

**Coffee Break 양이온성 수분산
폴리우레탄수지의 합성 및 응용**

주식회사 Hepce Chem

박 사 최 근 배

1. 서론

폴리우레탄은 그 물리적 성질이 다양하여 광범위한 분야에서 활용되고 있으나 용제형의 경우 점차 환경규제가 강화되면서 high solid화 되거나 VOC free인 소재의 요구가 증가하고 있다. 따라서 폴리우레탄 소재는 용제형에서 수용성 또는 수분산성 소재로 대체 되어가고 있으며 전 세계적으로 연구개발이 활발하며 그 용도 또한 다양하다.

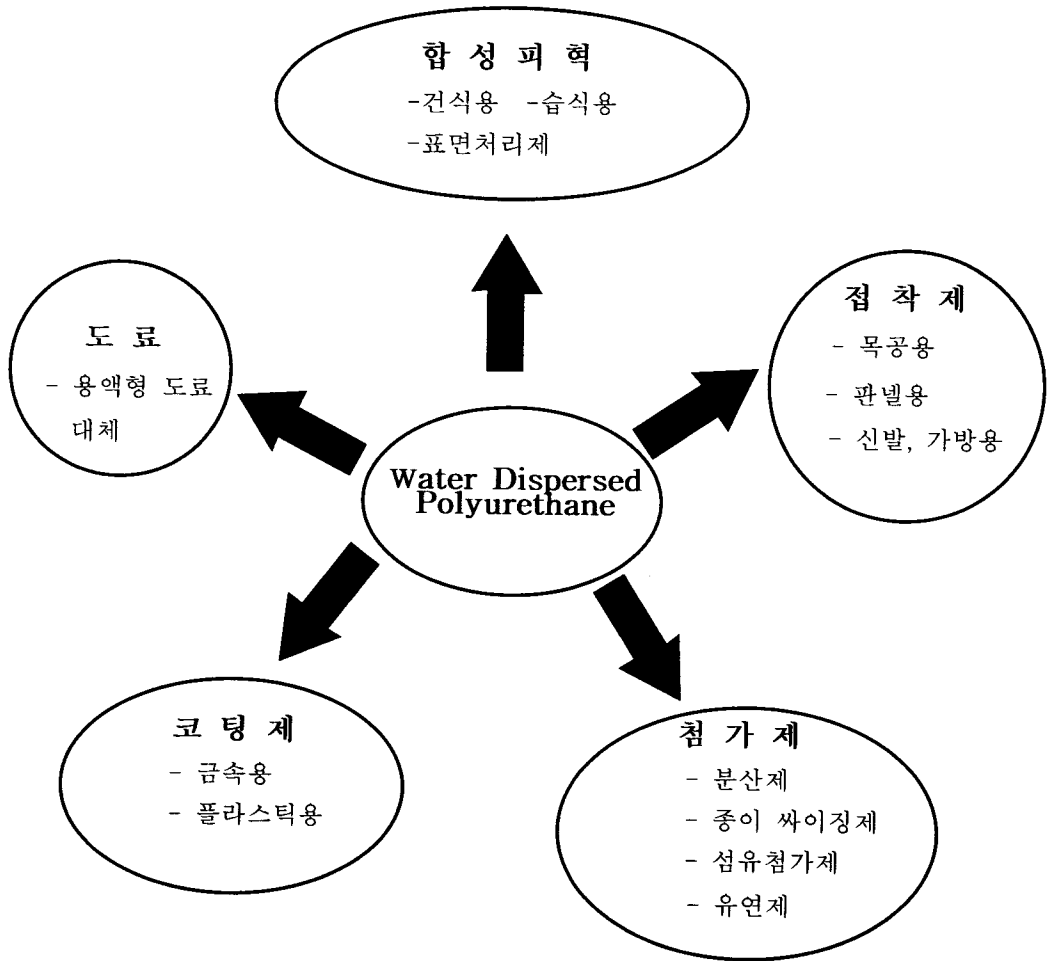


그림 1. 수분산성 폴리우레탄의 응용 분야

수분산성 폴리우레탄은 입자의 크기 및 수용화의 정도에 따라 수용액형, colloid형 및 emulsion으로 구분되며(표 1) 친수기의 종류에 따라 음이온성, 비이온성 및 양이온성으로 나뉘고 경화 방법에 따라 건조형, 반응경화형 및 UV경화형으로 나뉜다(그림 2).

표 1. 분산상태에 따른 수분산PU의 분류

	수용액	Colloid	Emulsion
상 태	용액-micell	분산	분산
외 관	투명	반투명	백탁
입 자 크 기	0.001 μ	0.01-0.1 μ	0.1

이들의 친수기는 $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$, 3차아민등이 이용된다. 그러나 이들 수분산성 폴리우레탄이 환경친화적인 장점이 있으나 경제성, 물성, 내수성 및 가공성에서 용제형에 비하여 전반적으로 경쟁력이 낮은 문제점이 해결해야할 과제이다.

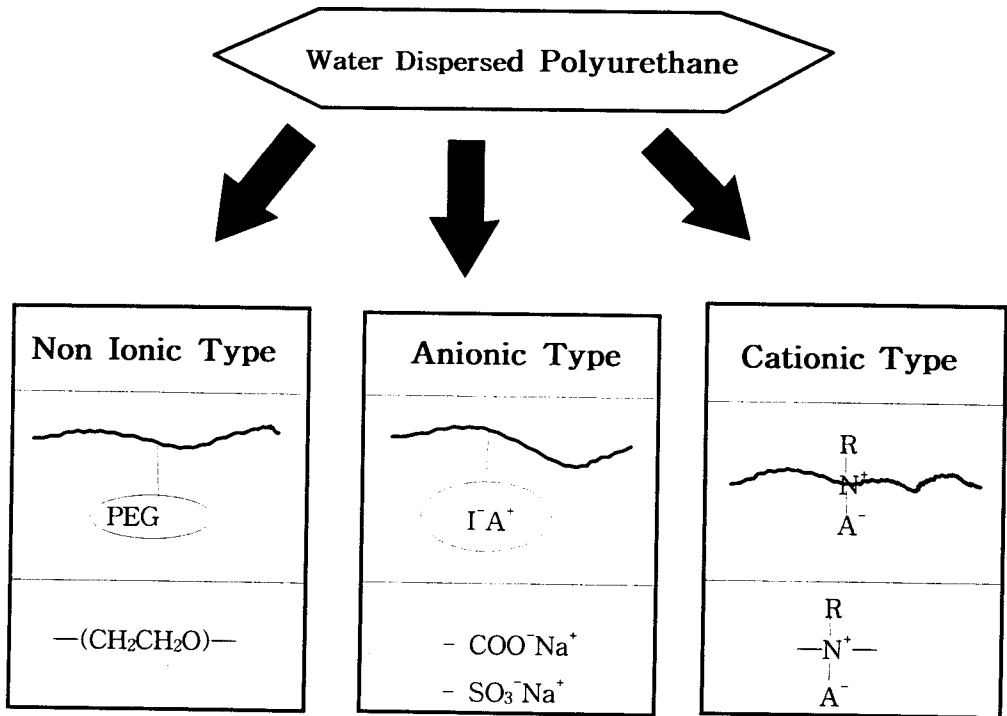


그림 2. 수분산성 폴리우레탄의 분류

2. 양이온성 수분산 폴리우레탄 수지의 제조

양이온성 폴리우레탄 수지는 음이온이나 비이온성 수분산수지와 유사한 방법으로 제조되며 isocyanate는 aliphatic 이나 aromatic, polyol은 PPG, PTMG의 polyether나 polycaprolactone diol 및 adipic acid계의 polyester polyol이 사용된다. Polyol은 물성 및 가수분해성에 대한 영향은 물론 접착 및 coating제의 경우 표면에 대한 wetting에도 영향을 미친다. 4차암모늄화제(Quarternizing Agent : QA)는 acetic acid, HCl, dimethyl sulfate등이 주로 사용된다.

Ionomer는 N-methyl diethanol amine(NMDA)등 주쇄에 3차 아민을 갖도록 하는 것이 주로 이용되고 있으나 최근에는 3차 아민이 side chain에 있도록 하는 ionomer가 사용되기도 한다.

표 2. 양이온성 수분산 폴리우레탄의 구성성분

Isocyanate	aromatic, aliphatic
Polyol	PPG, PTMG, Polycaprolactone diol PEG, Polyester polyol
Ionomer	NMDA, DMAP
Chain extender	ED, DETA, TEDA
Q.A.	Acetic acid, HCl, DMS

DMAP : 3-dimethyl amino 1,2-propane diol

ED : ethylene diamine

DETA : diethylenetetramine

TEDA : triethylene diamine

Q.A. : quarternizing agent

2-1. Prepolymer Mixing Process

Prepolymer mixing process는 음이온 또는 비이온성 폴리우레탄 수지 제조에 실험실 및 공업적으로 많이 이용되는 방법으로서 양이온성 폴리우레탄의 경우 대표적인 다음의 4단계 법이 있다.

1단계 : Polyol과 isocyanate를 70~75℃에서 3~4시간동안 반응시켜 isocyanate terminated prepolymer를 제조한다.

2단계 : Ionomer를 첨가하여 60~65℃에서 1~2시간 동안 반응시켜 사슬을 연장시킨다. 위의 1,2단계 즉, isocyanate, polyol, ionomer를 동시에 반응시키기도 하나 재현성에 문제가 될 수 있고 물성도 다소 차이가 나며 특히 접착력에서는 더욱 큰 차이가 있다. Ionomer의 content 및 구조가 분산물의 점도, 입자크기, 분산안정성 및 필름 물성에 미치는 영향이 매우 크므로 세심한 선택이 필요하다.

3단계 : 사슬연장을 시킨 prepolymer의 3차 아민을 acetic acid, DMS, HCl등을 사용하여 50℃에서 1~2시간 반응시켜 4차 암모늄염화하는 것이 일반적이다. 이때 사용된 산 또는 alkylating agent가 제품의 물성, 황변 및 특성에 미치는 영향이 크다.

4단계 : 중화된 prepolymer를 40~45℃에서 강력히 교반시키면서 물에 분산시킨다. 이때, 상전이가 일어나며 점도변화에 유의해야 한다. 수분산 방법은 물에 prepolymer를 첨가하는 것이 일반적이나 경우에 따라서는 prepolymer에 물을 첨가하는 분산법도 채택된다. 이때 solid content는 35% 내외가 일반적이다.

2-2. Acetone Process

아세톤법은 폴리우레탄 주쇄에 NMDA등의 양이온기를 도입하여 자기 유화시키는 방법의 하나로서 4차 암모늄기를 주쇄에 함유하는 고점도의 폴리우레탄을 아세톤 용액에서 합성한 후 물에 분산시키고 아세톤은 다시 증류회수시킨다. 주쇄에 있는 이온기의 농도 조절이 용이하므로 입자의 크기를 적절히 조절할 수 있고 대부분의 폴리우레탄용 원료를 도입할 수 있으므로 다양한 물성을 가진 제품을 얻을 수 있다. 이 방법의 단점은 전체양의 70~100% 정도로 사용된 아세톤을 증류에 의해 회수해야 하며 증류회수 아세톤의 재활용 및 경제성 등이 문제가 된다.

2-3. Melt Dispersion Process

양이온기가 주쇄에 도입된 저분자량의 폴리우레탄 용융체를 물에 분산시킨후 formaldehyde와의 축합반응에 의해 고분자량의 폴리우레탄 및 가교화 에멀전을 얻는 방법이다. 즉, diisocyanate와 polyol, N-methyl diethanol amine (NMDA)로부터 합성된 prepolymer의 isocyanate기와 urea와의 반응으로 bis-biuret oligomer를 제조한다. Acid나 alkylating agent를 사용하여 4차 알모늄염을 주쇄에 갖는 양이온을 만든다. Bisurea의 말단기와 formaldehyde를 반응시켜methylol기를 말단기에 도입시킨 후 물을 첨가하여 교반시키면 분자량 2,000~4,000 범위의 oligomer emulsion을 얻는다.

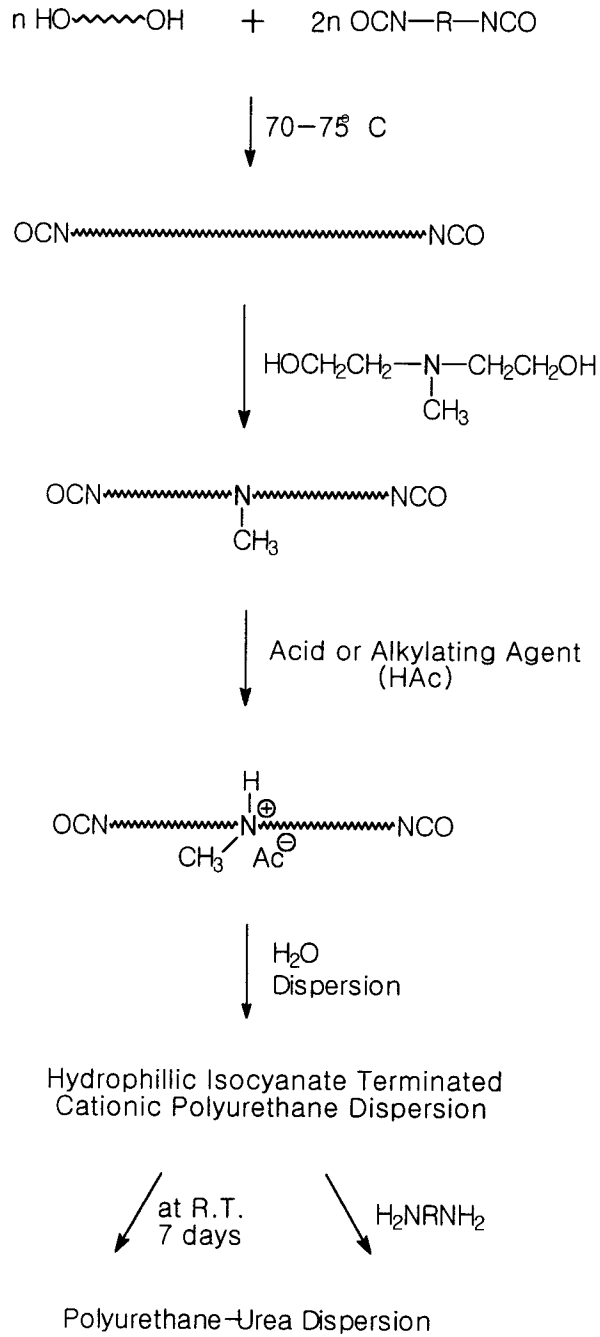


그림 3. Prepolymer Mixing process

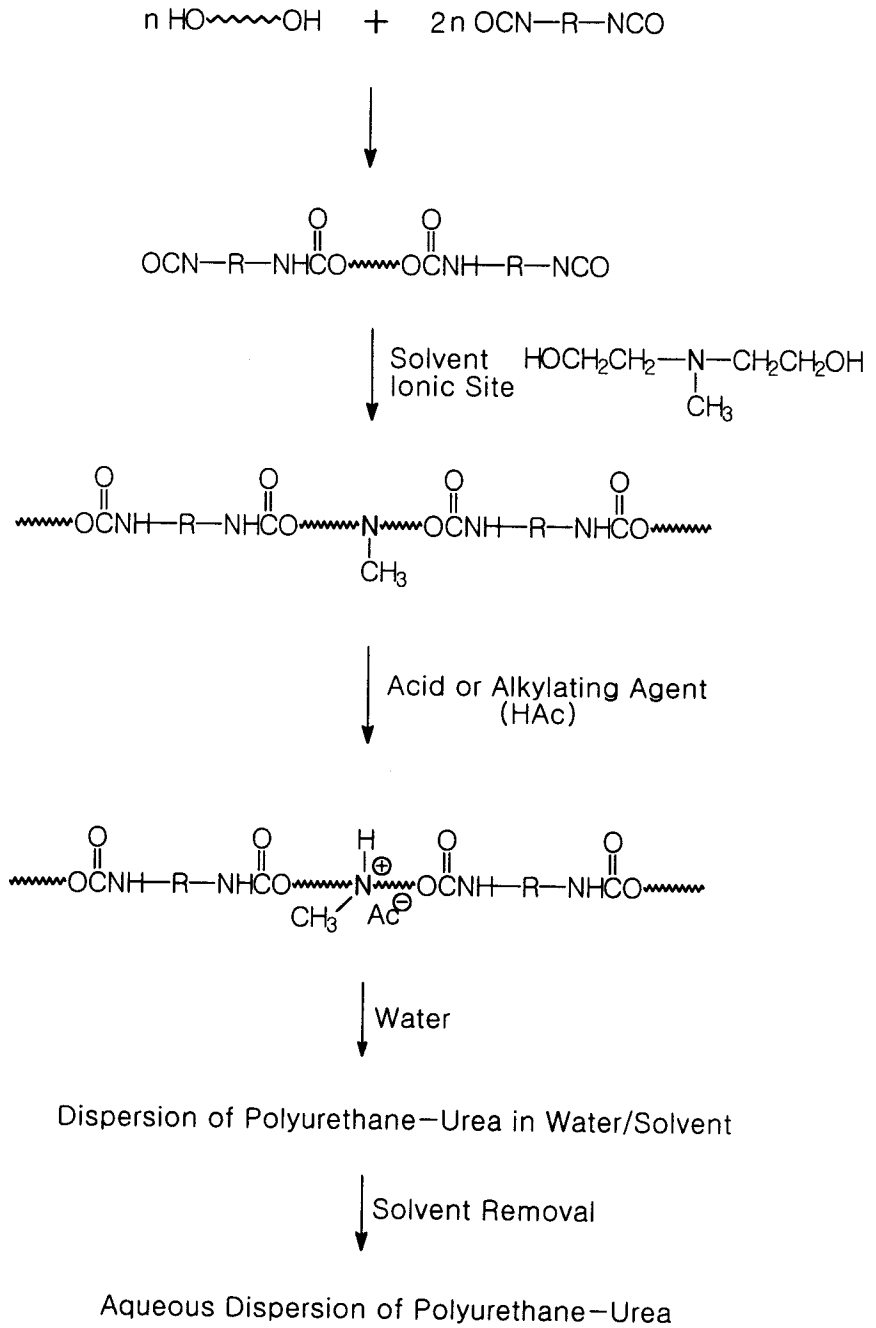
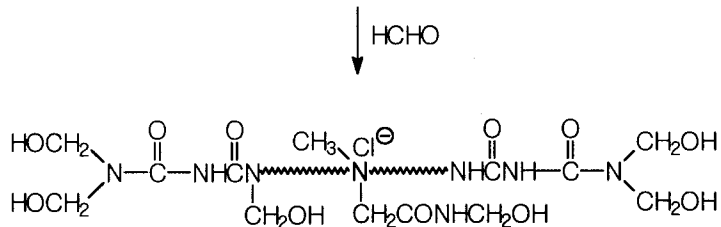
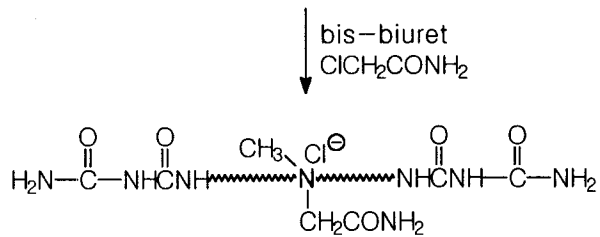
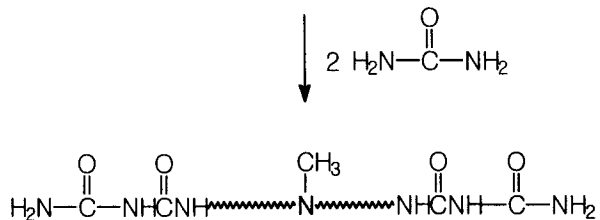
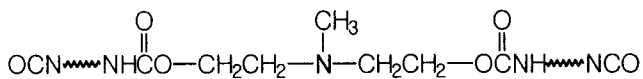
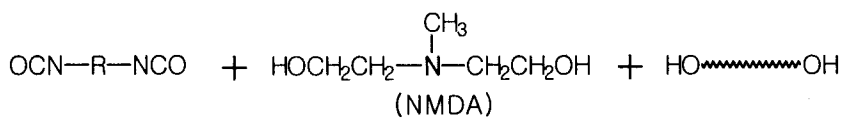


그림 4. Acetone Process



Polycondensation

Crosslinked Polymer

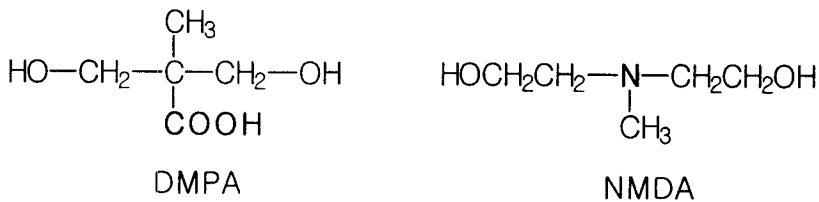
그림 5. Preparation of Cationic Polyurethane Ionomer
by Melt Dispersion Process

이 emulsion의 pH를 낮추어 주면 말단 methyl기 사이에 축합반응이 일어나 고분자의 emulsion을 얻게된다. 이 방법은 acetone법과 비교할 때 분자량 수천 정도의 oligomer를 분산시키기 때문에 acetone과 같은 유기용제 없이도 분산이 가능하며 분자량 증가는 분산된 후 methyl기의 축합반응에 의해서 이루어지므로 유기용제의 회수공정이 필요하지 않게 된다. 그러나 methyl기가 축합되기 위해서는 낮은 pH(pH=4)가 필요하므로 carboxyl기를 ionomer로 하는 음이온성 분산체에는 사용하기 곤란하다.

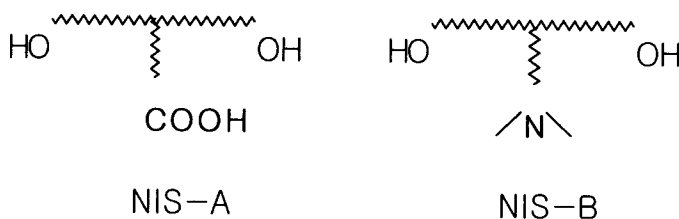
3. 양이온성 수분산 폴리우레탄 수지의 제조기술 동향

3-1. 새로운 ionomer의 이용

수분산성 폴리우레탄에서 ionomer는 자기유화를 위한 친수성기로서 뿐만 아니라 사슬 연장제로서 작용하여 hard block이 되기 때문에 분산체의 점도, 안정성, 입자크기와 물성 조절의 범위가 비교적 제한적이다. 예를 들면 ionomer content가 증가하면 분산성은 우수하고 입자크기는 작아지고 점도도 낮아지나 물성이 hard하고 brittle해진다. 따라서 ionomer의 사용량을 최소화하면서 적절한 점도, 입자크기 및 분산안정성을 유지시키는 것이 바람직하다. 현재 가장 많이 사용되는 ionomer는 DMPA(음이온)와 NMDA(양이온)이다.



이들의 ionomer는 고분자 사슬상 또는 사슬에 근접되게 위치하고 있어 구형의 분산입자를 형성하는데 전기적 반발 및 이온기의 입체적 배치에 불리하다는 이론이 제기되고 있다. 이와는 달리 고분자 side chain에 이온기가 있는 수분산 폴리우레탄을 합성하기 위하여 다음 구조의 ionomer를 합성하여 연구한 결과가 최근에 알려지고 있다.



여기서 중심 탄소와 OH간의 거리는 탄소수 6개 내외이고 COOH와의 거리는 탄소수 7개 내외로서 DMPA보다 urethane bond와 chain으로부터 멀리 위치하므로 친수기의 입체적 conformation이 DMPA의 친수기보다 자유도가 클 것이다. 그림 6. 및 표 3.에 대표적인 DMPA형 음이온 수분산 폴리우레탄 system과 비교결과를 나타내었다. 이 결과에서 보면 동일한 COOH content에서 NIS-A를 사용한 경우가 인장강도나 신장율등 기본 물성은 유사하나 점도 및 입자크기가 낮은 값을 나타냈으며 낮은 100% modulus값을 나타내는 등 흥미로운 결과를 보여주고 있다.

표 3. 음이온 ionomer의 구조에 따른 특성

Items Ionic Site	Particle Size (nm)	Viscosity (cps/25℃)	100% Modulus (Kgf/cm ²)	Tensile Strength (Kgf/cm ²)	Elongation (%)
DMPA	250	100	54	270	560
NIS-A	125	50	32	250	650

※ PTMG-2000, H₁₂-MDI, COOH content : 2.0%, Solid content : 30%

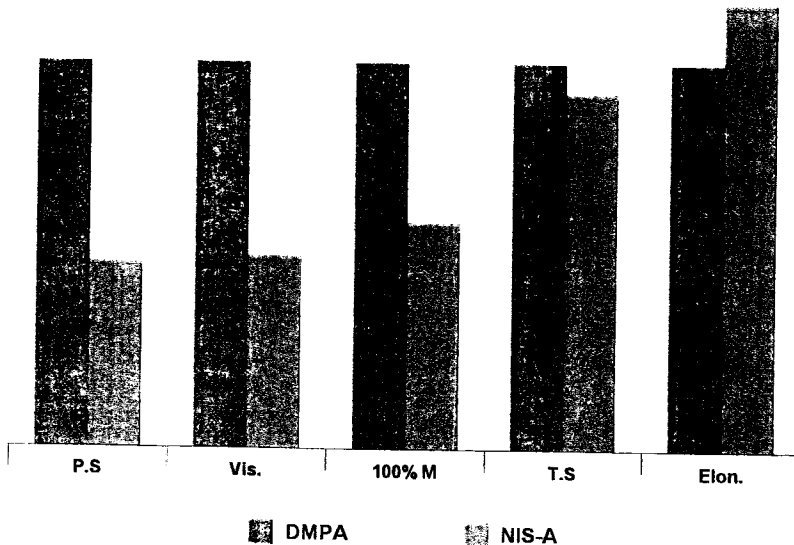


그림 6. DMPA와 NIS-A type의 폴리우레탄 물성비교

이 결과를 토대로 양이온의 경우 ionomer로 NIS-B를 사용하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

표 4. 양이온 ionomer의 구조에 따른 특성

Items Ionic Site	Particle Size (nm)	Viscosity (cps/25℃)	100% Modulus (Kgf/cm ²)	Tensile strength (Kgf/cm ²)	Elongation (%)
MDEA	170	35	15	70	780
NIS	5.7	20	25	270	550

※ PTMG-2000, H₁₂-MDI, Ionic Site 10wt%, 중화제 : Acetic acid, Solid content : 30%

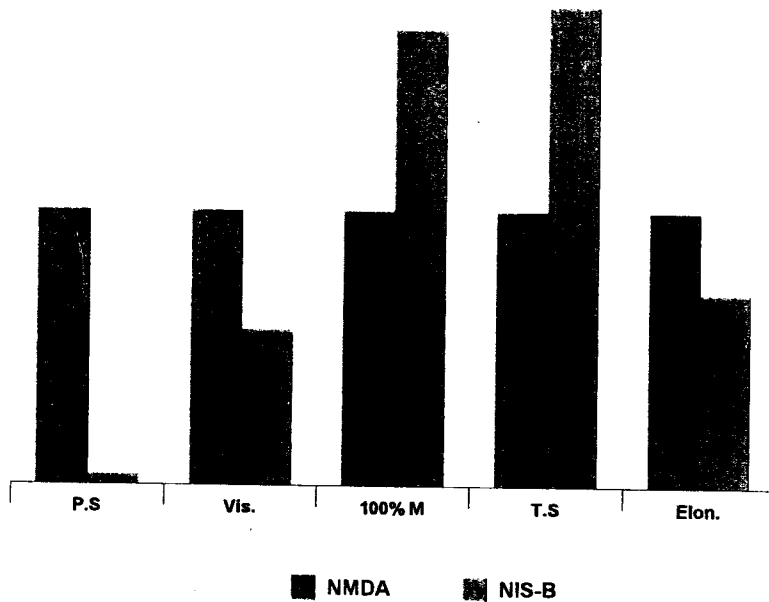


그림 7. NMDA와 NIS-B type의 폴리우레탄 물성비교

NIS-B는 구조면에서 NIS-A와 유사하며 3차 amine기가 chain에서 떨어져 있으므로 음이온 수분산의 경우와 유사한 결과를 얻을 수 있었다. 분산체의 입자크기가 현저히 작고 점도 또한 NMDA 경우보다 낮으나 인장강도등 물성이 현저히 우수한 결과를 얻었다.

3-2. U.V 경화기술의 이용

수분산성 폴리우레탄은 분자량을 상승시키는데 한계가 있으므로 가공공정에서 가교화를 유도하기 위하여 이액형화하거나 blocking 또는 열 및 UV경화 방법을 이용할 수 있다.

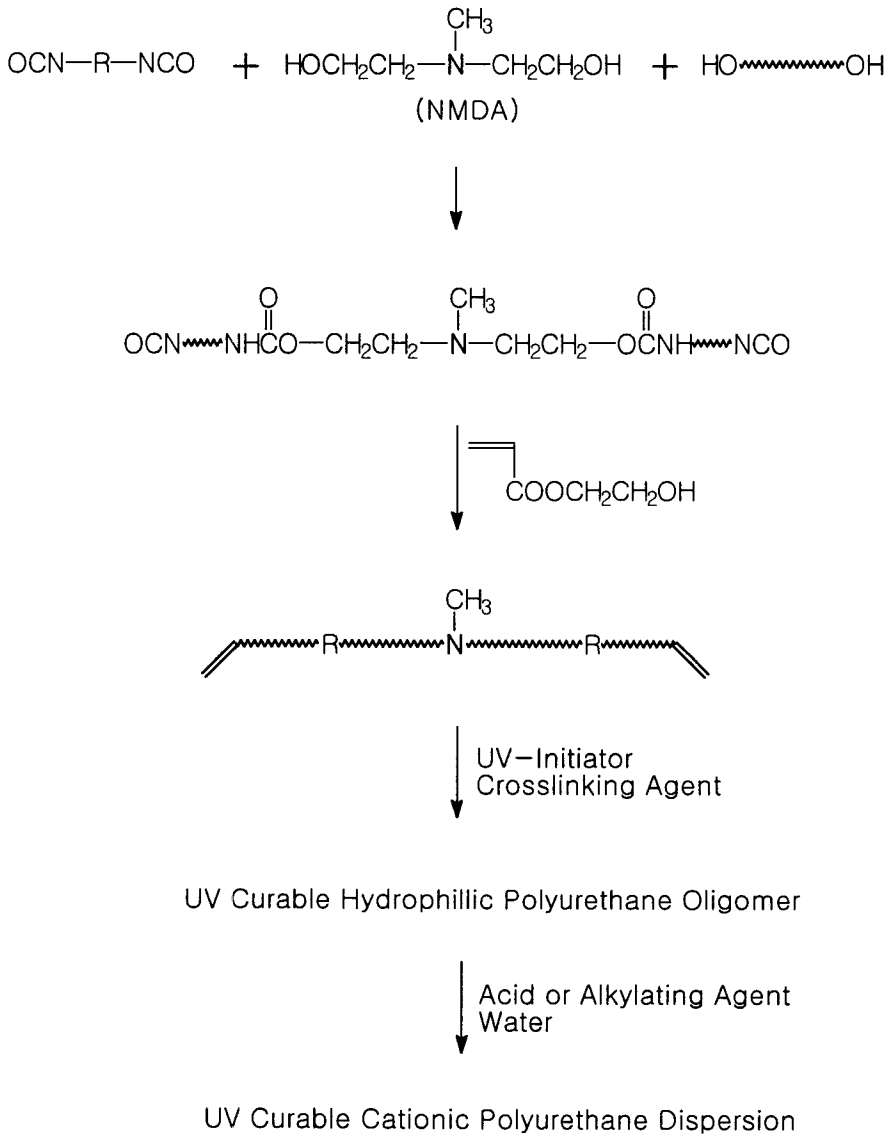


그림 8. Synthesis U.V Curable Cationic Polyurethane Dispersion

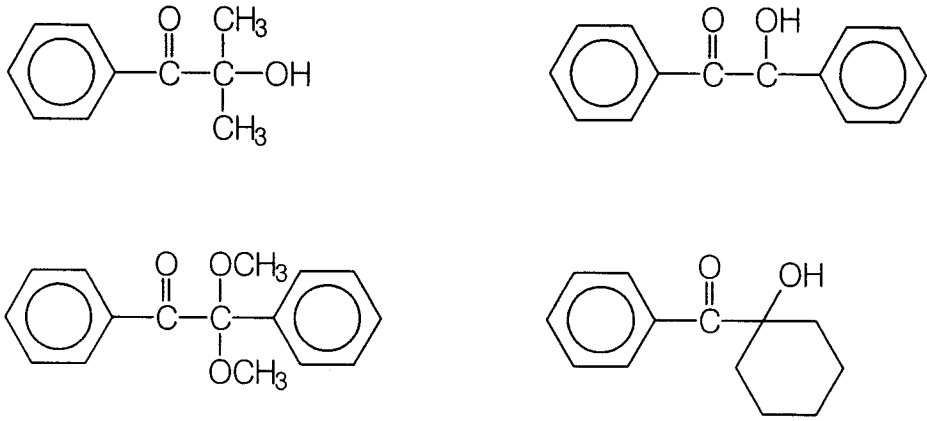


그림 9. U.V-Initiator

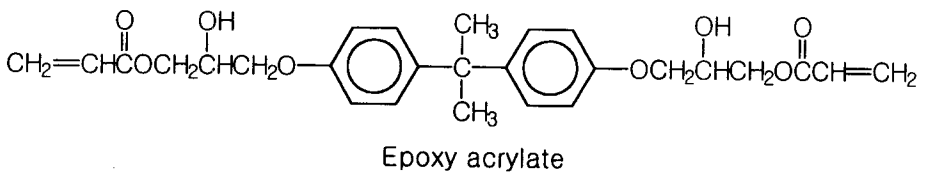
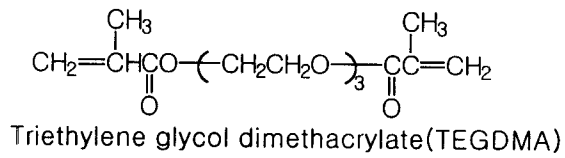
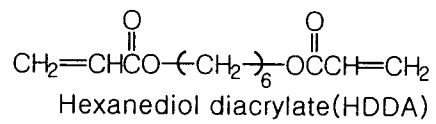
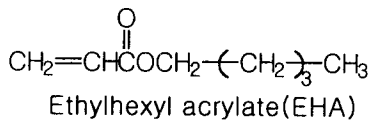


그림 10. U.V Crosslinking Agent

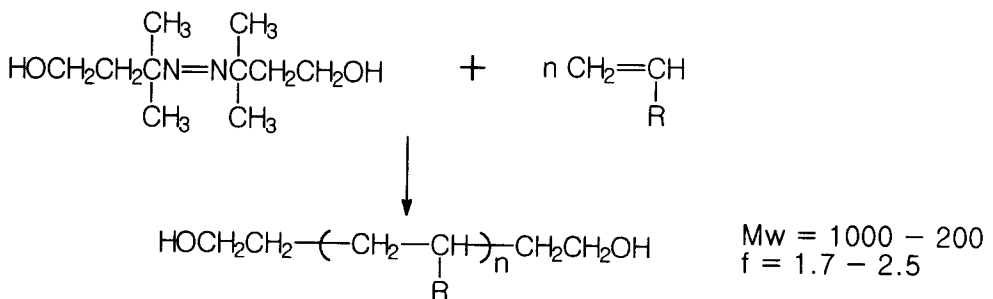
이 제조방법은 주된 친수기를 갖는 isocyanate prepolymer를 합성한 후 HEMA등 hydroxyl기를 갖는 acryl monomer를 양 말단에 도입한다. 사용되는 isocyanate, polyol 및 ionomer는 다른 수분산체와 유사하다. 위의 oligomer에 UV 개시제 및 UV경화용 가교제를 적당량 첨가한 다음에 수분산시킨다. 수분산체의 도막을 형성시킨 후 건조시킨 다음 자외선을 조사시키면 oligomer 말단의 불포화기가 반응하여 분자량 증가 및 가교 반응이 일어난다. 경화필름의 물성은 일반적으로 강인성 및 유연성이 우수하며, aliphatic system은 탄성, 유연성 및 내충격성이 우수한 것으로 알려졌으며 PVC등 유연한 바탕면에 coating 될 경우 접착성, 내마모성 및 내용제성이 우수하다. Polyester형은 acryl 에 멀전과 혼합 사용될 수 있으며 wood wetting, high filling 및 투명성이 향상된다고 알려져 있다. 기존 acryl계 UV경화용 수지에 비해 경제성면에서는 유리하나 건조시설등의 추가시설 및 가공기술이 뒷받침되어야 하는 문제점이 있다.

4. 수분산 폴리우레탄의 개질기술

4-1. Hydroxyl terminated vinyl polyol

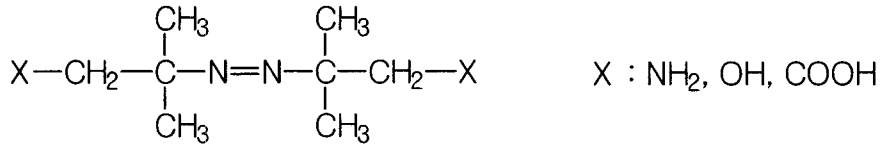
Vinyl 변성 폴리우레탄은 blend IPN(Interpenetrating Network) graft법 및 -OH기 함유 acryl polymer와의 반응법등이 있을 수 있다. Hydroxyl기 함유 acryl polymer는 용제형이며 hydroxyl 기의 위치 및 양이 불규칙적이다.

α, ω -hydroxyl terminated vinyl oligomer에 대한 연구가 활발한데 이는 polyurethane에서 기존의 polyol 대신 사용함으로써 원하는 특성의 부여가 가능한 block copolymer의 제조가 가능하여 폴리우레탄이 내황변성, 내가수분해성, 내slip성 및 광택성이 향상된다고 알려져 있다. 또한, 중합조건에 따라 고분자 상용화제로도 검토되고 있다. 이 vinyl polyol 은 hydroxyl 기를 갖는 개시제로 합성되며 합성된 vinyl polyol의 분자량은 1,000~2,000이며 functionality는 1.7~2.5인 경우가 일반적이다.

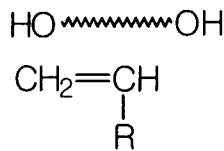
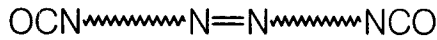


4-2. 기능성 개시제

수성폴리우레탄을 acryl 변성시킬 때 수용성, 기능성 개시제를 사용하면 graft 및 IPN 이 가능할 것이며 수용성이므로 acryl emulsion 중합의 응용에 가능할 것이다.



실제 반응 예는 다음과 같다.



PU-Acryl Blockcopolymer

⌘ 5. Formulation for Preparation of U.V Curable U.A Emulsion

U.V-curing emulsion(40% solid)	85.1	p.b.w.
Wax dispersion	4.3	
Demi-water	4.3	
Levelling agent	0.5	
Anti-foam agent	0.9	
Flatting agent	0.9	
Photoinitiator	0.1	
Thermal initiator	0.1	
Crosslinking agent	2.8	
<hr/>		
Total	100.0	

참 고 문 헌

1. Sudipta Mohanty and Krishnamurti, Synthesis and Characterization of Aqueous Cationic Polyurethanes and Their Use as Adhesives, *J. Applied Sci.*, 62, 1993 (1996)
2. 김 성 철, 폴리우레탄 연구 (7) & (8), 폴리우레탄 세계 1995
3. B. K. Kim. Emulsion Characteristics and Tensile Properties of Polyurethane Cationomers, *J. the Kor. Fib. Sci.*, 30(10), 766(1993)
4. J. C. Lee and B. K. Kim. Basic Structure-Property Behaviour of Polyurethane Cationomers, *J. Polymer. Sci. PartA*, 32, 1983(1994)
5. Michelle Moss, Water-Based UV-Curable Coatings, *Coatings World*, 4(2), 33(1999).
6. H. S. Chio, S. T. Nos and K. B. Choi. Effects of Anionic Center on Properties of Polyurethane Anionomer Dispersion. *J. Ind & Eng. Chem.*, 5(1), 52(1999).
7. K.B. Choi and H. S. Kim., HEPCE CHEM Research, Report. 98- II.
8. K.B. Choi and T. J. Kim., HEPCE CHEM Research, Report. 98-IV.
9. K.B. Choi and H. S. Kim., HEPCE CHEM Research, Report. 99- II.