

DMT(Dimethylterephthalate), NDC(Dimethyl-2,6-Naphthalene Dicarboxylate)를 이용한 액상 폴리에스터 폴리올의 합성에 관한 연구

김상현[†]

한밭대학교 응용화학생명공학부
(2009년 6월 30일 접수 ; 2009년 9월 24일 채택)

Studies on Synthesis of Liquid Polyester Polyol by using DMT(Dimethylterephthalate) and NDC(Dimethyl-2,6-Naphthalene Dicarboxylate)

Sang-Hern Kim[†]

*Department of Applied Chemistry, Hanbat National University,
Daejeon, 305-719, Korea*

(Received June 30, 2009 ; Accepted September 24, 2009)

Abstract : In this study DMT(Dimethylterephthalate), NDC(Dimethyl-2, 6-Naphthalene Dicarboxylate) were used to synthesize polyester polyol which shows enhanced storage stability, improved flame retardancy, and good compressive strength. If DMT and NDC react respectively with DEG(Diethylene Glycol) which is kind of linear diol, the obtained polyester polyols tend to crystallize easily after the reaction. In case of DMT, PA(Phthalic Anhydride) which has asymmetric structure was introduced to retard the crystallization. In case of NDC, DPG(Dipropylene Glycol) which has an methyl side chain was introduced to prevent the crystallization. It was found that to introduce DPG was much more effective method to prevent the crystallization than PA. NDC and DMT were reacted together with DPG for various compositions of NDC:DMT(8:2, 6:4, 4:6 mol ratio). The obtained NDC-DMT-DPG based polyester polyol showed improved flame retardancy, and good compressive strength with increasing the content of NDC.

Keywords : *DMT(Dimethylterephthalate), NDC(Dimethyl-2, 6-Naphthalene Dicarboxylate), improved flame retardancy, good compressive strength, enhanced storage stability*

[†]주저자 (e-mail : shrim@hanbat.ac.kr)

1. 서론

폴리우레탄은 1849년 독일의 Wurtz와 Hoffman이 최초로 isocyanate와 hydroxyl 화합물의 반응을 발표하면서부터 알려지게 되었고, 1930년대 독일의 Bayer가 폴리우레탄을 착안하면서 발전하기 시작하였다.

폴리우레탄은 산업 전반에 걸쳐 지속적으로 사용되어지고 있으며 우수한 물성으로 인해 다양한 용도로 쓰이고 있다. 폴리우레탄은 반복된 단위를 가진 고분자가 아니므로 전체를 대표하는 실험식이 없지만, 기본적으로 반복 구조가 -NHCOO-인 수지라고 볼 수 있다[1-5].

Fig. 1에서는 일반적인 폴리우레탄 반응을 나타내었다.

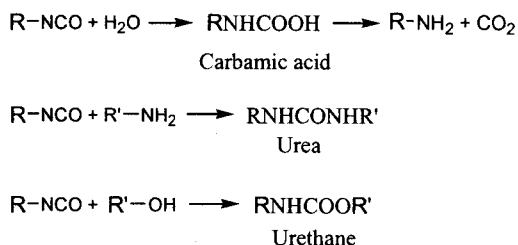


Fig. 1. Polyurethane reaction mechanism.

폴리우레탄(PUR)을 제조하는데 있어서는 크게 polyol system과 isocyanate의 합성으로 제조되는데 polyol system에는 silicon, catalyst, blowing agent등과 같은 여러 가지의 첨가제가 혼합된다. 폴리올은 크게 폴리에테르 폴리올(Polyether Polyol)과 폴리에스테르 폴리올(Polyester Polyol)로[6-16] 분류하여 사용되는 용도에 따라 개시제와 제품의 분자량을 변화시켜 사용하고 있다. Isocyanate로서는 TDI(Toluene diisocyanate), MDI(Methylene diisocyanate)가 널리 사용되고 있다. 연질 우레탄 폼에는 TDI(Toluene diisocyanate)가 사용되고 단열재로 사용되는 경질 우레탄 폼에는 MDI(Methylene diisocyanate)가 주로 사용된다. 특히 폴리에스테르 폴리올은 기계적, 열적 특성, 내유성, 내약품성 등이 우수한 폴리우레탄을 형성하는 재료로서 많이 쓰여 지고 있다.

DMT(Dimethylterephthalate)와 NDC(Dimethyl-2,6-Naphthalene Dicarboxy-

late)를 선형 디올인 DEG(Diethylene Glycol)을 사용하여 폴리에스테르 폴리올을 합성하면 방향족 구조로 인해서 우수한 기계적 강도, 난연성을 가지나, 합성된 폴리에스테르 폴리올의 구조가 선형이기 때문에 결정화 현상이 일어나게 되며 액상 폴리올에서 고체상 폴리올로 변화되어 저장 안정성이 떨어진다. Fig. 2와 Fig. 3에서 보는 바와 같이 DMT, NDC와 DEG는 작용기가 양 끝에 대칭으로 존재하기 때문에 합성된 DMT-DEG-based polyester polyol과 NDC-DEG-based polyester polyol은 합성 후 침전이 일어나거나 바로 결정화 현상이 발생하기 때문에 저장 안정성이 열악하고 polyurethane foam 제조에 큰 문제가 된다.

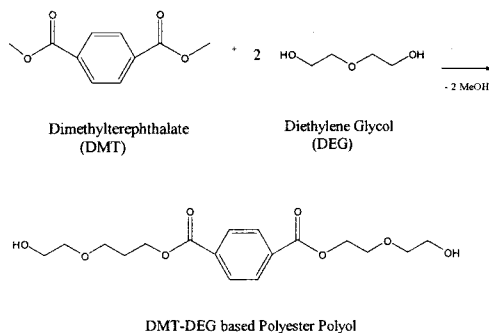


Fig. 2. Linear Structure of DMT-DEG based polyester polyol.

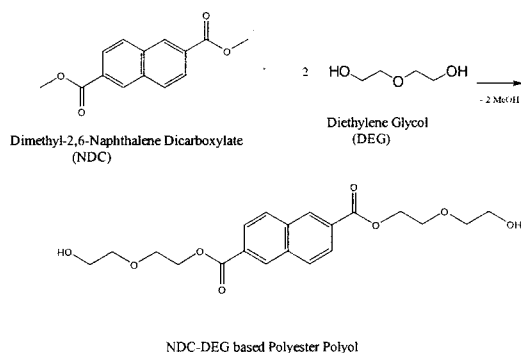


Fig. 3. Linear Structure of NDC-DEG based polyester polyol.

본 연구에서는 DMT로 합성한 polyester polyol의 저장 안정성을 증가시키기 위해서 DMT 함량의 일부를 PA(Phthalic Anhydride)로 대체하여 사용하여 합성되는 PA-DEG

based polyester polyol이 비선형 구조를 가지게 하여 DMT-DEG based polyester polyol의 주 사슬간의 조밀 쌓음(close packing)을 방지하여 결정화를 지연시키고자 하였다(Fig. 4).

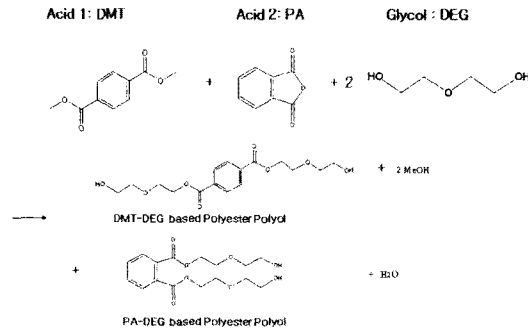


Fig. 4. Mechanism for preventing crystallization of DMT-DEG based polyester polyol by PA-DEG based polyester polyol.

또한 NDC로 합성한 polyester polyol의 저장 안정성을 증가시키기 위해서 NDC 함량의 일부를 PA(Phthalic Anhydride)로 대체하여 사용하여 polyester polyol의 저장 안정성을 개선하는 것은 어렵다는 예비 합성 결과에 따라 비선형 diol 인 비선형 DPG(Dipropylene glycol)를 이용하여 합성된 polyester polyol의 주 사슬에 메틸기가 달려 있어서 주 사슬간의 조밀 쌓음(close packing)을 방지하여 결정화를 방지하였다.

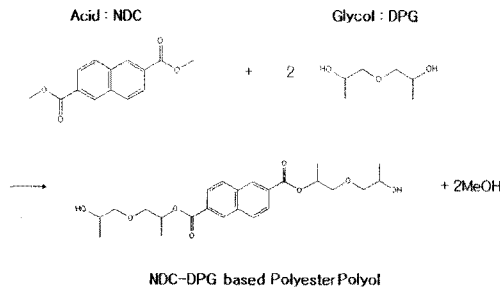


Fig. 5. Synthesis mechanism of NDC-DEG based polyester polyol for preventing crystallization.

DMT로부터 출발한 폴리에스터 폴리올 보다

NDC로부터 출발한 폴리에스터 폴리올이 난연성, 기계적 강도, 저장성이 좋은 것은 사실이나 점도가 너무 높아 폴리우레탄 발포에 적합하지 않다. 본 연구에서는 DMT와 NDC를 함량별로 첨가하여 DMT-NDC-DEG based Polyester Polyol(Fig. 6)을 합성하고 이를 이용한 폴리우레탄 발포체의 반응성, 난연성, 기계적 강도를 조사하였다.

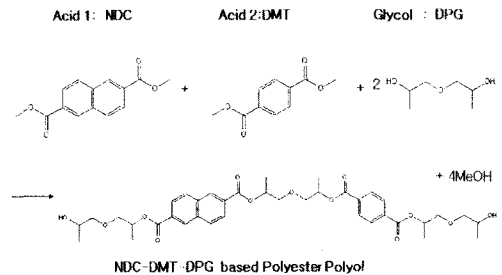


Fig. 6. Synthesis mechanism of NDC-DMT-DEG based polyester polyol.

2. 실험

2.1. 시약 및 기기

(1) 시약

1) 폴리올 합성에 사용한 시약
NDC는 Amoco Chemicals에서 구입하였고, DMT는 SK-Chemical에서 PA는 동양제철화학에서 구입하였다.

Glycol인 DEG와 DPG는 각각 덕산 약품 공업사와 삼전 화학에서 구입하였다. 촉매는 Tin 계열의 금속 촉매를 사용하였다.

2) 폴리올 분석에 사용한 시약
Acid-Value를 측정하기 위하여 0.1N-KOH, Phenolphthalein, Toluene, Ethanol을 덕산 화학에서 구입하였다.

OH-Value를 측정하기 위하여 1N-KOH, Pyridine, Acetic anhydride도 덕산 화학에서 구입하였다. 물은 3차 증류수를 사용하였다.

3) PUR 합성에 사용한 시약
Polyether polyol은 한국폴리올 KONIX

series를 사용하였고, MDI는 BASF Korea의 crude MDI를 사용하였다. 촉매는 금속 촉매와 아민 촉매를 사용하였으며 계면 활성제는 Air product사의 실리콘 정포제를 사용하였다. 난연제는 정보화학의 TCPP(trichloropropyl phosphate)를 사용하였다. 발포제 HCFC-141b는 후성 테크에서 제조한 것을 구입하였다.

(2) 측정기기

1) Potentiometric titrator

합성한 폴리에스테르 폴리올의 수분 함량(%)을 측정하기 위해서 Metrohm(Switzerland)사의 model 703Ti를 사용하였다.

2) Viscometer

Polyol의 점도를 측정하기 위하여 Brookfield Programmable DV-+ Viscometer를 사용하였으며 25°C에서 LV Spindle을 사용하였다.

3) Cup test mixing agitator

합성된 Polyol의 Foam Test를 위하여 America Matsushita Electric Inc. Co. Ltd에서 제작한 SSC812CA mixer를 사용하여 Cream Time(CT), Gel Time(GT), Tack Free Time(TFT)을 측정하였다.

2.2. 실험방법

(1) DMT, PA와 DEG를 이용한 폴리에스테르 폴리올 합성

DMT와 DEG로만 폴리올을 합성할 경우 DMT로 인한 결정화 현상 때문에 PA를 첨가한다. DMT:PA의 몰 비를 각각 8:2, 6:4, 4:6으로 변화 시켰고 저장성과 점도를 비교하였다.

DMT 및 PA 1몰과 Tin catalyst, DEG 2.2몰을 4-neck round flask에 첨가하고 초기 온도는 160°C로 설정하였다. DMT는 자체적으로 승화성이 있어서 질소량과 교반속도를 천천히 증가시키며 반응시켰다.

반응 온도는 160°C에서 210°C까지 설정하였고, 교반 속도는 천천히 증가시키 주었다. acid value를 측정하면서 반응의 진행정도를 추적하였으며, acid value가 3 이하로 떨어졌을 때 감압을 시작하여 1 이하가 될 때까지 계속하였다. OH value와 viscosity를 측정하였으며, 저장성

을 보기 위해 샘플 병에 보관하여 확인하였다.

(2) NDC와 DPG를 사용한 폴리에스테르 폴리올 합성

2L-4-neck round flask에 DPG를 2.2몰을 첨가하고 NDC 1몰과 촉매를 추가로 첨가하였다. 그리고 보온을 위해 석면으로 반응기를 덮어서 온도가 일정하게 유지되도록 하였다. 온도를 서서히 가해서 180°C까지 승온 시켰다. NDC는 DMT보다 녹는점이 더 높기 때문에 DMT와 NDC를 사용할 때 알맞은 온도로 설정해야 한다. 교반을 천천히 해주며 온도가 골고루 올라가도록 해준다. 그리고 질소 퍼지를 해준다. 질소 퍼지를 해주는 이유는 폴리에스테르 폴리올의 합성은 축합 반응이므로 축합물 제거를 질소가 도와주기 때문이며 이 이외에도 촉매를 사용하거나 감압법이 있다. 온도가 180°C부터는 일정 시간 교반해 주면서 반응 온도를 10°C씩 증가시키며 반응을 시켰다. 최종 온도는 220°C로 하였으며 교반은 240 rpm으로 고정하였다. 1 시간마다 축합물의 중량을 체크하였고 예상 축합물 중량의 80%가 얻어졌을 때부터 acid value를 측정하였고, 이와 함께 TLC로 확인하여 NDC에 해당되는 spot이 사라질 때까지 반응 시켰다.

감압을 통하여 반응하지 않은 DPG를 제거하였다. 감압은 aspirator를 사용하여 일정하게 서서히 압력을 조절하며 진행하였다. 무리한 감압을 하여 반응기의 폴리올이 넘어 오지 않도록 해야 한다.

측정된 OH value로부터 합성된 폴리올의 분자량을 알 수 있으며 OH value를 230, 250, 280, 300으로 설정하여 폴리올을 합성하였다. OH value의 변화에 따라 viscosity의 변화를 관찰하였다.

(3) NDC, DMT와 DPG를 이용한 폴리에스테르 폴리올 합성

NDC에 DMT를 첨가하였으며, glycol은 DPG를 사용하였다. 마찬가지로 NDC:DMT를 각각 8:2, 6:4, 4:6으로 하고 저장성 및 OH value, viscosity를 비교하였다.

NDC/DMT 1몰에 DPG 2.2몰을 넣어 주고 촉매는 Tin catalyst를 넣어 주었다. DMT의 승화성으로 인해 교반속도는 천천히 증가시켰다. 초기 온도는 160°C로 놓고 일정 시간에

10°C씩 온도를 증가시키며 반응하였으며 최종 온도는 215°C로 하였다. Acid-Value를 측정하고 TLC로 NDC와 DMT spot이 사라질 때까지 반응시켰다. 감압을 통하여 남아있는 DPG를 줄여 주었으며 OH value와 viscosity를 측정하였다.

(4) Acid-Value 측정

Polyol sample을 5g 채취하여 중량비가 1:1인 toluene과 ethanol 혼합용액 30 mL~50 mL 가량을 첨가하여 녹인 후 1% phenolphthalein 지시약을 2~3 방울 가한다. 10 mL buret에 0.1N-KOH를 이용하여 적정하였다. Acid value가 1이하로 떨어졌을 때 반응을 종결하였다.

(5) TLC(Thin Layer Chromatograph)

반응 정도를 알아보기 위하여 TLC로 NDC와 polyol spot을 비교하였다. Sampling된 polyol을 chloroform에 용해시킨 후, ethanol:chloroform = 0.5:9.5 부피비로 제조하여 이동상으로 이용하였다.

(6) OH-Value 측정

100 mL erlenmeyer flask에 polyol 1 g을 넣고 pyridine과 acetic anhydride를 섞은 혼합용액을 5mL 첨가한 후 항온 수조에서 98°C로 반응시킨다. 상온에서 충분히 냉각시키고 증류수 1 mL을 넣고 다시 항온 수조에서 반응시킨다. 상온에서 충분히 냉각시킨 후 ethanol 5 mL로 flask벽면에 묻은 용액을 밑으로 가라앉힌 후 50 mL buret을 이용하여 1N KOH용액으로 적정하였다.

$$\text{OH value} = 56.11 \times \text{functionality number} \times \frac{1000}{\text{분자량}}$$

위의 식으로 OH value를 알면 분자량을 구할 수 있다.

(7) 스프레이용 경질 폴리우레탄 폼 제조

Table 1에는 반응성을 측정하기 위한 기준 배합표를 제시하였다. NDC와 DMT의 비가 각각 8:2 6:4, 4:6 인 NDC-DMT-DPG based polyester polyol을 선택한 후 이들 세 가지 폴리올의 첨가량 변화를 통하여 반응성과 난연성 및 압축 강도를 측정하였다. Table 2에서는

NDC, DMT의 비가 각각 8:2 6:4, 4:6 인 NDC-DMT-DPG based polyester polyol의 함량증가를 통하여 난연성과 반응성 압축강도를 알아보기 위한 recipe이다. 이것으로부터 NDC의 함량 증가에 따른 물성도 알 수 있을 것이다.

Table 1. The Polyol System Recipes for Spraying

	Standard(g)
Polyether polyol	65
NDC-DMT-DPG based polyester polyol	10
Catalyst	4.18
Surfactant	1.3
TCP	8
H ₂ O	1.3
HCFC-141b	22
Index	115

1) 우레탄 폼의 반응성 비교

Cream time, gel time, tack free time을 측정하였다.

- ① Cream time : 혼합액의 발포가 시작되어 색깔이 흰색으로 변하며 표면이 높아지기 시작하는 시점
- ② Gel time : 막대로 찢어 넣었을 때 고분자의 형성으로 인해 실처럼 떨어오는 시점
- ③ Tack free time : 손가락으로 폼의 표면을 접촉할 때 끈적이는 성질이 더 이상 느껴지지 않는 시점

2) 난연성 테스트

토치로 20초간 태워서 탄 면적과 색깔을 비교하였다.

3) 압축 강도

길이 5cm인 정육면체로 foam을 잘라서 UTM(Universal Tensile Machine)으로 측정하였다.

Table 2. The Recipes for PUR Polyol System with NDC-DMT-DPG based Polyester Polyol

NDC:DMT=4:6			
*Polyether polyol	60	60	60
**Polyester polyol (OH Value=280)	10	20	30
NDC:DMT=6:4			
Polyether polyol	60	60	60
Polyester polyol	10	20	30
NDC:DMT=8:2			
Polyether polyol	60	60	60
Polyester polyol	10	20	30

* Polyether polyol: 한국폴리올 KONIX series

** Polyester polyol 10, 20, 30: NDC:DMT의 비가 각각 4:6, 6:4, 8:2인 합성된 폴리에스테르 폴리올의 첨가량

3. 결과 및 고찰

3.1. DMT-PA-DEG based Polyester Polyol의 합성 및 특성 분석

DMT와 PA를 8:2, 6:4, 4:6의 몰 비로 하여 OH value가 300 ± 10 범위에서 폴리올을 합성하였다. OH-Value는 원료 첨가량과 감압 시간으로 맞추었다. Table 3에 이들의 OH value, Acid value, viscosity를 나타내었다.

Table 3. Properties of DMT/PA-based Polyol

Polyol (DMT:PA)	polyol #1 (8:2)	polyol #2 (6:4)	polyol #3 (4:6)
OH-Value	302	292	298
Acid-Value	0.62	0.59	0.61
Viscosity(cP)	2539	4306	6692

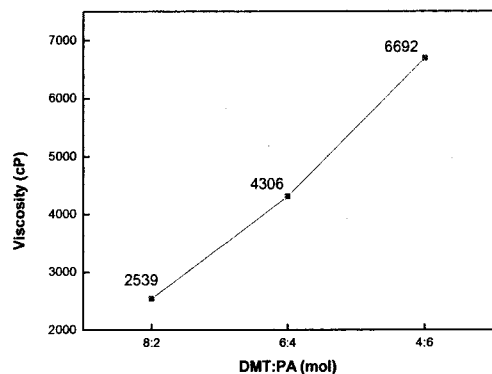


Fig. 7. Plot of viscosity of DMT/PA-based polyol vs mole ratio of DMT to PA.

Fig. 7에서는 합성한 DMT:PA의 몰 비별 점도를 비교하였다. PA의 첨가량이 증가할수록 점도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이것은 PA가 비대칭 구조를 가지고 있어서 점도 측정 시 흐름성에 방해가 구조적인 문제로 발생하는 현상이다.

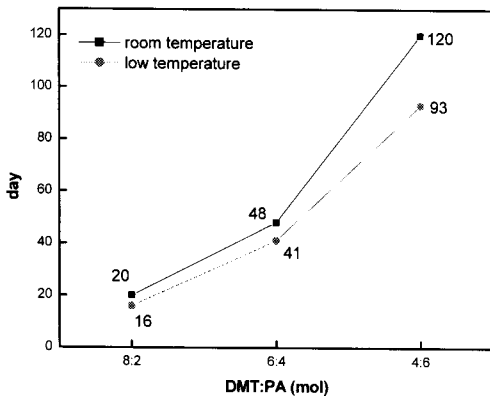


Fig. 8. Storage stability of DMT/PA-based polyol.

또한 PA의 양을 변화시킴으로써 결정화 현상이 일어나는 저장 안정성을 살펴보았다. DMT/PA polyol series는 Fig. 8에서와 보는 바와 같이 PA의 첨가량이 증가할수록 저장 안정성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. y 축은 합성된 폴리올의 시간 경과 후 침전이 일어나기 시작한 기일을 표시한 것이다. 저온 저장보다 상온에서 보관한 것이 침전이 발생하기 시기가 더 늦춰졌다.

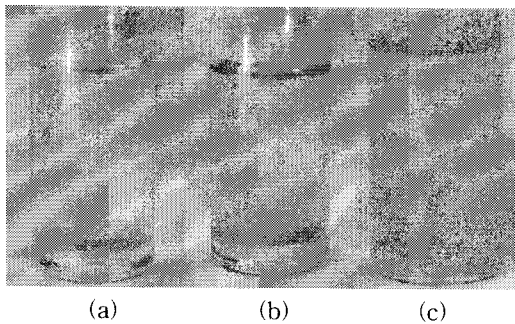


Fig. 9. Photographs for showing storage stability for (a) NDC-*DPG* based Polyester Polyol, (b) DMT-PA-*DEG* based Polyester Polyol, and (c) solidified DMT-PA-*DEG* based Polyester Polyol

Fig. 9는 실제로 합성된 polyester polyol의 사진이다. (a)는 NDC와 *DPG*로 합성된

polyester polyol로서 결정화가 일어나지 않았고, (b)와 (c)는 DMT와 PA 그리고 *DEG*로 합성된 polyester polyol이다. (b)는 합성 직후의 상태이며, (c)는 시간이 경과하여 결정화 현상이 발생한 모습이다. 액체가 불투명해 있으며 앙금이 나타난 것을 확인할 수 있다. *DPG*를 사용한 polyol은 결정화 현상이 발생하지 않았다. 하지만 PA를 사용했을 경우는 첨가량이 증가하면 저장 안정성도 증가하였지만 결정화 현상을 방지할 수는 없었다.

3.2. NDC-*DPG* based Polyester Polyol의 합성 및 특성 분석

NDC와 *DPG*으로 합성한 폴리올은 축합 반응으로서 Fig. 5에 나타난 바와 같이 말단기의 메틸기와 수산기가 결합하여 메탄올로서 제거된다. 축합물로 얻어지는 메탄올의 양으로부터 반응정도를 예측할 수 있다.

NDC-*DPG* Polyester Polyol은 서로 다른 OH value를 갖도록 했다. OH-value가 230, 250, 280, 300이 되도록 반응했다. 합성된 polyol sample을 각각 A, B, C, D로 이름을 붙였다. Table 4는 합성된 폴리올의 시약 첨가량과 반응 정도를 나타내는 acid-value, 분자량을 분석한 OH value, 그리고 발생한 축합물과 폴리올의 점도를 나타내었다.

Table 4. Properties of NDC-*DPG* based Polyol

Polyol	A	B	C	D
OH-Value	227	254	277	303
Acid-Value	0.25	0.26	0.22	0.28
Viscosity(cP)	52749	32292	18756	14212

폴리올 반응의 진척 정도를 acid value와 TLC로부터 확인할 수 있으며 NDC의 spot이 소멸될 때까지 반응을 지속하였다(Fig. 10).

Fig. 11에서 알 수 있듯이 합성된 폴리올의 OH value가 증가되면 NDC의 첨가량은 줄어들고 *DPG*의 첨가량은 늘어나게 된다. OH-value가 증가한다는 것은 폴리올의 분자량이 감소한다는 것이다.

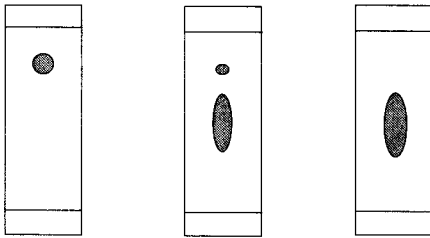


Fig. 10. TLC spots of the NDC/DPG-based polyol. (Left: TLC spot for NDC, middle: TLC spots for NDC and intermediate polyol, right: TLC spot for obtained polyol after reaction).

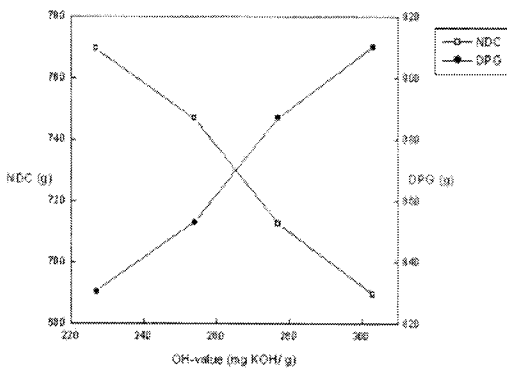


Fig. 11. Plot of content of NDC and DPG vs OH-value.

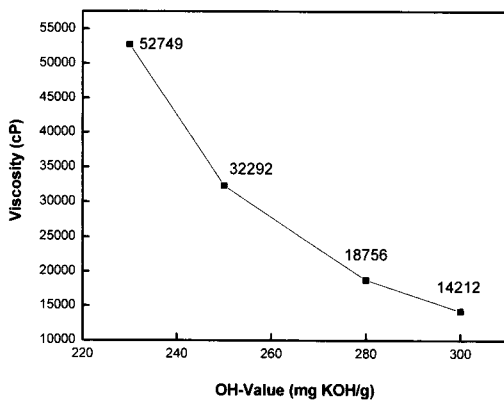


Fig. 12. Plot of viscosity of NDC/DPG-based polyol vs OH value.

폴리올 A~D의 viscosity 측정을 하여 Fig. 12에 나타내었다. OH-value가 감소하면 viscosity는 증가하였다. 곧 분자량이 커지면 점도가 증가한다는 것을 나타낸다. OH-value가 260이하부터는 NDC와 DPG로 만든 폴리올의 viscosity는 크게 증가함을 알 수 있다.

합성된 폴리올은 pet bottle에 담아서 보관하여 상태를 살펴보았다. 폴리올 A~D 모두 150일 이상 저온 및 상온에서 결정화 현상이 일어나지 않았다.

Fig. 13에서는 OH value가 증가할수록 합성에서 부생되는 메탄올의 양이 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 OH value가 증가하면 분자량이 작아지고 NDC의 함량이 작아지기 때문에 발생하는 현상으로 축합물의 중량 확인만으로 반응의 진행 정도와 합성된 polyol의 분자량을 예측할 수 있을 것이다.

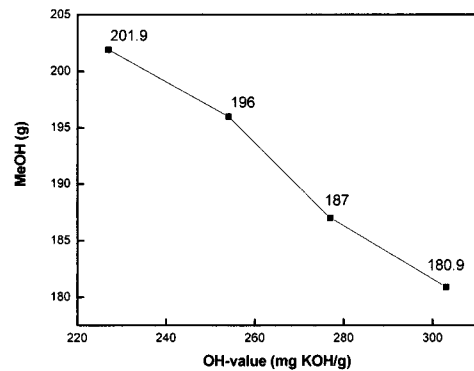


Fig. 13. Plot of byproduct quantity of NDC- DPG based polyester polyol vs OH value.

3.3. NDC-DMT-DPG based Polyester Polyol의 합성

DMT와 NDC를 각각 8:2, 6:4, 4:6의 몰비로 하고 OH-value는 280으로 하여 오차 범위 ±10으로 합성하였다. NDC만을 사용한 polyol의 경우는 점도가 높기 때문에 DMT를 첨가하여 줌으로써 점도를 감소 시켜 주었다(Table 5).

Table 5와 Fig. 14에서 알 수 있듯이 합성된 DMT-NDC polyester polyol의 점도는 DMT의 첨가량이 증가할수록 폴리올의 점도가 감소하는 것을 확인할 수 있다.

Table 5. Properties of NDC/DMT/DPG-based Polyol

Polyol (NDC:DMT)	8:2	6:4	4:6
OH value	275	280	280
Acid value	0.21	0.23	0.23
Viscosity(cP)	52749	32292	18756

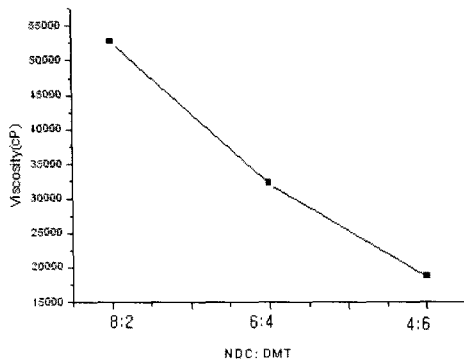


Fig. 14. Plot of viscosity of NDC/DPG-based polyol vs NDC:DMT mole ratio.

3.4. 스프레이용 경질 폴리우레탄 폼

(1) 폴리우레탄 반응성

Table 1, 2에 제시된 배합표에 따라 합성된 NDC-DMT-DPG polyester polyol의 양을 조성 별로 증가시켜서 Cream Time(CT), Gel Time(GT), Tack Free Time(TFT)을 조사하였다. 여기서 반응성은 CT, GT, TFT의 총합으로서 총합이 증가하면 반응성이 낮아짐을 의미한다.

폴리에스테르 폴리올의 조성이 각각 NDC:DMT=4:6, NDC:DMT=6:4, NDC:DMT=8:2의 몰비를 유지한 상태에서 각각 부가적으로 10g, 20g, 30g의 폴리에스테르 폴리올을 첨가한 경우에 대해 NDC의 함량을 증가하여도 반응성은 그다지 크게 감소하지 않음을 알 수 있다. 이러한 반응성의 감소는 그다지 큰 것이 아니므로 실제적으로 현장에서 적용하는 데는 무리가 없을 것으로 사료된다(Fig. 15).

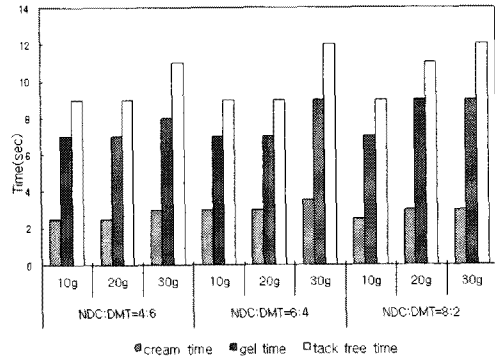


Fig. 15. The reactivity for PUR polyol system with NDC-DMT based polyol.

(2) 난연성



Fig. 16. The flammability Test for NDC-DMT-DPG based polyester polyol.

Fig. 16의 상단 사진은 왼쪽부터 폴리에스테르 폴리올의 조성이 NDC:DMT=4:6 몰비를 유지한 상태에서 각각 부가적으로 10g, 20g, 30g의 폴리에스테르 폴리올을 첨가한 폴리우레탄 발포체의 사진이고, 중간 사진은 폴리에스테르 폴리올의 조성이 NDC:DMT=6:4 몰비를 유지한 상태에서 유지한 상태에서 각각 부가적으로

10g, 20g, 30g의 폴리에스터 폴리올을 첨가한 폴리우레탄 발포체의 사진이다. 마지막으로 하단은 폴리에스테르 폴리올의 조성이 NDC:DMT=8:2 몰비를 유지한 상태에서 유지한 상태에서 각각 부가적으로 10g, 20g, 30g의 폴리에스터 폴리올을 첨가한 폴리우레탄 발포체의 사진이다. Foam 표면을 살펴보면 NDC의 양이 증가할수록 탄화 면적이 줄어든 것을 알 수 있다. 이는 곧 DMT 보다는 NDC가 난연성에 있어서는 더욱 우월한 성질을 갖는다는 것을 나타내어 준다.

(3) 압축강도

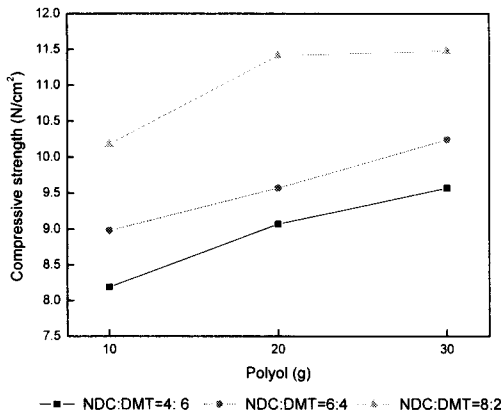


Fig. 17. The flammability Test for NDC-DMT-DPG based polyol.

Table 6 및 Fig. 17에서 살펴보면 전체적으로 NDC의 함량이 증가할수록 압축강도가 증가하는 것을 알 수 있다. DMT의 구조와 benzene ring이 두 개 붙어 있는 NDC 구조의 차이에서 알 수 있듯이 NDC가 우수한 기계적 강도를 발현시킬 수 있음을 나타낸다.

4. 결론

본 연구에서는 폴리에스테르 폴리올의 원료 물질인 DMT와 NDC를 사용하여 보다 저장 안정성이 우수한 폴리올을 합성하였다.

DMT 및 NDC를 원료물질로 사용한 폴리올은 제조된 후 결정화 현상이 발생한다. DMT에 PA를 첨가한 결과 PA의 비대칭성 구조적 영향으로 저장 안정성이 그 함량에 따라서 3~4배 증가하였다. PA의 함량은 높아질수록 저장 안정성이 높아지고, 점도가 증가하는 경향을 보여 준다. NDC를 사용한 폴리에스테르 폴리올은 NDC만을 단독으로 사용할 경우 상온에서 결정화가 된다. Glycol을 곁 가지가 있는 diol인 DPG로 사용한 경우 경화는 일어나지 않았으며 깨끗한 액상을 유지한다. 또한 폴리우레탄 폼 test의 결과 합성한 폴리올의 함량을 증가 시킬수록 난연성과 압축강도가 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이는 방향족 구조를 가진 DMT보다는 NDC가 우수한 난연성과 기계적 강도를 지닌 새로운 폴리에스테르 폴리올의 원료라고 말할 수 있다.

Table 6. Compressive strength for NDC/DMT/DPG-based polyol

NDC:DMT (mol)	Added Amount of Polyester Polyol	Applied Weight (kgf)	Cross Area (cm ²)	Compressive Strength (N/cm ²)
4:6	10	20.655	24.725	8.190
	20	22.842	24.715	9.067
	30	24.049	24.650	9.571
6:4	10	22.411	24.490	8.978
	20	24.128	24.730	9.573
	30	25.147	24.565	10.242
8:2	10	25.540	24.625	10.177
	20	28.328	24.350	11.411
	30	11.476	24.195	11.476

참고문헌

1. R. N. Mukherjea and K. K. Saha, Moisture-cured polyurethane based on polyester and polycarbonate polyols, *J. Appl. Polym. Sci.*, **25(12)**, 2699 (1980).
2. R. F. Harris, M. D. Joseph, C. Davidson, C. D. Deporter, and V. A. Dais, Polyurethane elastomers based on molecular weight advanced poly(ethylene ether carbonate) diols. I. Comparison to commercial diols, *J. Appl. Polym. Sci.*, **41(3-4)**, 487 (1990).
3. T. S. Velayutham, W. H. Abd Majid, A. B. Ahmad, Y. K. Gan, and S. N. Gan, The physical and mechanical properties of polyurethanes from oleic acid polyols, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112(6)**, 3554 (2009).
4. R. Narayan, D. K. Chattopadhyay, B. Sreedhar, K. V. S. N. Raju, N. N. Mallikarjuna, and T. M. Aminabhavi, Synthesis and characterization of crosslinked polyurethane dispersions based on hydroxylated polyesters, *J. Appl. Polym. Sci.*, **99(1)**, 368 (2006).
5. S. Kumari, A. K. Mishra, D. K. Chattopadhyay, and K. V. S. N. Raju, Synthesis and characterization of hyperbranched polyesters and polyurethane coatings, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **45(13)**, 2673 (2007).
6. Q. Zhu, C. Zhang, S. Feng, and J. Chen, Effects of the o-aromatic ring in the molecular chain on the properties of polyester polyols, *J. Appl. Polym. Sci.*, **83(7)**, 1617 (2002).
7. A. Michel, P. Cassagnau, and M. Dannoux, Synthesis of Oligoester α,ω -diols by Alcoholysis of PET through the Reactive Extrusion Process, *Can. J. Chem. Eng.*, **80(6)**, 1075 (2002).
8. S. C. Lee, Y. W. Sze, and C. C. Lin, Polyurethanes synthesized from polyester polyols derived from PET waste. II. Thermal properties, *J. Appl. Polym. Sci.*, **52(7)**, 869 (1994).
9. N. E. Ikladious, S. H. Mansour, N. N. Rozik, K. Dirnberger, and C. D. Eisenbach, New aliphatic hyperbranched polyester polyols based on 1,3,5-tris(2-hydroxyethyl) cyanuric acid as a core, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **46(16)**, 5568 (2008).
10. U. R. Vaidya and V. M. Nadkarni, Polyester polyols for polyurethanes from pet waste: Kinetics of polycondensation, *J. Appl. Polym. Sci.*, **35(3)**, 775 (1988).
11. C. Zhang and S. Feng, Effect of glycols on the properties of polyester polyols and of room-temperature-curable casting polyurethanes, *Polym. Inter.*, **53(12)**, 1936 (2004).
12. R. F. Harris, Polyester-modified poly(ethylene ether carbonate) polyols by molecular weight advancement, *J. Appl. Polym. Sci.*, **50(5)**, 793 (1993).
13. D. Akram, E. Sharmin, and S. Ahmad, Synthesis and Characterization of Boron Incorporated Polyester Polyol from Linseed Oil: A Sustainable Material, *Macromolecular Symposia*, **277(1)**, 130 (2009).
14. C. C. Lin, P. C. Yu, and L. C. Huang, The kinetics of polyesterifications. IV. Polyol from BHET and adipic acid and its urethanes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **24(5)**, 1169 (1979).
15. M. R. Patel, J. V. Patel, and V. K. Sinha, Glycolized PET waste and castor oil-based polyols for two-pack coating systems, *Polym. Inter.*, **55(11)**, 1315 (2006).
16. D. E. Nikles, and M. S. Farahat, New Motivation for the Depolymerization Products Derived from Poly(Ethylene Terephthalate) (PET) Waste: a Review, *Macromolecular Mat. and Eng.*, **290(1)**, 13 (2005).