

바이오폴리올 함량에 따른 친환경 수분산 폴리우레탄의 합성 및 특성

장윤희^{1,2} · 정부영¹ · 천정미¹ · 천제환¹ · 허필호^{2†}

¹한국신발피혁연구원

²부산대학교 고분자공학과

(2022년 03월 07일 접수, 2022년 05월 24일 수정, 2022년 05월 24일 채택)

Synthesis and Properties of Eco-friendly Waterborne Polyurethane according to Bio-polyol Contents

Yoon Hee Chang^{1,2}, Boo-Young Jeong¹, JungMi Cheon¹, Jae Hwan Chun¹, PilHo Huh^{2†}

¹Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 47154, Korea

²Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, Busan 46241, Korea

(Received March 07, 2022; Revised May 24, 2022; Accepted May 24, 2022)

요약: 본 연구에서는 bio polyol 함량에 따라 bio polyol based 친환경 수분산 폴리우레탄을 합성하고 그 특성을 알아보려고 하였다. Polyester polyol(DT-1040)과 castor oil based polyol(COP)의 비율에 따른 bio polyol based 수분산 폴리우레탄을 성공적으로 합성한 것을 확인할 수 있었다. 합성된 bio polyol based 수분산 폴리우레탄의 T_g 는 $-70\text{ }^\circ\text{C}$ 와 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 부근에서 나타났으며, COP의 함량이 증가할수록 유리전이온도 구간이 넓어지는 것을 확인할 수 있었다. 또한, COP의 함량이 증가할수록 인장강도는 감소하였고, 접착력은 DT-1040:COP=7:3일 때 최고값을 나타내었다.

Abstract: In this study, we report on the synthesis and properties of eco-friendly waterborne polyurethane (WPU) according to bio-polyol contents. It was successfully synthesized by the different polyester polyol (DT-1040) and castor oil based polyol (COP) ratios. The glass transition temperature (T_g) of the synthesized bio polyol based waterborne polyurethane was around $-70\text{ }^\circ\text{C}$ and $-30\text{ }^\circ\text{C}$, and it was confirmed that the T_g range was widened as the COP content increased. In addition, as the COP content increased, the tensile strength decreased, and optimum adhesive strength showed when DT-1040:COP ratio was 7:3.

Keywords: Waterborne polyurethane, Castor oil, Bio polyol, Adhesive

† Corresponding author: PilHo Huh (pilho.huh@pusan.ac.kr)

1. 서론

1894년 독일의 Wurtz와 Hoffman이 최초로 하이드록실기(hydroxyl group) 화합물과 이소시아네이트(isocyanate)와의 반응을 발표하면서 세상에 알려진 폴리우레탄(PU)은 1937년 Otto Bayer에 의하여 상업적인 용도로 개발되었다[1].

폴리우레탄은 화학적으로 우레탄 결합을 일정량 함유하고 있는 고분자 화합물로서 활성 수산기(-OH)를 갖고 있는 polyol과 isocyanate group (-N=C=O)을 갖고 있는 isocyanates가 반응하여 합성된다[2,3]. 또한, 이소시아네이트 그룹(-NCO)으로 종결된 프리폴리머(pre-polymer)의 사슬연장이 수분산 후 이루어지므로, 프리폴리머의 점도를 희석제로 감소시키지 않아도 원하는 수준의 분자량을 제어하는 것이 가능하다[4,5].

폴리우레탄의 물성은 원료의 종류와 합성방법에 따라 고무상 물질에서부터 발포체, 접착제, 엘라스토머, 도료, 코팅제, 피혁, 섬유, 항공기 구조재료 등에 이르기까지 광범위하게 적용 및 응용이 가능하다[6]. 그 중 한 분야는 접착제 분야인데, 접착제는 크게 두 종류로 용제형 폴리우레탄 접착제와 수성 폴리우레탄 접착제로 구분된다.

폴리우레탄의 원재료는 석유 화학계 물질이므로 석유 가격의 변동은 제품 가격에 영향을 미친다.

또한, 자원고갈 문제나 환경 규제 문제에 따라 재생 자원으로 대체하여 폴리우레탄을 진행하고 있다.

환경에 대한 관심이 증대되면서 유기용제 사용에 규제를 받기 때문에 유기용제를 사용한 폴리우레탄이 점차 제한을 받자, 이에 대한 대안으로 인체와 환경적으로 무해한 물을 사용한 친환경적인 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane dispersion, WPUD)의 연구와 응용이 많이 이루어지고 있다. 수분산 폴리우레탄의 제조 및 응용에 관한 연구는 1970년대부터 연구되었으며 1980년대부터는 부분적으로 산업에 적용되기 시작했고 그 후 실용화되었다[7-12].

최근에는 바이오 기반 원료를 사용한 폴리우레탄의

합성에 대한 관심이 높아지면서 피마자유, 대두유 등과 같은 지방산과 같은 재생 가능한 원료를 폴리올 공급원으로 많이 사용한다[13]. 식물성 오일은 화학산업과 특히 고분자 응용에 있어서 훌륭한 재생 자원이다. 식물성 오일 중에서도 피마자유(castor oil)는 하이드록시기와 이소시아네이트가 반응하여 폴리우레탄을 형성한다. 바이오 폴리올은 이미 상업적 규모로 생산되고 있으며, 이를 적용시킨 폴리우레탄 접착제 개발연구가 진행되고 있는 실정이다[14,15].

본 연구에서는 DT-1040 과castor oil based polyol(COP)의 다양한 배합을 통해 바이오 기반 수분산 폴리우레탄을 합성하여 가장 우수한 배합을 확인하고자 하였다. 합성된 COP-WPU의 물성변화를 고찰하기 위해 구조분석 및 열적, 기계적, 접착강도 등을 측정하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

폴리올은 polyester polyol인 DT-1040 (Mw=1000, Daewon polymer)과 castor oil based polyol (COP, Mw=2700, KPX chemical)을 진공펌프로 80 °C에서 24 시간 동안 탈포해서 사용하였고 이소시아네이트로는 지방족인 4,4-dicyclohexyl methane diisocyanate (H₁₂MDI, Sigma-Aldrich, USA)를 정제 없이 사용하였다. 또한 친수성 도입을 위해 내부 유화제로 dimethylol propionic acid (DMPA, Sigma-Aldrich, USA)를 사용하였다. 촉매로 사용된 dibutyltin dilaurate (DBTDL)는 Sigma-Aldrich사의 특급시약을 정제없이 사용하였고, triethylamine (TEA)과 사슬연장제로 사용된 isophorone diamine (IPDA)는 Fluka 사의 특급시약을 정제 없이 사용하였다. 용매로는 methyl ethyl ketone(MEK)을 정제 없이 사용하였다.

2.2. 바이오 기반 WPU(COP-WPU)의 합성

COP-WPU를 합성하기 위해 Fig. 1의 반응 경로에 따라 Table 1과 같은 조건으로 반응을 진행하였다. 오버

Table 1. Composition of castor oil polyol based waterborne polyurethane (COP-WPU) according to polyol ratio

(unit: mole)

Sample	DT-1040	COP	DT-1040: COP ratio	DMPA	H ₁₂ MDI	TEA	IPDA	Ionic group Content(%)
COP-WPU1	0.748	-	100:0	0.252	1.2	0.252	0.2	
COP-WPU2	0.496	0.213	70:30	0.291	1.2	0.291	0.2	
COP-WPU3	0.342	0.342	50:50	0.316	1.2	0.342	0.2	3.0%
COP-WPU4	0.199	0.463	30:70	0.338	1.2	0.338	0.2	
COP-WPU5	-	0.631	0:100	0.369	1.2	0.369	0.2	

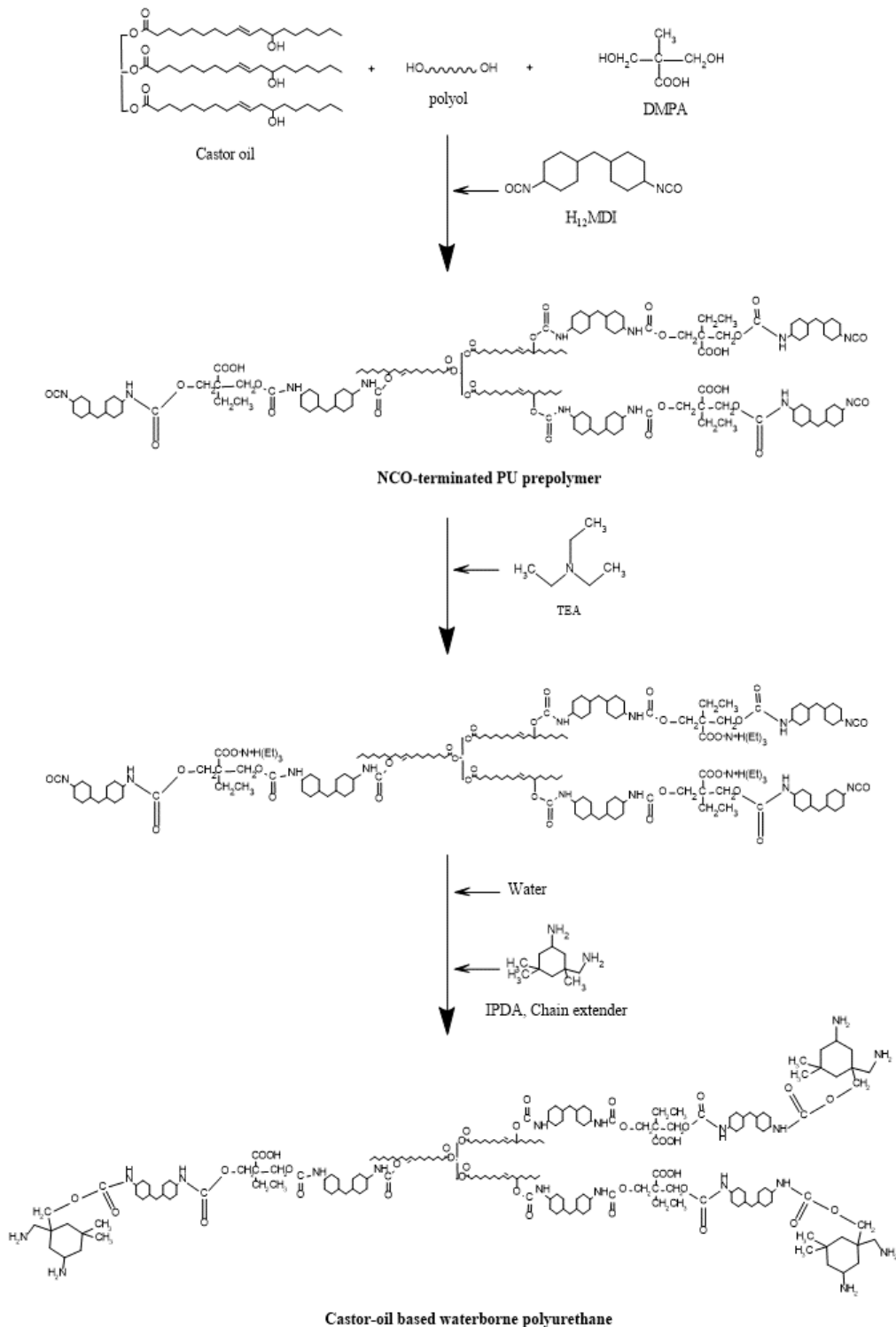


Figure 1. Synthetic process of COP-WPU.

헤드 교반기(IKA® EURO-STAR 60 digital), 질소 주입 구, 환류 냉각기가 장착된 1L 5구반응기에 수분이 제거된 DT-1040과 COP와NMP (DMPA 중량의 6배)에 녹인

DMPA를 투입한 후, 질소분위기에서 oil bath (SANSYO SOS-183A)를 이용하여 80 °C에서 약 1시간동안 균일하게 교반하였다. 충분히 교반된 시점에, H₁₂MDI를

dropping pannel 100 mL을 이용하여 적하하였고, 1시간 후 DBTDL을 투입하여 4시간동안 교반하였다. 온도를 40 °C 이하로 낮추고 TEA를 넣어 1시간동안 중화반응을 진행하였고, 증류수를 투입하여 600 rpm 이상의 교반 속도에서 30분 이상 수분산을 진행하였다. 폴리우레탄 프리폴리머 쇄연장제로서 IPDA를 투입하여 3시간 동안 반응시켜 최종 쇄연장된 바이오 기반 폴리우레탄 (COP-WPU)을 합성하였다. 이때 고형분의 함량은 40 wt%로 하였다.

2.3. 바이오 기반 WPU(COP-WPU)의 물성분석

2.3.1. FT-IR 물성분석

바이오 기반 폴리우레탄의 합성여부를 확인하기 위하여 fourier transform infrared spectrometer (FT-IR series 430 Jasco)를 사용하여 파장범위인 4,000~400 cm^{-1} 에서 주사횟수를 32, 해상도는 4 cm^{-1} 로 하여 스펙트럼을 분석하였다.

2.3.2. 기계적 특성

합성된 COP-WPU의 기계적 물성을 평가하기 위하여 시편은 ASTM D638에 따라 제작하였으며 universal testing machine (UTM, model DTU-900, PME Korea)을 사용하여 응력-변형률 곡선을 얻었으며, 이로부터 인장강도를 측정하였다. 평가 시편은 각 5개를 측정하여 평균값으로 하였고, 길이 20 mm, 폭 5 mm, 두께는 약 ± 0.5 mm, cross-head speed는 150 mm/min조건으로 하여 상온에서 측정하였다.

2.3.3. 열적 특성

합성된 COP-WPU의 열적 특성을 분석하기 위하여 differential scanning calorimetry (DSC, model: DSC Q-

100, Thermal Analyzer Co.)를 사용하였고, 이때 DSC는 질소 기류 하에서 -90~30 °C의 범위에서 10 °C/min의 속도로 승온하여 시료의 열적성질을 알아보았다.

열적 안정성은 thermogravimetric analysis (TGA, model: Q-500, TA instrument) 를 이용하여 질소 주입하에 0~800 °C 범위에서 10 °C/min의 승온 속도로 시료를 5.0 mg 계량하여 측정하였다.

2.3.4. 접착 평가

합성된 COP-WPU의 접착력을 평가하기 위해 universal testing machine (UTM, model: DTU-900, PME Korea)를 사용하였다. 시편은 각 5개씩 측정하여 평균값으로 하였고, 고무/고무 시편을 2 cm × 10 cm로 절단한 다음, 각 시편을 MEK로 세척하고 프라이머 처리 후, 합성된 COP-WPU에 경화제를 5 wt% 첨가하여 일정량으로 도포한 다음, 60 °C에서 5분간 건조하였다. 그 후 피착제를 서로 붙이고 hand-roller를 사용하여 약 3~4 kg_f 의 하중을 가하여 양면 2회 압착하여 접착하였다. 초기 접착강도는 시편을 접착하고 상온에서 30분간 방치하였고, 상태 접착강도는 시편 접착 후 상온에서 24시간 방치 후 접착평가를 하였다. Cross-head speed는 150 mm/min 조건으로 하여 상온에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 바이오 기반 WPU(COP-WPU)의 구조 확인

DT-1040:C의 배합을 달리하여 합성한 COP-WPU의 합성여부를 확인하기 위한 FT-IR측정 결과를 Fig. 2, 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 것과 같이 폴리우레탄의 합성에서 반응 종결은 2,270 cm^{-1} 에서 -NCO peak가 소멸되고 3,300 cm^{-1} 에서 우레탄의 -NH peak가 나타남

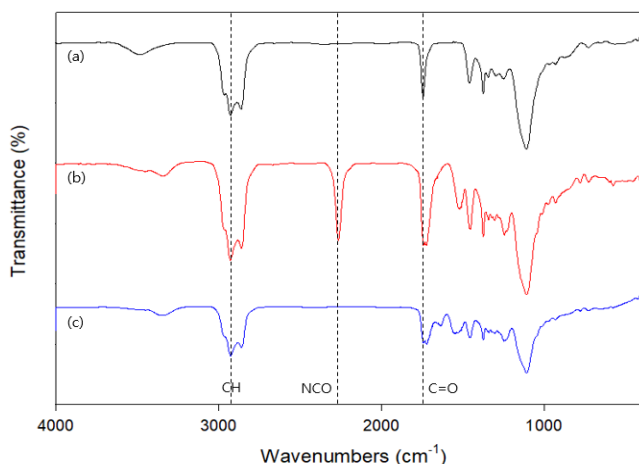


Figure 2. FT-IR spectrum of (a) COP-WPU4 polyol+DMPA; (b) NCO-terminated polyurethane prepolymer; (c) COP-WPU.

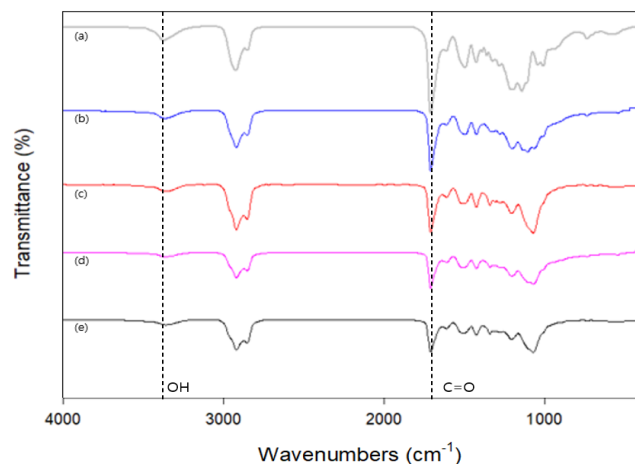


Figure 3. FT-IR spectra of (a) COP-WPU1; (b) COP-WPU2; (c) COP-WPU3; (d) COP-WPU4; (e) COP-WPU5.

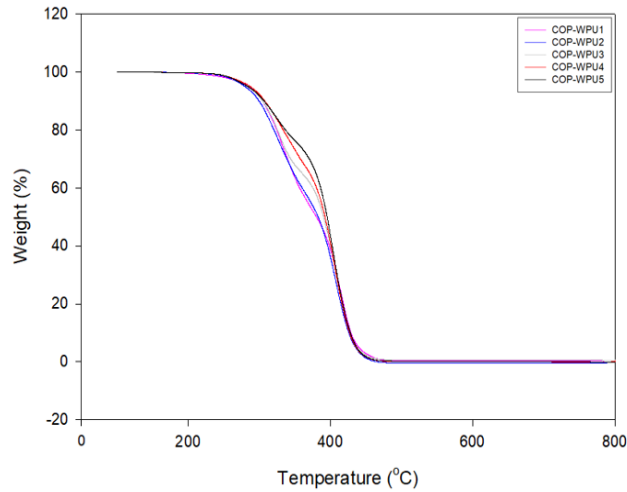


Figure 4. DSC thermograms of COP-WPU.

으로 알 수 있다. C=O peak는 $1,722\text{ cm}^{-1}$ 에서 COP 함량이 증가할수록 감소하는 것을 확인함에 따라 바이오 기반 수분산 폴리우레탄이 합성되었음을 확인할 수 있었다.

3.2. 바이오 기반 WPU(COP-WPU)의 열적 특성

합성된 COP-WPU의 열적 특성 분석을 위한 DSC 분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 합성된 COP-WPU의 T_g 는 DT-1040에 의해 $-70\text{ }^\circ\text{C}$, COP에 의해 $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 측정되었으며, COP의 함량이 증가할수록 유리전이온도 구간이 넓어지는데, 이는 COP 분자량분포가 넓기 때문에 이로 인해 합성된 고분자의 T_g 가 넓어진 것으로 추정된다. 이것으로 COP가 첨가되었을 때 COP가 풍부한 domain이 존재하는 것을 확인할 수 있었다.

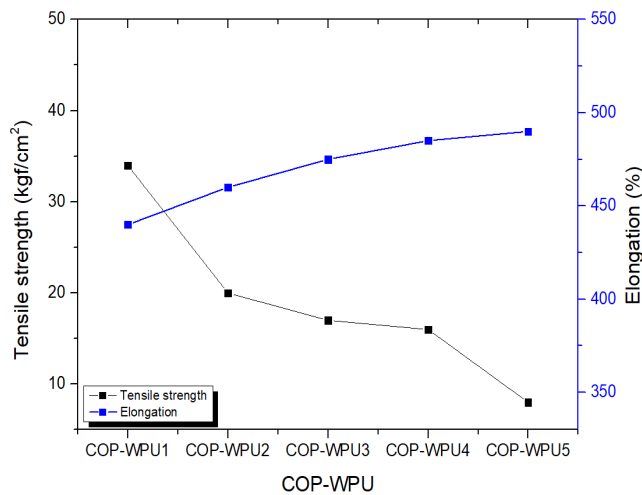


Figure 6. Mechanical properties of COP-WPU.

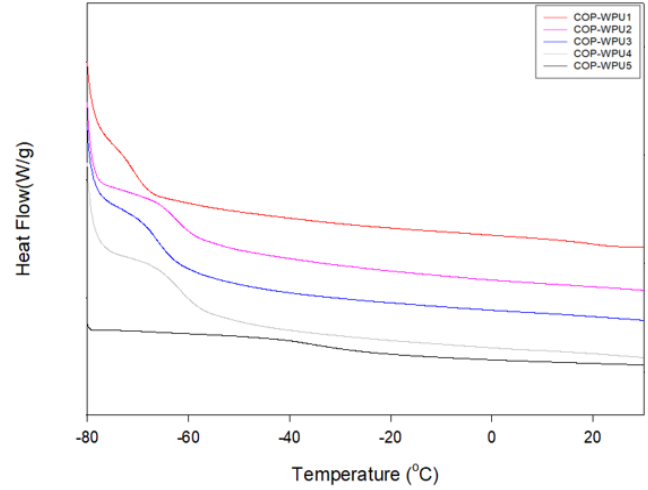


Figure 5. TGA thermograms of COP-WPU.

합성된 COP-WPU의 열안정성을 알아보기 위하여 열중량 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 중량 감소율은 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 서서히 감소하였고, 이후 급격한 열분해가 발생하였다. COP의 함량이 증가할수록 열분해 온도가 높다는 것을 알 수 있었으며, 이는 COP함량이 증가할수록 COP내의 내열성이 우수한 에틸렌옥사이드와 프로필렌옥사이드의 함량이 높아지기 때문이다.

3.3. 바이오 기반 WPU(COP-WPU)의 기계적 특성

Fig. 6은 COP-WPU의 UTM 측정 결과이다. COP가 3개의 작용기에 의해 겔가지가 steric hindrance를 유발해 분자간의 상호작용이 감소하기 때문에, COP의 함량이 증가할수록 soft segment가 길어지게 되어 낮은 stress at break값을 가졌음을 알 수 있다.

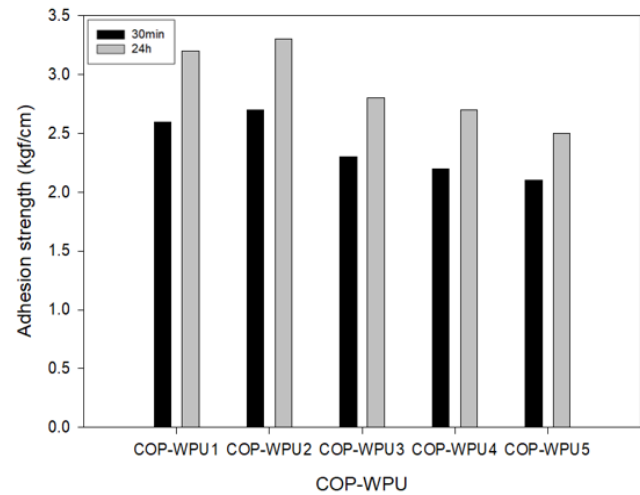


Figure 7. Adhesion strength of COP-WPU.

3.4. 바이오 기반 WPU(COP-WPU)의 접착력

합성된 COP-WPU의 접착평가를 진행하였으며, 초기, 상태 접착력 평가 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7은 COP-WPU의 초기접착강도 및 상태접착강도를 나타낸 것이다.

Fig. 7에서 보는 바와 같이 DT-1040:COP = 7:3인 COP-WPU2의 초기접착력과 상태접착력이 접착강도가 가장 우수하다는 것을 알 수 있는데, 이는 3개의 작용기를 갖는 COP의 함량증가가 가교밀도를 상승시켜 접착력이 증가하나 DT-1040 : COP = 7:3 이상일 경우 폴리를 간의미세 상분리 및 분자간의 상호작용이 감소하기 때문에 접착력이 저하된다고 판단된다[16-19].

4. 결론

본 연구에서는 바이오 기반 수분산 폴리우레탄을 통한 이소시아네이트의 종류에 따른 친환경 폴리우레탄 접착제(COP-WPU)를 합성하였고, 이를 접착제로 응용해본 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 합성된 COP-WPU의 FT-IR 분석 결과를 통해 바이오 기반 수분산 폴리우레탄이 합성되었음을 알 수 있었다.
- 2) COP-WPU의 T_g 는 COP의 함량이 많을수록 유리전이 온도 구간이 넓어지는 것을 알 수 있다.
- 3) 합성된 COP-WPU의 열 중량 감소율은 300 °C까지 서서히 감소하였고, 이후 급격한 열분해가 발생하였다. COP의 함량이 증가할수록 열분해 온도가 높다는 것을 확인하였다.
- 4) 합성된 COP-WPU의 접착강도를 평가한 결과 DT-1040:COP=7:3일 때 초기 접착력과 상태 접착력이 가장 우수하였다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 소재부품기술개발사업(과제번호: 20014436)의 연구비 지원에 의해 일부 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. S. H. Lee, K. I. Kim, J. S. Oh, M. J. Yun, S. B. Kim, *KIGAS* **16**, 66 (2012).
2. C. Hepburn, *Polyurethane Elastomers*, Elsevier, New York (1991).
3. G. Oetel, *Polyurethane Handbook*, Hanser, Cincinnati (1994).
4. H. C. Kong, Y. K. Jhon, I. W. Cheong, J. H. Kim *Adhesion and Interface* **3** (2002).
5. C. K. Kim, B. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 2295 (1991).
6. G. Vertel, *Polyurethane*, 2nd ed, HanserPub., New York (1994).
7. S. H. Lee, J. M. Cheon, B. Y. Jeong, H. D. Kim, J. H. Chun, *Adhesion and Interface* **16** (2015).
8. B. E. Dale, *J Chem Technol Biotechnol*, **78**, 1093-1103 (2003).
9. Kim, C.K., and Kim, B. K., *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 2295-2301 (1991).
10. S. H. Lee and S. Wang, *Compos, Pt. A-Appl. Sci. Manuf*, **37**, 80 (2006).
11. A. Demirbas, *Energy Edu. Sci. Technol.*, **17**, 27 (2006).
12. L. Gouveia and A. C. Oliveira, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.*, **36**, 269 (2009).
13. J. Y. Lee, *Journal of the Korean Applied Science and Technology*, **38**, 1533 (2021).
14. A. Guo, W. Zhang, Z. S. Petrovic, *J. Mater. Sci.*, **41**, 4914 (2006).
15. D. H. Lee, J. M. Cheon, B. Y. Jeong, S. Y. Park, J. H. Chun, W. K. Lee, *Polym.*, **44**, 318 (2020).
16. L. Zhang, H. K. Jeon, J. Malsam, R. Herrington, C. W. Macosko, *Polymer*, **48**, 6656 (2007).
17. A. Terheiden, R. Hubel, *PU Magazine International*, **5**, 279 (2010).
18. S. M. Kim, N. S. Kwak, Y. K. Yang, B. K. Yim, B. Y. Park, T. S. Hwang, *Polymer*, **29**, 253, (2005).
19. J. H. Bae, E. Y. Kim, K. S. Kang, D. J. Park, *Adhesion and Interface* **18** (2017).