

바이오 폴리우레탄과 석유기반 폴리우레탄의 물성 비교

이담희*·이관희*·조을룡***†

*† 한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학과, **친환경고성능화학소재연구소

Property Comparison of Bio-Polyurethane and Petroleum based Polyurethane

Dam Hee Lee*, Kwan Hee Lee* and Ur Ryong Cho***†

† School of Energy, Materials, Chemical Engineering,

Korea University of Technology Education, Republic of Korea

** Research Center Eco-friendly & High-Performance Chemical Materials, Republic of Korea

ABSTRACT

The three polyols, poly(trimethylene ether) glycol 2000, poly(tetramethylene ether) glycol 2000 and poly(tetramethylene ether) glycol 1000 were reacted with 4,4-diphenylmethane diisocyanate to get polyurethanes. The synthesized three polyurethanes were measured by FT-IR, NMR for investigating chemical structures. Through two spectroscopical methods, It is found that urethane group exists in the three polymers. From the evaluation of hardness, glass transition temperature, tensile strength, and water resistance, the results showed increasing order of Poly(tetramethylene ether) glycol 1000 > Poly(trimethylene ether) glycol 2000 > Poly(tetramethylene ether) glycol 2000 with the content of hard segment in polyurethane.

Key Words : Poly(Trimethylene Ether) Glycol, Poly(Tetramethylene Ether) Glycol, Polyurethane, 4,4-diphenylmethane Diisocyanate

1. 서 론

폴리우레탄은 양 말단에 히드록시기(-OH)를 가지는 폴리올에 과량의 이소시아네이트를 중합 반응하여 말단에 이소시아네이트기(-NCO)를 갖는 프리폴리머를 만든 후 아민이나 디올과 같은 사슬 연장제로 부가 중합하여 만들어진다. 폴리우레탄은 우레탄 그룹(-NHCOO)을 가지고 있는데 구성 성분이 다양하고 반응성이 우수하여 여러 분야에서 사용되어지고 있다. 즉, 폴리올과 이소시아네이트의 종류와 배합비의 변경으로 폴리우레탄의 물성을 조절할 수 있다. Soft segment, hard segment, 가교 정도를 조절하여 경도, 열안정성, 접착력 등 물리적 특성의 변화가 가능

하다. 이러한 폴리우레탄의 사용용도는 너무나 광범위하며 산업에서의 수요는 계속 늘어가는 추세이다[1-6].

하지만 사용되어지고 있는 폴리우레탄은 석유를 기반으로 제조되기 때문에 이산화탄소와 같은 온실가스가 발생된다. 점점 심해지는 환경규제로 인해 대체 자원이 필요하여 바이오매스 유래의 폴리우레탄 생산에 연구가 진행되고 있다. 최근에는 바이오매스 폴리올의 사용이 검토되고 있고 옥수수 등을 원료로 하는 폴리올, 피마자유, 대두유를 원료로 하는 폴리올 등이 있다. 바이오 폴리올로 합성한 우레탄을 사용하여 만든 제품은 친환경적이라는 장점으로 소비자들이 높은 반응을 보이고 있다. 따라서 바이오 소재를 개발하고 상용화할 필요성이 있다. 바이오 폴리우레탄의 연구는 상당 부분 진행되고 있고 그에 따른 합성 기술도 개발되고 있는 상태이다[5-11].

† E-mail: urcho@koreatech.ac.kr

Table 1. Chemicals for Synthesis of Polyurethane (PU)

Reactant	Name	Structure	Mw	Supplier
Polyol	Poly(trimethylene ether) glycol 2000 (PTRMG 2000)		2,000	SK Chemicals Co.
	Poly(tetramethylene ether) glycol 2000 (PTMG 2000)		2,000	Daejung Co.
	Poly(tetramethylene ether) glycol 1000 (PTMG 1000)		1,000	Daejung Co.
Isocyanate	4,4-Diphenylmethane diisocyanate (MDI)		250.26	Daejung Co.
Chain extender	1,4-Butanediol		90.12	Daejung Co.
Blowing agent	Water		18	-
Catalyst	Dibutyltin dilaurate (DBTL)	$(C_{11}H_{23}COO)_2Sn(C_4H_9)_2$	631.56	Aldrich

Table 2. Recipe for Polyurethane Synthesis

Ingredient	Polyol	Chain extender	Blowing agent	Catalyst	MDI
Amount (mol)	1	0.1	0.1	0.1	0.5

전보에서 피마자유나 대두유에서 sebacic acid와 석유화학에서 얻어진 adipic acid, isophthalic acid를 사용하여 다양한 폴리에스터 폴리올을 이용하여 폴리우레탄 접착제를 제조하여 바이오 원료인 sebacic acid를 사용한 폴리우레탄이 접착력 등에서 우수한 물성을 발현함을 확인하였다. 후속되는 연구로서 합성된 폴리에스터 폴리올의 산기, 수산기, 분자량을 측정하였고 GPC에 의한 폴리우레탄의 분자량을 측정하였으며 FT-IR과 NMR을 이용하여 폴리에스터 폴리올과 폴리우레탄의 구조를 분석하였다.

연속되는 연구로서 본 논문에서는 옥수수 당 기반 폴리올(com sugar based polyol)인 바이오 poly(trimethylene ether glycol) 2000 (PTRMG 2000)과 석유계 폴리올인 poly(tetramethylene ether glycol) 2000 (PTMG 2000) 및 poly(tetramethylene ether glycol) 1000 (PTMG 1000)을 사용하여 다이페닐 다이소시아트(MDI)와 중합하여 폴리우레탄을 합성한 후 폴리올의 분자량과 폴리올의 구조에 따른 폴리우레탄의 물성을 비교해 보았다.

2. 실험

2.1 재료

본 연구에서 사용한 시약은 Table 1과 같다. 시약들은 1

급 시약을 정제없이 그대로 사용하였다. 이 밖에 질소 가스는 공업용 bombe(대력가스)를 사용하였다.

2.2 Polyurethane 의 합성

1 L 유리 비커에 폴리올과 쇠연장제, 촉매와 MDI를 넣고 45 °C에서 3000 rpm의 속도로 1-2분 동안 교반시키고 마지막에 blowing agent를 넣고 1분간 교반하였다.

2.3 구조분석

폴리올과 폴리우레탄의 구조분석을 위하여 H-NMR과 FT-IR을 사용하였다, NMR 측정을 위해 시료를 dimethyl sulfoxide(DMSO)-d6에 용해시켰다. FT-IR은 FTS 3000으로 측정하였고, NMR은 400-MR DD2(400 MHz)로 측정하였다.

2.4 경도측정

경도는 연질고무경도계(GS-709n)를 사용하여 5회 측정한 후 최대값과 최소값을 제외한 나머지 값의 평균을 취하였다.

2.5 열분해 온도 측정

폴리우레탄의 열분해 거동을 관찰하기 위하여 열중량 분석기(Thermogravimetric analysis, TGA, TGA 4000)를 사용하였다. 이때 각각의 시료에 대하여 10 ~ 10.5 mg을 취하여 질

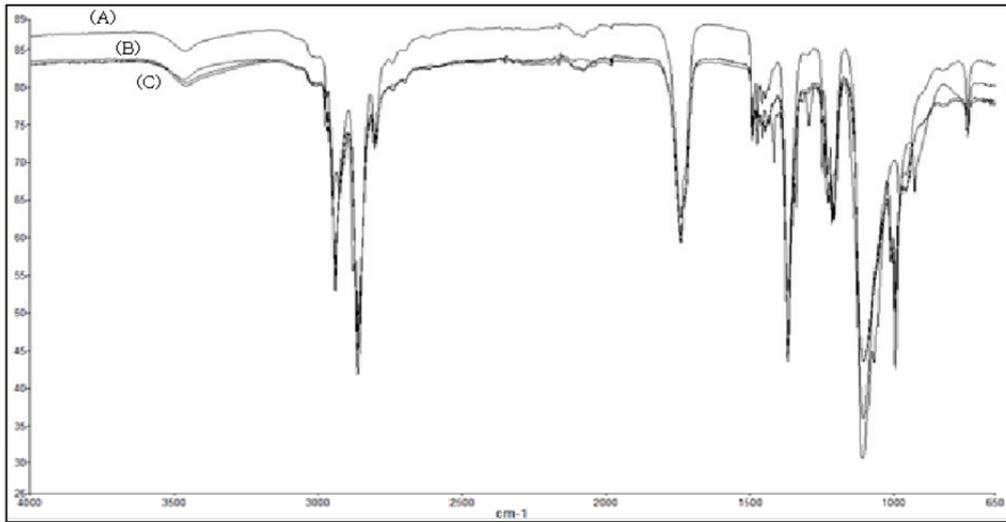


Fig. 1. FT-IR spectra of polyol; PTMG 2000(A), PTRMG 2000(B), PTMG 1000(C).

소분위기 하에서 30 ~ 800 °C 온도 범위에서 1분에 20 °C 씩 상승시키면서 측정하였다.

2.6 유리전이온도 측정

폴리우레탄의 유리전이온도를 측정하기 위해서 DSC (DSC6000, Perkin Elmer)를 사용하여 질소분위기 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 -60~200 °C 온도 범위에서 측정하였다.

2.7 인장강도 측정

인장실험은 시편 양끝에 인장 실험용 Jg를 설치한 후 규격에 맞는 시편을 이용해서 측정하였다. 각 시편의 특성에 따라 가해지는 힘에 따라 변형 또는 파단이 일어나게 되는데 이때 인장강도 값을 얻었다.

2.8 내수성 측정

항온 항습기에서 135 °C에서 72 시간 동안 95%의 항온 항습 조건에서 시편을 물에 보관한 후, 시험을 한 뒤 물에 보관 전. 후의 인장강도 변화율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 FT-IR 에 의한 구조해석

Fig. 1의 3가지 폴리우레탄 IR 스펙트럼으로부터 3450 cm⁻¹에서 -OH stretch 피크가 관찰되었다. 2850-2950 cm⁻¹사이에서 -CH stretch 피크가 나타났으며, carbonyl group은 1730 cm⁻¹부근에서 나타나고 C-O-C stretch 피크는 1100 cm⁻¹부근에서 관찰되었다.

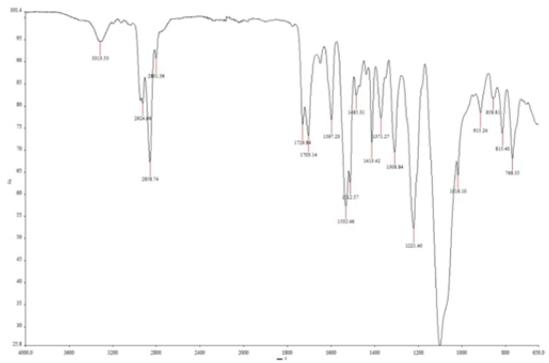


Fig. 2. FT-IR spectra of polyurethane of PTRMG 2000.

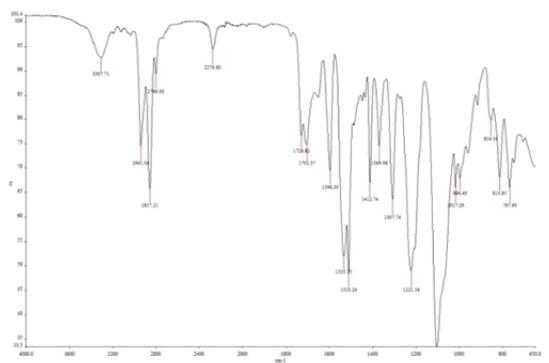


Fig. 3. FT-IR spectra of polyurethane of PTMG 2000.

Fig. 2,3에서와 같이 3300 cm⁻¹부근과 1600 cm⁻¹의 피크는 우레탄기 중의 -NH기를 나타내고 있다. 또한, 2850-2950 cm⁻¹사이에서 -CH stretch 피크가 나타났다.

9와 같다. 즉, 유리전이온도는 PTMG 1000>PTRMG 2000>PTMG 2000 순으로 각각, -36 °C, -38 °C, -40 °C이며 이 이유 또한 폴리우레탄이 포함하고 있는 폴리우레탄의 소프트 그룹의 크기와 구조에 따라 미세한 차이를 보이고 있으며 경도, 내열성과 같은 경향성을 보이고 있다.

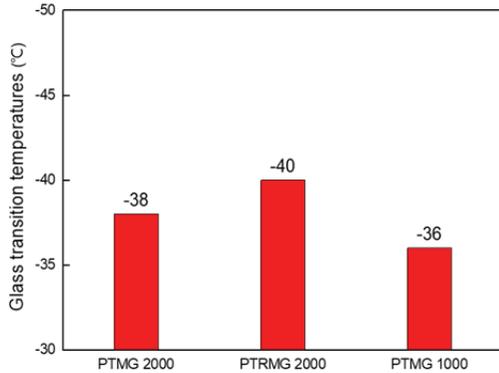


Fig. 9. Glass transition temperatures of polyurethanes.

3.6 인장강도

Fig 10은 3 가지 다른 폴리올을 사용한 폴리우레탄의 인장강도 측정값을 보이고 있다. 인장강도 값은 PTMG 1000>PTRMG 2000>PTMG 2000 순으로 이 값 또한 폴리우레탄의 소프트 그룹의 함량과 구조에 따라 미세한 차이를 보이고 있으며 경도, 내열성과 같은 경향성을 보이고 있다.

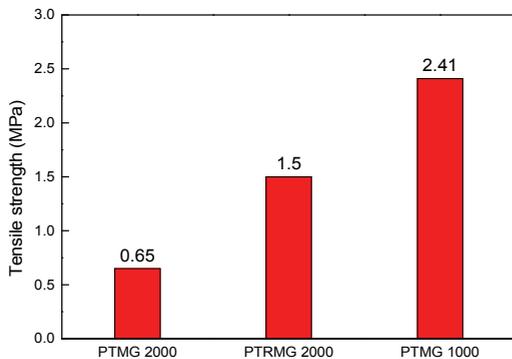


Fig. 10. Tensile strengths of polyurethanes.

3.7 내수성

Fig 11은 3 가지 폴리우레탄의 내수성을 측정하기 위하여 시편을 향한 항습기에서 135 °C에서 72 시간 동안 95%의 항온항습 조건에서 시편을 물에 보관하기 전과 후의 경도 차이를 측정된 값이다. 경도 차이는 PTMG 2000>

PTRMG 2000> PTMG 1000 순이다. 이러한 경도 차이 값의 크기는 폴리우레탄의 내수성과 관계 있으며 이것은 고분자 사슬 내에 산소를 포함하는 oxy 그룹(-O)이 많이 존재할수록 내수성은 낮아진다.

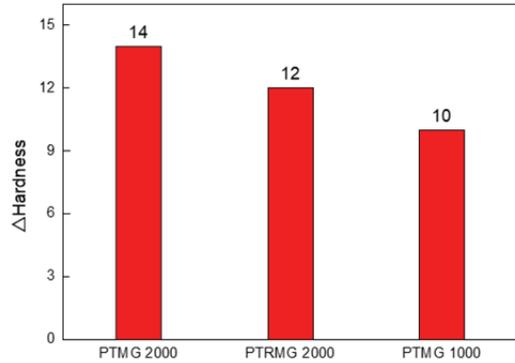


Fig. 11. Hardness differences of polyurethanes for water resistance.

4. 결론

PTRMG 2000, PTMG 2000, PTMG 1000의 3가지 폴리올에 MDI와 시슬연장제로 1,4butadiene을 넣고 폴리우레탄을 합성하였다. FT-IR에 의한 구조분석에서 모든 폴리올은 3450 cm⁻¹부근에서 -OH stretch 피크가 관찰되었고, 2850 ~ 2950 cm⁻¹ 사이에서 -CH stretch 피크가 나타났으며, carbonyl group은 1730 cm⁻¹부근에서 나타났고 C-O-C stretch 피크는 1100 cm⁻¹ 부근에서 관찰되었다. 폴리우레탄에서는 3300 cm⁻¹부근과 1600 cm⁻¹의 피크는 우레탄기 중의 -NH 기를 나타내고 있다. 또한, 2850 ~ 2950 cm⁻¹사이에서 -CH stretch 피크가 관찰되었다. NMR에 의한 구조분석에서 우레탄 결합의 수소 피크가 9와 10 ppm 사이에서 나타났고 폴리올의 -CH₂O-의 수소 피크가 1과 2 ppm 사이에서 나타났다. 또한 3과 4 ppm 사이에서 폴리올의 -CH₂의 수소 피크가 관찰되었다. MDI에 의한 벤젠고리 피크는 7과 8 ppm 사이에서 관찰되었다. 경도 측정에서는 PTMG 1000>PTRMG 2000> PTMG 2000 순이었는데 이러한 현상은 폴리올의 소프트 그룹의 길고 짧음과 메틸렌 그룹의 길이와 관련되었다. TGA에 의한 내열성 평가에서도 PTMG 1000>PTRMG 2000>PTMG 2000 순으로 하드 세그먼트가 많을수록 내열성이 미세하게 증가하였다. 비슷하게 유리전이온도와 인장강도 측정에서도 PTMG 1000>PTRMG 2000>PTMG 2000 순으로 폴리우레탄에 결합된 하드 세그먼트의 함량이 증가할수록 증가하였다. 내수성을 조사하기 위한 경도 변화에서는 PTMG 2000>PTRMG 2000>PTMG 1000 순으로 경도가 수분

에 침적 후 경도가 차이가 났다. 이러한 현상도 소프트 세그먼트의 함량이 많을수록, 즉 oxy(-O-) 그룹이 많을수록 내수성이 감소하였다.

참고문헌

1. Kyung Ho Jin, Min Su Kim, and Ur Ryong Cho, "A study on polyurethane adhesive based polyester polyol polymerized from sebacic Acid", *Elastomers and Composites*, Vol. 48, pp. 90-94, 2013.
2. Jong-Sung Ko, Jin-Hui Lee, and Ki-Chun Sung, "A study on the bio-based polyurethane", *Journal of the Korean Oil Chemists' Society*, Vol. 29, pp. 531-542, 2012.
3. Shin Hye Kang, Ji-Hwan Oh, Xiangxu Li, and Ur Ryong Cho, "Improvement of the physical properties of the thermoplastic polyurethane using a modified waste tire powder", *Polymer(Korea)*, Vol. 41, pp. 656-661, 2017.
4. Joo-Weon Ock, Poongki Kim, Hyunsang Cho, Oh Kyung Kwon, Wonwook Jung, and Joonseok Koh, "Synthesis and characterization of eco-friendly polyurethane incorporating soybean-oil-based polyol", *Vol. 52*, pp. 320-324, 2015.
5. Hyun Kwon, Su Heon Lee, Sang Bum Kim, Moon-Soo Bang, and Youn Cheol Kim, "Effects of catalysts and blowing agents on the physical properties and cell morphology of polyurethane foams", *Journal of the Korean Industrial and Engineering Chemistry*, Vol. 16, pp. 379-384, 2005.
6. Kyung Ho Jin, and Ur Ryong Cho, "A study on structure analysis and synthesis of polyester polyol & polyurethane", *Elastomers and Composites*, Vol. 49, pp. 31-36, 2014.
7. Chan Young Park, "Effect of PPG, MDI, 2-HEMA and butyl acrylate content on the properties of polyurethane adhesive", *Elastomers and Composites*, Vol. 49, pp. 245-252, 2014.
8. Kwang In Kim, and Sang Bum Kim, "Research trend of bio-polyurethane", *KIC News*, pp. 11-18, 2012.
9. Jong-Sung Ko, Jin-Hui Lee, and Ki-Chun Sung, "A study on the bio-based polyurethane", *J. of Korean Oil Chemists' Soc*, Vol. 29, pp. 531-542, 2012.
10. Jong-Min Kim, Jeong-Hyeon Kim, Young-Rak Choe, Sung Kyun Park, Kang Hyun Park, and Jea-Myung Lee, "Effect of graphene oxide on mechanical characteristics of polyurethane foam", *Journal of the Korean Society of Marine Engineering*, Vol. 40, pp. 493-498, 2016.
11. Kyeong-Kyu Park, and Sang-Ho Lee, "Synthesis of melamine phosphate-polyurethane composite foam blown by water and characterization of its thermal properties", *Polymer(Korea)*, Vol. 38, pp. 441-448, 2014.

접수일: 2018년 6월 9일, 심사일: 2018년 6월 21일,
 게재확정일: 2018년 6월 21일