

졸-겔 법을 통한 수분산형 폴리우레탄 합성 및 가교밀도 개선에 따른 성능 연구

김 영 렬·박 진 환[†]

부경대학교 공업화학과

(2016년 12월 15일 접수, 2016년 12월 21일 수정, 2016년 12월 23일 채택)

The Effect of Improved Crosslink Density on the Properties of Waterborne Polyurethanes Using Sol-Gel Process**Young Ryul Kim and Jin Hwan Park[†]***Department of Industrial chemistry, Pukyong national university*

(Received December 15, 2016; Revised December 21, 2016; Accepted December 23, 2016)

Water-based systems are dominating the coating market because of worldwide VOCs regulations. Research is focusing especially on waterborne polyurethane (WPU) because of its unique mechanical and chemical properties. However, commercial WPU consists of linear thermoplastic polymers with polar groups on the main chain, which do not perform as well as solvent-borne PU in a two-pack system. In this study, APTES were used as a chain crosslink agent to overcome commercial WPU's limited performance. WPUs synthesized by using a sol-gel process were evaluated with FT-IR, particle analysis, TGA, tensile tests, pull-off tests, SEM, and EIS. The results showed that WPUs with added APTES had better thermal stability, mechanical properties, and water resistance than did WPUs without added APTES. Consequently, the sol-gel process increased the crosslink density of WPUs and modified the WPU's own properties.

Keywords : waterborne polyurethane, sol-gel, crosslink density, EIS, water uptake

1. 서 론

VOCs (volatile organic compounds)의 규제에 의거하여 전 세계적으로 용제 배출량 감소 및 수계, 수분산형 고분자 연구가 활발히 진행 중이다¹⁻³⁾. 수계 및 수분산형 코팅에 대한 기술 시장 규모는 매년 증가하고 있으며 증가율이 CAGR 5.2%(2014~2019 예측)에 육박하는 등, 타 코팅 기술(solvent borne, powder coating etc.)에 비해 가장 크게 주목 받고 있다⁵⁾. 특히 폴리우레탄은 polyol의 soft segment와 우레탄 결합의 hard segment의 반복적인 구조를 통해 갖는 특유의 뛰어난 기계적 물성 때문에 더욱 활발히 연구가 이루어 지고 있다⁴⁻⁷⁾. 수계 및 수분산형 폴리우레탄은 주로 emulsion type의 합성법으로 국한되어 있으며 고분자의 주 사슬에 polar group이 존재하는 linear한 열가소성의 성질을 가지기 때문에 Solvent Borne의 2K (주제,

경화제)의 뛰어난 열적 및 기계적 특성에 비해 현저히 떨어지는 특성을 나타낸다^{4,7,13)}.

이에 본 연구는 emulsion type의 합성방법에서 Sol-gel 공정을 도입함으로써 가교결합밀도 개선과 유/무기 하이브리드를 통해 열적, 기계적 물성 이 향상됨을 확인하였다.

2. 연구 방법

2-1. 수분산형 폴리우레탄(WPU) 합성

전형적인 폴리우레탄은 주체분의 폴리올(-OH)와 경화제분의 isocyanate (-NCO)간 반응을 통해 우레탄 결합(-NHCOO-)으로 경화된다. Isocyanate와 물은 쉽게 반응하며 반응에 참여한 물은 불안정한 carbamic Acid를 생성하여 Amine의 분해를 야기시킨다. 따라서 수계형 폴리우레탄은 비극성 용제류에서 주체분과 경화제분을 먼저 반응시킨 후, 물에 서 입자로 분산 되어있는 상태인 현탁액(emulsion)으로 합성한다.

[†] Corresponding author: jhpark@pknu.ac.kr

Table 1. The formation of synthesized of WPU

Code	WPU0	WPU1	WPU2	WPU3	WPU4	WPU5
APTES (wt%)	0	5	7.5	9.7	14	18.4
Polyol (g)	45	45	45	45	45	45
IPDI (g)	25	25	25	25	25	25
DMPA (g)	3	3	3	3	3	3
TEA (g)	3	3	3	3	3	3
APTES (g)	0	4.2	6.4	8.4	13.3	0.9
BD (g)	4.3	3.9	3.1	2.3	0.9	0

본 연구에서 수분산형 폴리우레탄(WPU)의 합성은 질소 분위기 하에서 3단계로 나누어져 진행하였다.

1) WPU pre-polymer 합성

Acetone용매에 녹인 polyesterpolyol, DMPA (2,2-Bis(hydroxymethyl)propionic acid), DBTDA (dibutyltin diacetate)혼합물을 60 °C에서 IPDI (Isophorone diisocyanate)와 3시간동안 반응시킨 후, BD (1,4-butanediol)

를 정량 첨가하여 Isocyanate terminated polyurethane pre-polymer를 합성한다.

2) Functionalization

반응기 온도가 실온이 된 후, 각 조건의 APTES (aminopropyl triethoxysilane)정량을 첨가하여 FT-IR을 통해 NCO peak (2250 cm⁻¹)이 사라지는 시점을 확인하면서 반응 종결 시점을 확인한다.

3) Emulsification

Functionalization 단계가 끝나는 시점을 시작으로 반응기 온도를 실온에 유지하면서 TEA (trimethylamine)를 첨가하여 pH (=11)조정 후 Diluted Water (200 g, 3 ml/min dropping)을 첨가하면서 높은 rpm (400 rpm)으로 30분동안 분산시킨다. 분산이 안정화된 후 남아있는 Acetone을 제거한 후 Table 1의 각 시험 편을 제작한다. 각 단계별 반응에 대한 과정은 Fig. 1에 나타내었다.

2-2. 시험방법

각 조건 별 합성된 폴리우레탄의 구조분석은 FTIR (Thermo scientific-Nicolet IS10)을 사용하였고 resolution 4 cm⁻¹, scan 수 20회, transmittance (%) format으로 측정하였다. 입도분석은 silanized WPU 0.5 ml를 DI water 50 ml (0.01volume %)로 희석 후, TEA를 이용하여 본 물질의 pH(=11)에 맞게 조정하여 제타포텐셜 (zeta-potential)을 통해 분산안정성을 분석하였다. Densification을 통해 제작된 film은 TGA로 WPU의 가교 결합 밀도의 개선효과를 분석하기 위하여 10 °C/min의 조건으로 분석하였다. 인장 시험 (ASTM D 638)을 통해 열 및 기계적 특성 변화를 확인하였으며 film의 표면에 대해 SEM image, EIS는 Table 2의 조건으로 내수성을 평가하였다.

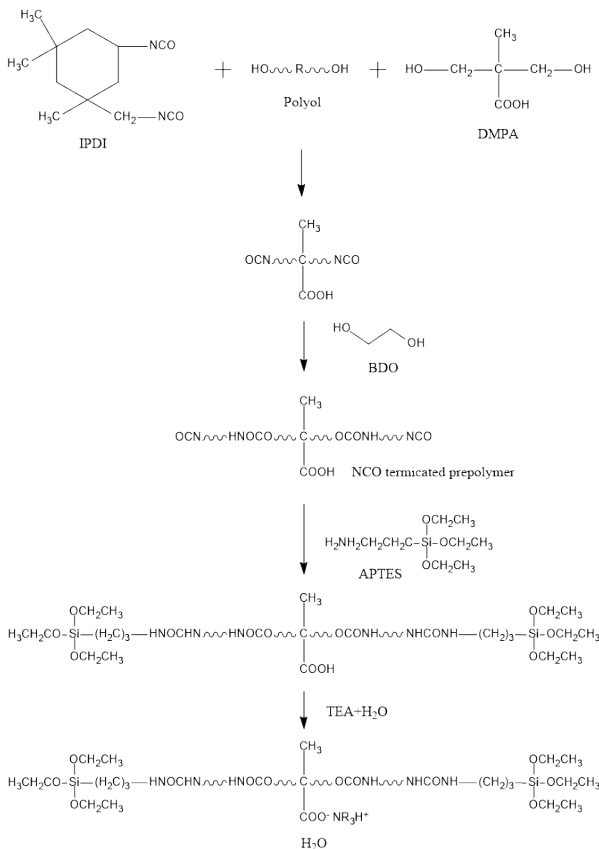


Fig. 1. Reaction scheme of synthesized WPU.

Table 2. EIS experiment conditions

EIS experiment conditions	
Equipment	Biology- VSP 300
Measurement point	10point/decade
Frequency range	50KHz~0.1Hz
Amplitude	AC 10mV
Measurement solution	Harrison's solution

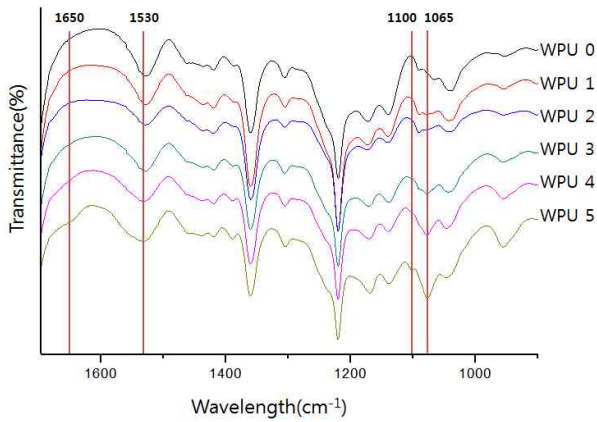


Fig. 2. IR spectrum of synthesized WPU.

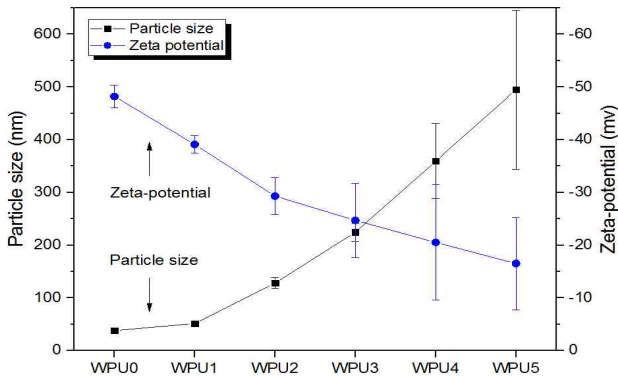
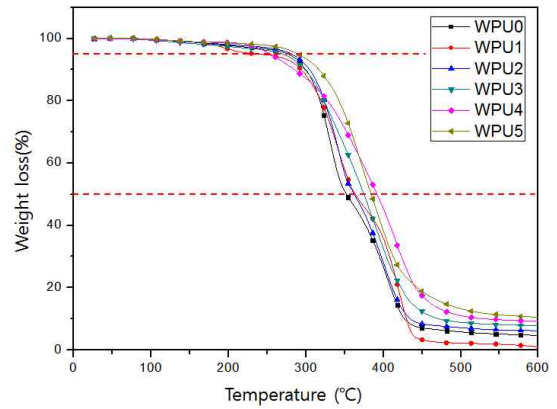


Fig. 3. The results of particle analysis and zeta-potential.

3. 연구결과 및 고찰

3-1. 수분산형폴리우레탄(WPU) 합성

위 WPU합성 단계 중 (2) functionalization 단계의 진행 사항 및 구조적 변화를 확인하기 위해 FT-IR 분석을 진행 하였으며 Fig. 2은 각 조건 별 FT-IR spectra이다. APTES의 함량이 증가함에 따라 amide II의 신축진동수인 1530 cm⁻¹의 peak이 넓어지는 결과를 보였으며, 1650 cm⁻¹에서 peak이 발견되었다. 이를 통해 pre-polymer 말단의 Isocyanate와 APTES의 amine간 반응으로 우레아



Sample	T7% (°C)	T50% (°C)
WPU0	289	352
WPU1	278	363
WPU2	274	366
WPU3	285	374
WPU4	277	384
WPU5	303	380

Fig. 4. TGA curves of WPU series

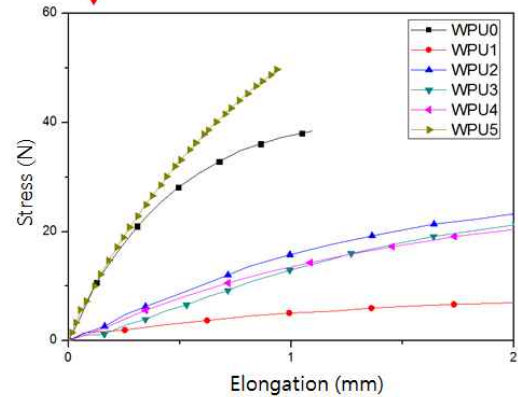
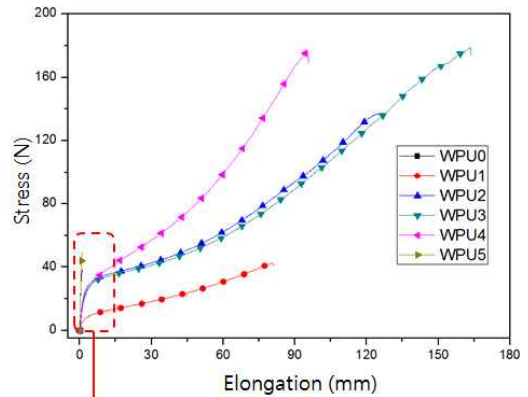


Fig. 5. The results of tensile test.

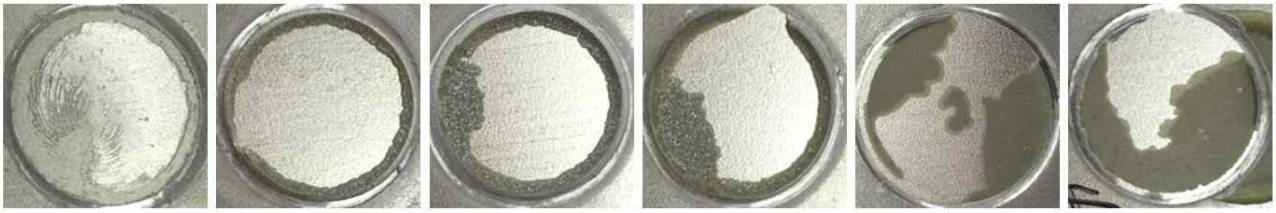


Fig. 6. The results of Pull-off tests.

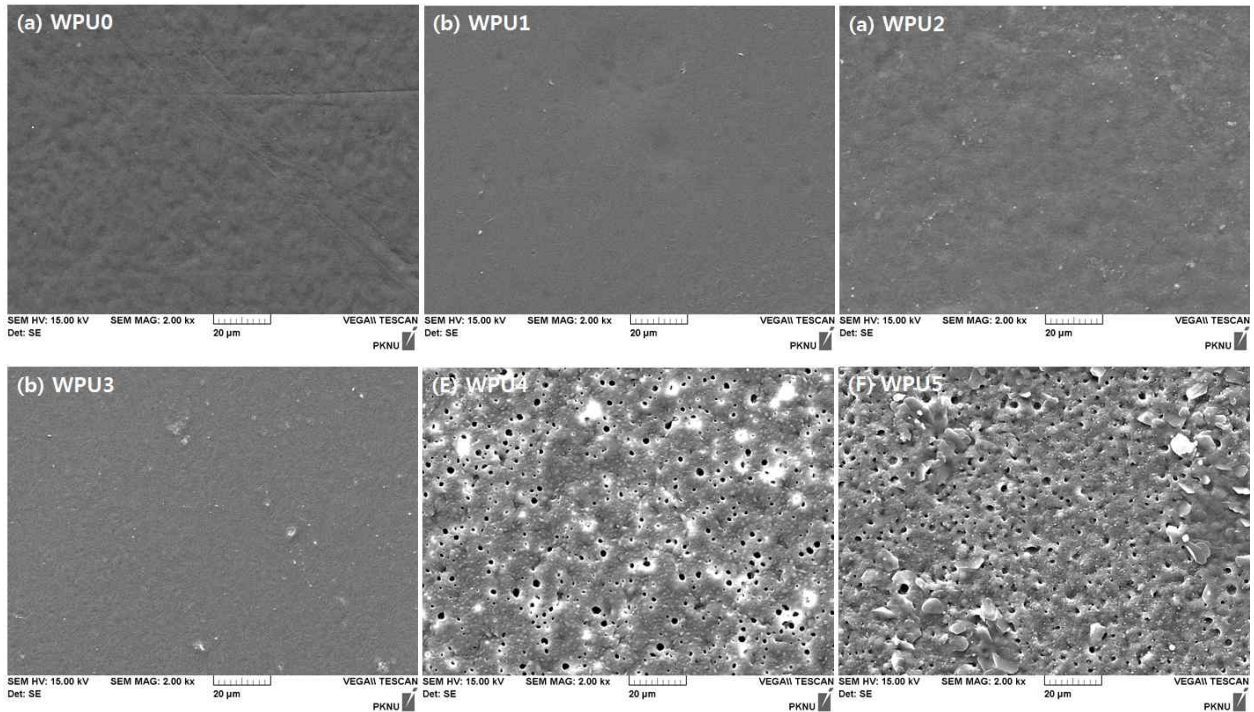


Fig. 7. SEM images of synthesized WPU film surface.

(urea)결합이 이루어졌음을 확인하였다. 또한, 1065 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} 의 Si-o-Si결합 신축진동 peak의 세기가 증가함을 통해 Sol-gel 반응이 진행되었고 따라서 주 사슬간 crosslink density가 증가함을 예상 할 수 있다¹⁴⁾.

Fig. 3는 WPU 현탁액의 입자크기 및 분산안정도에 대한 분석 결과이다 Sol-gel 반응을 통해 각 고분자 사슬의 결합으로 평균입자크기가 증가하였고, 전체적인 단위면적당 전하량이 감소하였다. 즉, APTES 첨가량이 많을수록 평균입자크기가 증가하였으며 전기 이중 층의 거리가 감소하였다. WPU 입자의 분산 안정도가 감소하여 입자간 응집이 쉽게 발생하고 따라서 이로 인해 sol-gel 반응에 참여하는 APTES 첨가량이 증가할수록 WPU는 일정하지 않은 큰 입자들이 불안정하게 분산된 상태로 존재한다⁹⁾.

3-2. 열 적 물성 평가

APTES가 첨가되지 않은 WPU0은 weight loss 7 %에

서 hard segment의 결합 파괴가 발생하였고, 50 %에서 soft segment의 결합 파괴가 발생하였다. 이를 기준으로 각 합성 조건 별 시료에 대해 파괴 온도를 측정하였다. APTES의 함량 변화에 따라 50 %의 weight loss 온도가 증가하는 것을 확인 하였고, 이를 통해 APTES를 이용한 우레아(urea) 반응은 합성된 WPU의 hard segment 열적 특성보다 soft Segment의 열 적 특성에 영향을 미치는 것을 확인 하였다. 또한 Sol-gel 반응을 통한 우레아(urea) 결합은 우레탄(urethane)결합보다 높은 열 안정성을 가지며 Soft Segment의 구조적 결정화도를 증가시켜 열 안정성을 증가시키는 것으로 판단된다¹⁵⁾.

3-3. 기계적 물성 평가

고분자의 주 사슬 간 가교 결합 밀도는 재료의 기계적 물성에 크게 영향을 미치는 요인으로, 수분산형 고분자의 sol-gel반응이 가교 결합 밀도에 미치는 영향을 인장 강도 시험을

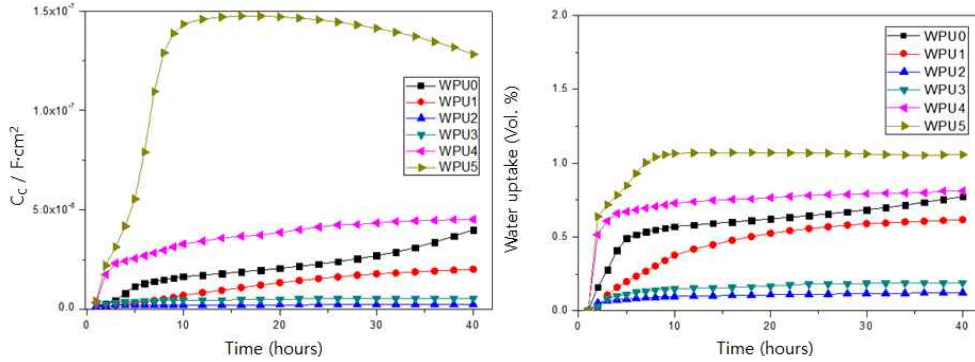


Fig. 8. Water sorption behavior in WPU series.

통해 확인하였다. 시험 방법은 ASTM D638에 의거 진행하였다. Fig. 5의 인장 강도 시험 분석결과, 취성의 성질을 가지고 있으며 변형 길이가 짧은 WPU0에 비해, sol-gel 반응이 진행되면서 연질화(softness) 및 변형 길이가 크게 증가하였다. 또한 APTES 첨가량이 증가할수록 변형 길이는 짧아지는 반면에 응력은 증가하였다. 이를 통해 sol-gel 반응이 열가소성 고분자(WPU0)에 미치는 영향은 1) 가교결합밀도의 향상으로 재료의 인성이 증가함과 동시에 고분자 사슬 간 Free Volume을 형성한다. 2) Sol-gel 반응이 진행될수록 재료의 강성(stiffness)을 증가시킨다. 마지막으로 APTES 첨가량이 필요 이상일 때, WPU0과 같은 취성의 성질로 개질 되는 것을 확인하였다.

인장 강도 시험결과를 바탕으로 합성한 폴리우레탄을 철 시험 편에 spray 도장하여 도막의 부착력을 평가하였다. Fig. 6의 부착력 평가결과, APTES 함량이 증가함에 따라 부착력은 것을 알 수 있었다. Sol-gel반응에 사용되는 APTES는 아민 작용기가 존재하는 한쪽을 제외한 세 방향에는 ethoxy로 이루어져 있어 물 용매 하에서는 가수분해되어 hydroxyl 상태로 존재하게 된다. 이는 금속과 고분자 간 coupling agent로 작용하여 위의 부착력 향상에 요인으로 판단된다. 그러나 WPU4부터 부착력이 감소하였고 Cohesion Failure가 눈에 띄게 증가하였다. 앞서 인장 강도 시험결과에서 확인된 것과 같이 sol-gel반응이 과해질수록 재료가 취성적 성질로 개질 되는 것이 주 요인으로 판단된다.

3-4. 내수성 평가

합성된 수분산형 폴리우레탄을 철 시험 편에 spray 도장하여 EIS (electrochemical Impedance spectroscopy) 및 SEM Image로 도막 상태를 평가하였다. Sol-gel 방법을 통한 현탁액의 densification과정은 용매의 증발과정에서 고분자 간 존재하는 공극을 통해 capillary stress등의 응력으로 인해 도막의 결함이 발생하게 된다¹⁰⁾. Fig. 7의 SEM image 분석결과, 합성된 WPU0-5의 도막 모두 균열

(crack)이 존재 하지 않았으나 WPU4, 5의 표면에서 전반적으로 마이크로 크기의 공극(pore)이 확인되었다. Sol-gel 반응에서의 공극 생성은 빠른 축합반응을 통해 생성되는 large domain 간의 빈 공간, 또는 side length 증가로 인해 도막의 Porosity가 증가하는 원인이 있다^{2,10,12)}. 본 연구에서 확인되는 직경 2 ~ 3 μm의 공극은 낮은 분산안정성에 의한 응집 현상을 통해 나타나는 표면 결함으로 판단된다¹⁶⁾.

마찬가지로 Fig. 8의 EIS 분석결과, 도막의 축전용량(capacitance) 및 수분 흡수율(water uptake) 모두 WPU 4, 5의 도막에서 큰 변화가 있었다. 침지 2시간 이내 급격하게 증가하는 결과를 보였고, Fig. 6의 SEM image에서 확인 한 것과 같이 도막 표면 내 존재하는 마이크로 크기의 공극이 수분 투과의 주 이유라고 판단된다. WPU 4, 5를 제외한 WPU 0, 1, 2, 3의 결과를 비교하였을 때, Sol-gel 반응이 진행될수록 수분 흡수율이 낮았으며 WPU2의 도막이 가장 낮은 수분 흡수율을 보였다. Sol-gel반응을 통해 향상된 가교결합밀도로 인해 도막이 더욱 조밀해지며 고분자 사슬 간 대칭적인 구조로 존재하는 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구는 sol-gel법을 이용해 기존의 선형의 열가소성 성질인 수분산형 폴리우레탄의 가교결합밀도를 향상시켜, 그에 대한 화학적·물리적 물성변화에 관한 연구이다.

합성된 수분산형 폴리우레탄을 바탕으로 열적, 기계적 물성평가 및 도막의 morphology를 평가하였다. 반응에 참여한 Modifier (APTES)의 함량이 높을수록, 즉 sol-gel반응이 증가할수록 고분자 사슬간 가교결합 밀도가 향상되는 것을 확인하였다. 향상된 가교결합 밀도를 통해 합성된 폴리우레탄의 열 안정성이 증가하였고, 취성적 성질을 개질하여 인성이 증가되는 결과를 보였다. 또한 도막이 더욱 조밀해지며 대칭적인 구조를 이루어 내수성이 증가하였다.

결과적으로, sol-gel반응은 가교결합 밀도 향상을 통해

기존의 수분산형 폴리우레탄이 가지는 한계를 극복할 수 있는 것으로 판단된다

감사의 글

본 논문은 부경대학교 자율창의연구비(2014년)에 의하여 연구되었음.

References

1. H. Sardon, L. Irusta, M. J. Fernandez-Berridi, M. Lansalot, and E. Bourgeat-Lami, *Polymer*, **51**, 5051 (2010).
2. D. Dieterich, *Prog. Org. Coat.*, **9**, 281 (1981).
3. H. sardon, L. Irusta, R. H. Aguirresarobe, and M. J. Fernandez- Berridi, *Prog. Org. Coat.*, **77**, 1436 (2013).
4. D. K. Chattopadhyay and K.V. S. N. Raju, *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 352 (2007).
5. J. E. Gray and B. Laun, *J. Alloy. Compd.*, **336**, 88 (2002).
6. X.-Y. Ma, W.-D. Zhang, *Polym. Degrad. Stabil.*, **94**, 1103 (2009).
7. J. Huybrechts, P. Bruylants, A. Vaes, and A. De Marre, *Prog. Org. Coat.*, **38**, 67 (2000).
8. Anti-Corrosion Coating Market – Global Trends Forecasts to 2019.
9. B. Müller and U. Poth, *Coatings compendia*, 1 (2006).
10. J. D. Wright, and N. A. J. M. Sommerdijk, *Sol-gel Materials-Chemistry and Applications*, Gordon and Breach Science, Amsterdam (2001).
11. S. J. Peng, Y. Jin, X. F. Cheng, T. B. Sun, R. Qi, and B. Z. Fan, *Prog. Org. Coat.*, **86**, 1 (2015).
12. J. Y. Lim, C. S. Lee, J. M Lee, J. Ahn, and H. H. Cho, J. H. Kim, *J. Power Sources*, **301**, 18 (2016).
13. S. Subramani, J. M. Lee, J. -Y. Lee, and J. H. Kim, *Polym. Advan. Technol.*, **18**, 601 (2007).
14. Y. Xia and R. C. Larock, *Macromol. Rapid Comm.*, **32**, 1331 (2011).
15. L. lei, L. Zhong, X. Lin, Y. Li, and Z. Xia, *Chem. Eng. J.*, **253**, 518 (2016).
16. A. Santamaria-Echart, A. Arbelaiz, A. Saralegi, and B. Fernández-d'Arlas, A. Eceiza, M. A Corcuera, *Colloid. Surface. A*, **482**, 554 (2015).