

수분산 폴리우레탄 제조시 사슬 연장에 관한 연구

공현철, 정인우, 박영준, 김중현
연세대학교 화학공학과 기능성 초미립자 공정연구실

Studies on Optimum Chain Extension of Aqueous Polyurethane Dispersion

Hyun-Chul Kong, In-Woo Cheong, Young-Jun Park, Jung-Hyun Kim
Nanosphere Process and Technology Laboratory, Department of Chemical
Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

서론

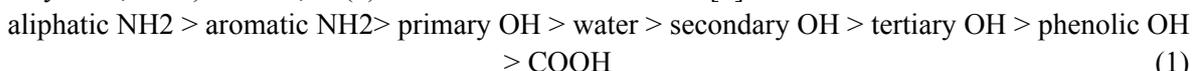
현재 제조되는 폴리우레탄은 대부분 유기용제로부터 얻어지며 유기용제의 사용은 휘발성 유기용제(VOC)로 인한 작업시 유해성과 조업자의 안전성 등이 크게 문제가 되고 있다. 아울러 세계적으로 WTO 및 Green Round 등 오존 발생의 촉매와 환경 오염의 주원인으로 작용하는 VOC를 근본적으로 규제하기 위한 여러 가지 관련법이 제정되어 2003년 이후부터는 이러한 유기용제를 포함하는 소재를 제조하여 판매하는 것이 사실상 어려운 형편이다. 이에 미국, 유럽 등지에서는 폴리우레탄 소재의 수성화 또는 수분산화 연구를 지속적으로 진행하여, 유기 용제형 폴리우레탄 수지와 같은 우수한 물성을 가지면서 환경 친화적인 제품을 개발, 많은 부분이 상업화 단계에 있다. 수분산 폴리우레탄은 폴리우레탄 입자가 연속 수상매체에 분산된 콜로이드 계를 말하며, 무독성, 불연성 및 휘발성 유기용매를 사용하지 않는다는 환경 친화적인 특징들로 인해 섬유, 피혁, 종이, 고무 등과 같은 유연한 재료와 목재, 유리섬유 등에 사용되는 접착제 및 코팅제로 폭넓게 사용되고 있다. [1-4]

이외에, 이소시아네이트 그룹(-NCO)으로 종결된 프리폴리머(prepolymer)의 사슬연장이 수분산 후 이루어지므로, 프리폴리머의 점도를 희석제로 감소시키지 않고도 원하는 수준의 분자량을 제어하는 것이 가능하다. 또한 낮은 점도의 프리폴리머는 합성시 반응 온도 제어 및 흐름성질이 좋으며 수분산시 우수한 콜로이드 안정성과 수십 나노 크기의 작은 입도 크기를 가진다. [5-8]

일반적으로 수분산 폴리우레탄은 디이소시아네이트(diisocyanate)와 폴리올(polyol) 또는 다이올(diols), 사슬연장제(chain extender) 등이 주원료로 사용된다. 사슬연장제로는 다이아민(diamine)과 다이올(diols) 등이 사용된다. [9]

아세톤 공정의 경우, 희석제로 아세톤이나 메틸에틸케톤(MEK)등을 희석제로 이용하고, 별도의 유화제를 사용하며 homomixer 또는 homogenizer 등 고속 교반기를 사용하여, 강한 전단 응력을 가하여 벌크(bulk)상의 프리폴리머를 입자 형태로 제조하게 된다. 사용된 희석제는 수분산 공정이 끝난 후 회수하게 된다. 통상 아세톤 공정에서는 에틸렌글리콜(ethylene glycol)이나 1,4 부탄다이올(1,4-butane diol)등의 사슬연장제가 사용되며, 수분산하기 전에 사슬연장을 하게 된다. [10-12]

자가 유화 공정의 경우, 프리폴리머 제조시 카르복실기(-COOH)나 술폰화기(-OSO₃-)등을 가진 이온성 그룹을 도입하여 반응시키고, 트리에틸아민(triethylamine, TEA)등의 3차 아민으로 중화시킨 후, 수분산하여 입자를 제조한다. 입자 제조 후, 다이아민계의 사슬연장제를 사용하여 사슬연장 반응을 진행하게 되는데, 이는 다이올과 다이아민의 이소시아네이트에 대한 반응성 차이에 기인한다. 선형성 디이소시아네이트인 이소포론다이소시아네이트(isophorone diisocyanate, IPDI)의 경우, 식(1)과 같은 반응성을 가진다. [9]



따라서, 수분산 후 다이올계의 사슬연장제를 사용하여 사슬연장할 경우, 반응성 차이로 인해

반응이 제대로 진행되지 않으므로, 통상 아민계의 사슬연장제를 사용한다. 자가 유화 공정의 경우, 프리폴리머의 낮은 분자량으로 인해, 점도를 감소시키기 위해 사용되는 유기 용제의 사용이 필요 없는 장점이 있다.

앞에서 언급한 바와 같이 사슬연장 공정은 수분산 폴리우레탄의 분자량을 증가시키기 위해서 사용되는 매우 중요한 공정이나 이에 대한 체계적인 연구 결과나 문헌은 비교적 적다. 본 연구에서 사슬연장 공정에 영향을 미치는 이온성 그룹의 함량, 사슬연장제의 종류 등의 공정 변수에 대해 최적 사슬연장에 미치는 영향과 사슬연장시 평균 입도 크기 변화를 분석하였다.

본론

폴리올은 polyhexamethylene adipate ($\overline{M}_n = 2000 \pm 50$ g/mol, OH number = 56 ± 2 ; Acid number < 0.5)을 120°C의 진공오븐에서 6시간 이상, 수분가를 0.01% 미만으로 정제하여 사용하였고, 이소시아네이트는 선형 이소시아네이트인 isophorone diisocyanate (IPDI, Bayer Co., U.S.A.)를 사용하였다. 이온성 그룹으로는 2,2-bis(hydroxymethyl) propionic acid (DMPA, Sigma-Aldrich Co., U.S.A.)를 사용하였고, DMPA를 녹이기 위한 용제로 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, 99+ %, Sigma-Aldrich Co., U.S.A.)를 소량 사용하였으며, 사슬연장제로는 ethylene diamine (EDA, Sigma-Aldrich Co., U.S.A.), diaminobutane (DAB, Sigma-Aldrich Co., U.S.A.), 와 1,6-hexane diamine (HDA, Sigma-Aldrich Co., U.S.A.)을 사용하였다. 중화제로는 triethylamine (TEA, Sigma-Aldrich Co., U.S.A.)를 사용하였으며, 이온이 제거된 삼차 증류수(double-distilled and deionized water)를 사용하였다. 또한, 모든 원료에 대해 진공 오븐을 사용하여 수분을 완전히 제거한 후에 실험을 진행하였다.

본 실험에서는 두개로 분리된 반응기를 직접 연결하였다. 위쪽의 프리폴리머 반응기는 500ml 이중 자켓 반응기로 타입의 임펠러와 온도계, 질소를 주입 할 수 있도록 하였고. 순환형 항온조로 온도를 유지하였다. 이 반응기는 프리폴리머의 합성에 이용된다. 밑쪽의 분산 반응기와는 이송관으로 연결되어 있다.

일반적으로 폴리우레탄 구조 안에 이온성 기나 친수성 폴리에테르 사슬을 도입한다. 주사슬에 이온성 기를 포함하고 있는 폴리우레탄들을 이오노머(ionomer)라 하는데 양쪽성 음이온기나 양이온기, 둘 다 폴리우레탄 이오노머의 제조에 유용하게 사용된다. 이온성 기는 본질적으로 친수성이며, 내부적으로 유화제의 역할을 한다. 그러므로, 폴리우레탄 이오노머는 적당한 조건 하에서 스스로 분산상을 유지할 수 있다. 본 실험에서는 카르복실 그룹을 가진 음이온 pendent를 사용하여 전기적 이중층을 형성하여 수상에서 안정하게 분산될 수 있는 메커니즘을 도입하였다. Figure 1-1과 Figure 1-2의 그래프에서는 DMPA 함량에 따른 평균 입도 크기의 변화 거동을 보여준다. Figure 1-1에서는 DMPA의 함량이 증가함에 따라 초기 평균 입도 크기가 작아짐을 보여준다. 그러나 사슬연장 후 최종 입도 크기는 인접 입자간의 사슬연장 반응이 진행됨에 따라 평균 입자 크기가 커지는 것을 보여준다. DMPA 함량이 증가할수록, 이온성 그룹의 농도도 증가하므로 평균 입도 크기는 감소하는데 그 이유는 친수성기의 농도가 증가하므로 안정화시킬 수 있는 비표면적이 넓어져서 수력학적 부피가 증가하는 데에 있다. Figure 1-2에서는 DMPA 함량이 증가할수록 초기 입도 크기는 감소함을 보여주며 연속상의 이온성 그룹의 농도가 증가함에 따라 최종 입도 크기는 증가하고, 최적 사슬연장 정도는 감소하는 것을 보여준다.

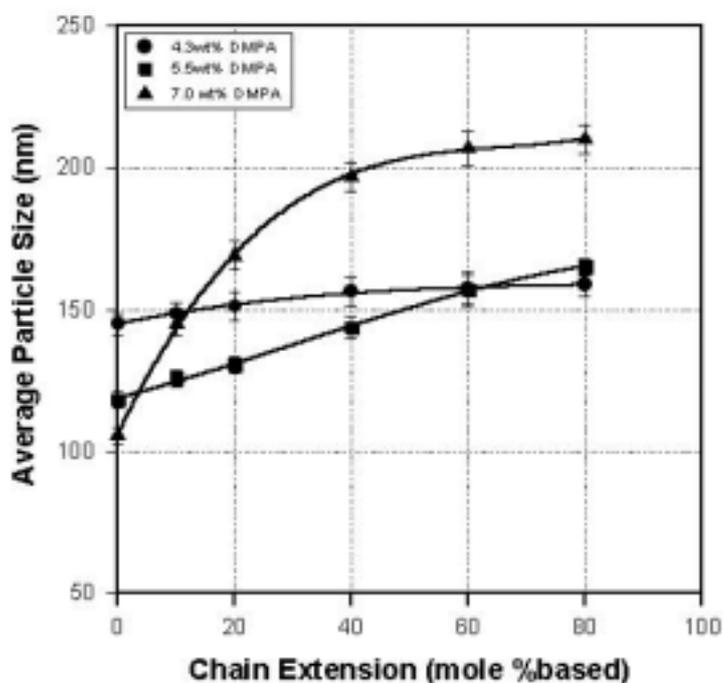


Figure 1-1. Change of the average particle size during the chain extension reaction versus concentration of the ionic pendent groups.

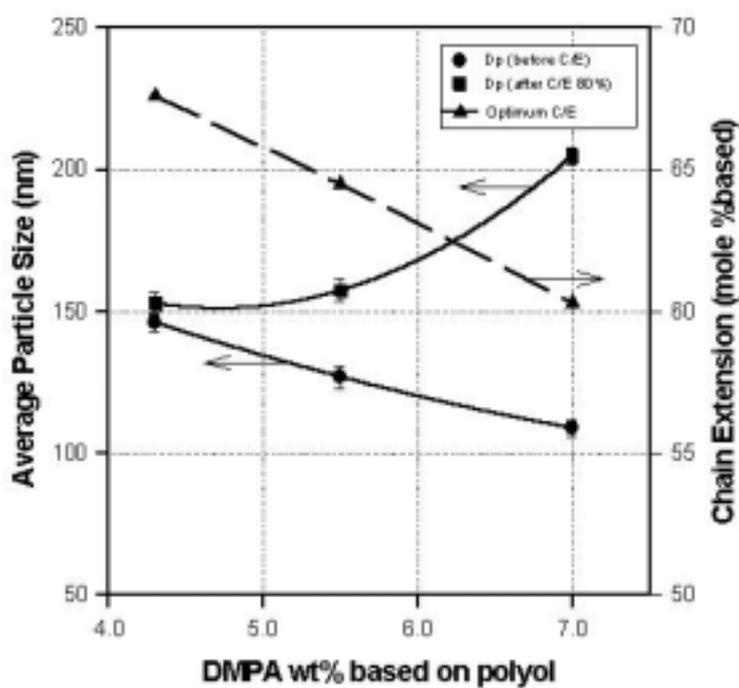


Figure 1-2. Optimum chain extension values versus the concentration of ionic pendant group.

결론

대부분의 고분자 물질과 같이 일반적인 폴리우레탄은 물에 분산되지 않으므로, 적절한 유화제와 강한 전단력을 가하여 NCO기로 종결된 소수성 폴리우레탄 프리폴리머를 유화시키거나 분산시킬 수 있다. 그러나, 이러한 방법으로 얻어진 분산상은 입자크기가 크고, 저장안정성이 떨어진다. 그러므로, 수성매체에서 분산하기 전에 어떤 종류의 친수성기를 가지게 하는 것이 필수적이다. 수분산 폴리우레탄을 제조함에 있어 이온성 그룹의 함량이 증가할수록 평균 입도 크기는 감소하나 높은 농도의 이온성 그룹의 혼합은 최적의 사슬연장이나 사슬연장 후 최종 입자의 안정성에 도움을 주지 못한다는 것을 알 수 있었다.

참고문헌

1. A. K. Bhowmick and H.L. Stephenes, "Handbook of Elastomer", Marcle Dekker, New York (1988).
2. S. Ramesh, G. Radhakrishna, *Polym. Sci.*, **1**, 418 (1994).
3. S. Mohanty, N. Krishnamurti, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1993 (1996).
4. F. M. B. Coutinho, M. C. Delpech, L. S. Alves, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 566 (2001).
5. H. Bao, Z. Zhang, S. Ying, *Polymer*, **37**(13), 2751 (1996).
6. D. J. Hourston, G. Williams, R. Satguru, J. D. Padget, D. Pears, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 556 (1999)
7. C. K. Kim, B. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **43**, 2295 (1991).
8. S. A. Chen, J. S. Hsu, *Polymer*, **34**(13), 2769 (1993).
9. O. Thomas, "Waterborned and Solvent Based Surface Coating Resins and Their Applications: Volume III Polyurethanes", Sita Technology Ltd., London (1999).
10. H. Xiao, H. X. Xiao, K. C. Frisch, N. Malwitz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1643 (1994).
11. B. K. Kim, *Colloid Polym. Sci.*, **274**, 599 (1996).
12. D. J. David, H. B. Staley, "Analytical Chemistry of Polyurethane", Wiley-Interscience, New York (1969).