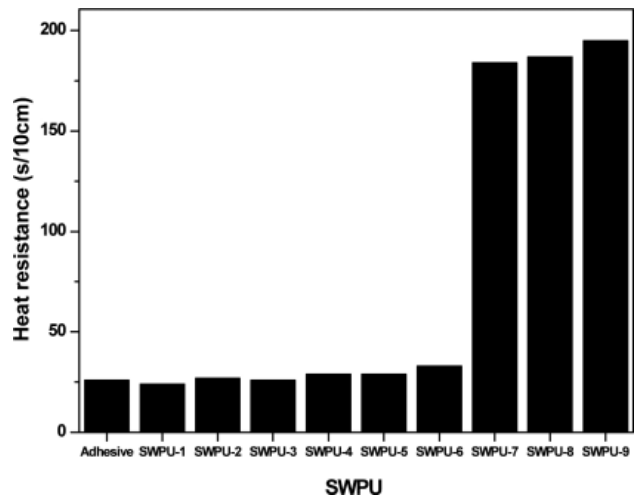


Figure 6. Heat resistance of solvent-free waterborne polyurethane.

타났으며 그 이후로는 비슷한 경향을 나타내었다. 이는 폴리에스테르계 폴리올인 PCL이 폴리에테르계인 PTMG보다 활성화 에너지가 높아 내열성이 우수하기 때문이며[15], DMPA의 함량이 증가하면 수분산 폴리우레탄 내의 결정성이 증가하여 열 안정성의 향상에 기인한 것이라 판단된다[16].

4. 결 론

지방족 이소시아네이트인 TMXDI를 사용하여 무용제형 수분산 폴리우레탄을 합성하고 이를 접착제로 응용해 본 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 합성된 무용제형 수분산 폴리우레탄의 FT-IR 구

조분석 결과, PTMG/PCL과 TMXDI를 사용한 무용제형 수분산 폴리우레탄을 합성하였다.

2) PTMG와 PCL을 단독 또는 혼합비를 변화시켜 합성한 수분산 폴리우레탄의 Tg는 PCL의 함량이 증가함에 따라 Tg가 약간 증가하였으며, 범위는 -70~-50°C로 나타났다.

3) 기계적 물성을 평가한 결과, PCL의 함량과 DMPA의 함량이 증가할수록 인장강도는 증가하였으며, 신율은 감소하였다.

4) 접착력 및 내열성을 평가한 결과, 폴리올 중 PCL의 함량이 증가할수록 내열성이 향상되었으며, DMPA 함량이 증가함에 따라 접착력 또한 향상되었다.

참 고 문 헌

1. Z. Wirpsza, Polyurethanes Chemistry Technology and Applications, Ellis Horwood, New York (1993).
2. G. Oertel, Polyurethane Handbook, Hanser, Cincinnati (1994).
3. J. Y. Ko, K. J. Seo, S. Y. Kwon, J. P. Wu, and H. S. Park, *Polymer (Korea)*, **22**, 756 (1998).
4. C. Hepburn, Polyurethane Handbook, Elsevier Science Publishing Co., New York (1992).
5. J. B. Ahn, H. K. Cho, C. N. Jeong, and S. T. Nho, *J. of Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 230 (1989).
6. N. S. Kwak, Y. K. Yang, B. Y. Jeong, and T. S. Hwang, *Polymer (Korea)*, **29**, 344 (2005).
7. D. Dieterich, *Progress in Organic Coatings*, 281 (1981).
8. Y. Chen and W. C. Chan, *polymer*, **29**, 1995 (1998).
9. J. P. Santerre and J. L. Brash, *J. Appl. Polymer Sci.*, **52**, 515 (1994).
10. B. K. Kim and T. K. Kim, *J. Appl. Polymer Sci.*, **43**, 393 (1991).
11. Y. K. Yang, N. S. Kwak, and T. S. Hwang, *Polymer (Korea)*, **29**, 81 (2005).
12. D. W. Kang, Y. M. Kim, and D. K. Kweon, *Polymer (Korea)*, **22**, 4 (1998).
13. S. K. Kim, K. S. Kim, T. K. Kim, and G. J. Oh, *Elastomer*, **35**, 281 (2000).
14. A. W. McLennaghan and R. A. Petherick, *Eur. Polym. J.*, **24**, 1063 (1988).
15. L. Febri, A. Pegoretti, C. Gavazza, and A. Penati, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 1216 (2001).
16. T. Y. Lee, H. S. Lee, and S. W. Seo, *Polymer Science and Technology*, **10**, 597 (1999).