

할로겐 변성 폴리우레탄 에멀전의 제조 및 특성연구

이영규 · 조선영 · 박홍수 · 우종표

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2001년 7월 27일 접수 ; 2001년 8월 20일 채택)

Preparation and Characterization of Polyurethane Emulsion Modified with Halogen Compound

Young-Kyu Lee · Sun-Young Cho · Hong-Soo Park · Jong-Pyo Wu

*Dept. of Chemical Engineering, Myongji University
Yongin 449-728, Korea*

(Received July 27, 2001 ; Accepted August 20, 2001)

Abstract : Aqueous urethane dispersion resin begins to assume commercial importance due to increasing environmental awareness of VOC in coating industry. Moreover there have been strong industrial needs for the development of reactive-type polyurethane flame retardant coatings. In this study, chlorinated polyester polyols were synthesized by two step polycondensation reaction using mono chloroacetic acid, adipic acid, trimethylol propane, and 1,4-butanediol. In the next step polyurethane dispersion was prepared using these chlorinated polyester polyols and isophorone diisocyanate with dimethylol propionic acid(DMPA) and trimethylamine. The structure of chlorinated polyol was characterized by GPC, FT-IR and NMR. Particle size and its distribution were examined in terms of various dispersion parameters including molecular weight and composition of polyol, amount of DMPA, and NCO/OH ratio, etc. The effect of chlorinated polyols on flammability was also evaluated.

Keywords : *aqueous polyurethane dispersion, reactive-type polyurethane flame retardant, halogen.*

1. 서론

폴리우레탄은 경질 폼, 연질 폼, 필름, 연질과 경질의 엘라스토머와 섬유 등과 같은 매우 다양한 물리적 성질들의 상품을 가능하게 하고 있다. 이러한 폴리우레탄 산업은 국내에서도 의류, 신발, 가방, 완구, 소파, 침대 등의 생활용품 소

재산업 중심으로 발전하였으며 현재는 자동차, 전자, 토목, 조선 등 중화학 공업 소재로도 사용되면서 시장이 지속적으로 성장하고 있다. 최근 각국의 폴리우레탄 용도개발은 우수한 기계적 성질과 비교적 좋은 생체적합성 때문에 혈액과 접촉하는 많은 의료용 재료로도 많이 응용되고 있다.

한편 폴리우레탄 도료는 1960년경부터 상업적으로 응용되기 시작하였다. 폴리우레탄 도료는 내구성, 내약품성, 내수성, 건조성, 도막성이 양호하여 점진적으로 그 사용범위가 확대되고 있다. 그러나 최근에는 유기 용매에 대한 사용이 제한됨으로써 독성이 없고 환경 친화적이며 작업 안정성이 우수한 물을 이용한 수분산 폴리우레탄의 제조 및 그 응용에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[1,2]. 초기의 수분산 폴리우레탄들은 안정성이 떨어지고 도막의 형성속도가 늦으며, 분산상과 피착체의 표면에서의 균일한 접착성을 나타내기 위해서는 외부 계면활성제와 같은 첨가제가 요구되나, 이러한 첨가제들은 내수성과 도막의 물성을 저하시키는 요인이 되어 왔다. 그러나 이러한 단점은 폴리머 주쇄에 직접 안정한 음이온, 양이온 또는 비이온성기들을 도입함으로써 극복되었다. 특히 현재 수분산 폴리우레탄의 경우 대부분 주쇄내에 음이온성기인 카르복실산을 도입함으로써 안정한 분산체를 얻을 수 있다. 또한 수분산 폴리우레탄은 폴리올의 종류, 이소시아네이트, 가교제의 종류뿐만 아니라 NCO/OH의 몰비, DMPA의 함량 등에 따라 물성을 다양하게 조절함으로써 접착제, 코팅제, 합성피혁, 프린트 잉크 및 여러 산업분야에 응용되고 있다[3-7].

현재 수분산 폴리우레탄의 제조 및 그 응용에 대한 연구가 활발히 진행 중이며 산업계의 수요가 증가함에 따라 수분산 폴리우레탄에 대한 많은 연구가 요구되고 있다. 이러한 수분산 폴리우레탄의 제조는 현재 크게 두 단계로 나뉘어진다. 첫 단계는 폴리올과 이소시아네이트를 합성하여 이소시아네이트를 양 말단에 가지는 폴리머를 합성하는 것이다. 폴리우레탄은 친유성의 폴리머로 물에 안정하게 분산시킬 수 없어 폴리머 주쇄 내에 음이온성기인 카르복실산을 도입함으로써 안정한 분산체를 얻을 수 있다. 두 번째 단계는 분산공정과 사슬연장반응을 통해 수분산 폴리우레탄을 제조하는 것이다[8,9].

한편 건축내장재 등으로의 사용이 증가함에 따라 난연성을 갖는 폴리우레탄에 대한 요구가 증가되고 있는 추세이다. 난연도료는 화재시 불꽃이 번지는 시간을 지연시키는 도료로서 이러한 난연도료의 합성방법으로는 수지에 난연제를 블렌드시켜 만드는 것이 일반적이다[8]. 그러나 물리적으로 블렌드된 난연도료는 오랜 시간이 경과되면 난연제가 도막의 위로 브루밍되어 난

연성 저하 및 물성이 떨어지게 된다. 이러한 단점을 보완하고자 물리적으로 블렌드시키는 것이 아니라 주쇄사슬에 난연성을 띠는 관능기를 화학적으로 결합시킨 반응형 난연도료에 대한 인식이 높아지고 있다[9,10]. 지금까지 개발된 난연도료는 유기용제를 기반으로 하여 합성하기 때문에 VOC규제등에 따른 환경적 문제를 해결해야 된다. 이러한 점은 수분산 시스템을 이용하면 난연성을 띠면서 환경 친화적인 폴리우레탄을 합성할 수 있을 것으로 기대된다.

난연성을 지닌 관능기로는 염소, 브롬 등의 할로겐 화합물이 대표적인데, 본 연구에서는 염소를 이용하여 할로겐화 폴리에스테르 폴리올을 제조하고 이때 할로겐 함량 및 합성조건을 변화시켜 최적 조건을 결정하고, 이를 이용하여 수분산 난연 폴리우레탄에 밀전을 제조하였다. 수분산 난연 폴리우레탄의 제조시 친수성기 함량, NCO/OH의 몰비 등이 콜로이드의 특성에 미치는 영향을 조사하였고, 아울러 이의 난연특성을 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 시약

본 실험에서 염소함유 변성 폴리에스테르 폴리올을 합성하기 위하여 사용한 시약으로 1,4-butanediol(1,4-BD), adipic acid(AA), trimethylolpropane(TMP), monochloroacetic acid (MCA)를 사용하였고, 촉매로는 dibutyltin dilaurate(DBT)를 사용하였다. 또한 isocyanate로는 isophrone diisocyanate (IPDI)를 사용하였으며, 친수성기를 도입하기 위해 dimethylol propionic acid(DMPA)를 사용하였다. 중화제는 triethylamine (TEA)을 사용하였고, 사슬연장제로 tetraethylenetriamine (TETA)을 사용하였다. 사용한 시약은 일급시약으로 정제 없이 사용하였다.

2.2. 할로겐함유 변성 폴리에스테르 폴리올의 합성

1ℓ의 4구 플라스크에 톨루엔, MCA, TMP와 촉매로 DBT를 넣은 후, 질소 분위기 하에서 상온에서 가열교반하여 반응시켰다. 다음 5~10 ℃/hr의 속도로 승온하여 에스테르 반응을 촉진시켰는데, 110 ℃에서 탈수가 시작되어 155℃까

지 탈수 진행되었으며, 반응을 지속시킨 후 반응을 종결시켰으며 반응의 종말점은 이론적 탈수량과 실제 탈수량과의 대비로 결정하였다. 반응생성물은 10배량의 크실렌에 침전시켜 미반응 물질을 제거한 다음 감압건조하여 연한 갈색의 투명한 MCA/TMP 중간체를 얻었다. 합성된 중간체와 AA, 1,4-BD를 넣은 후 앞선 방법으로 합성하여 염소함유 변성 폴리에스테르 폴리올을 얻었다. 이때 1,4-BD과 AA의 양을 바꾸어 가며 OH/COOH 몰비를 1.1, 1.3, 1.5까지 변화시켜 실험하였다. 자세한 반응조건은 Table 1에 나타내었다.

2.3. 수분산 난연 폴리우레탄의 제조

1ℓ의 4구 플라스크에 합성된 염소함유 변성 폴리에스테르 폴리올, IPDI와 시슬연장제인 1,4-BD 및 친수성을 도입을 위해 DMPA를 넣은 후 60 ℃에서 교반하여 폴리우레탄 prepolymer를 합성하였다. 여기에 TEA을 넣어 중화한 후 강력 교반하여 물에 분산시켰다. 제조된 선형 수분산 폴리우레탄에 TETA을 넣어 가교시켜 염소함유 수분산 난연 폴리우레탄을 얻었다. 이때 DMPA의 양을 변화시켜 친수성기의 양을 변화시켰으며, NCO/OH의 몰비를 변화시켜 실험하였다. 수분산 난연 폴리우레탄 에멀전을 제조하기 위한 상세한 처방은 Table 2에 요약하였다.

Table 1. Recipe for Preparation of Chlorine Modified Polyester Polyol

	Unit	Blank	MCAO-1	MCAO-2	MCAO-3
AA	g	265.2	368.7	309.5	265.2
1,4BD	g	225	225.0	225.0	225.0
MCA/TMP adduct	g	-	59.4	53.5	49.0
Toluene	g	20	20	20	20
Temp.	℃	120~165	120~165	120~165	120~165
Time	hr	23	24	27	23
Dehydration Yield	%	92%	80%	79%	93%

MCA/TMP adduct : MCA=226.8g, TMP=321.6g, Toluene =20g

Blank : OH/COOH mole ratio = 1.5 : 1

MCAO-1 : OH/COOH mole ratio = 1.1 : 1 (MCA/TMP adduct 10 wt.%)

MCAO-2 : OH/COOH mole ratio = 1.3 : 1 (MCA/TMP adduct 10 wt.%)

MCAO-3 : OH/COOH mole ratio = 1.5 : 1 (MCA/TMP adduct 10 wt.%)

Table 2. Recipe for Preparation of Polyol Type Waterborne Polyurethane

	Unit	PMCAPU-1	PMCAPU-2	PMCAPU-3	PMCAPU-4	PMCAPU-5
MCAO-3	g	59.84	59.84	59.84	59.84	59.84
IPDI	g	43.96	51.35	60.24	49.01	73.36
1,4BD	g	3.09	3.09	3.09	3.09	3.09
DBT	g	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
DMPA	g	6.25	8.9	12.0	10.89	13.32
DMF	g	10	15	20	20	20
TEA	g	4.71	6.71	9.0	8.20	10.01
TETA	g	1.4	1.5	1.6	1.5	1.7
DDI	g	280	306	340	310	378

PMCAPU-1 : 6 wt.% DMPA content ; NCO/OH mole ratio (1.75:1)

PMCAPU-2 : 8 wt.% DMPA content ; NCO/OH mole ratio (1.75:1)

PMCAPU-3 : 10 wt.% DMPA content ; NCO/OH mole ratio (1.75:1)

PMCAPU-4 : NCO/OH mole ratio (1.5:1) ; 10 wt.% DMPA content

PMCAPU-5 : NCO/OH mole ratio (2.0:1) ; 10 wt.% DMPA content

2.4. 특성조사

중합체의 합성 및 구조분석을 위해 ¹H-NMR(Jeol JNM-LA300)과 적외선 분광법(FT-IR, Perkin-Elmer 2000)을 사용하였다. 적외선 분광분석을 위해서 폴리올은 KBr disk에 도포하여 측정하였고 수분산 난연 폴리우레탄 라텍스는 50 °C에서 24시간동안 감압건조하여 필름으로 제조하여 측정하였다. 분자량 측정은 GPC(Waters Model 600E)를 사용하여 측정하였다. 열적 안정성을 분석하기 위해 Thermogravimetric Analysis(TGA, TA model 2010)을 사용하였다. TGA는 질소분위기 하에서 승온속도를 10 °C/min으로 하여 20 °C부터 600 °C까지 측정하였다. 수분산 폴리우레탄 입자의 크기 및 분포는 광산란 장치(Ni-comp)를 이용하여 측정하였다. 난연성 시험은 ASTM D3801 시험법에 의거하여 연소시간과 연소길이의 향으로 조사하였다.

Scheme 1의 중간체 구조의 합성을 확인할 수 있었다.

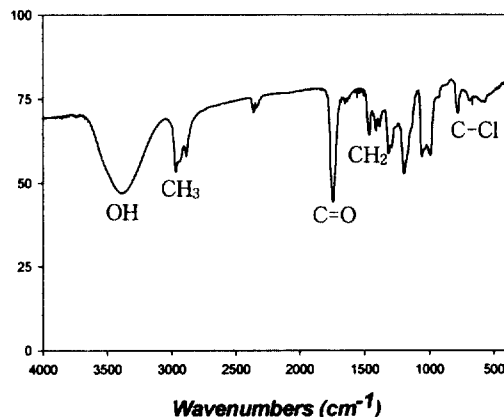


Fig. 1. FT-IR spectra of MCA/TMP adduct.

3. 결과 및 고찰

3.1. 할로겐함유 변성 폴리에스테르 폴리올의 합성

본 연구에서는 1염기산인 MCA를 사용하고, 1,4-BD와 AA를 축중합시켜 양말단에 OH기를 갖는 폴리디올을 합성하였다. 이러한 합성 방법은 본 연구팀의 이전의 실험에서 시도한 방법[11,12]으로 실험시 내용물의 점도 조절과 탈수량 축진을 위하여 톨루엔을 사용하였다. 또한 반응을 촉진시키기 위하여 촉매를 사용하였다. 폴리올 합성 후에 감압하여 톨루엔을 제거하였다. 중간체 합성시 반응온도는 상온에서부터 155 °C까지 올렸는데 이 온도이상에서는 반응물이 검어 지면서 분해되기 시작하였다. 따라서 가급적 천천히 승온시켜 열분해되는 것을 방지하였다. 이렇게 제조된 중간체의 구조는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 FT-IR을 이용하여 확인한 결과 3400 cm⁻¹에서 OH기의 흡수가 나타났고, 3000 cm⁻¹에서 CH₃ 신축진동과 1500 cm⁻¹에서 -CH₂- 변각진동과 1800 cm⁻¹에서 C=O 신축진동으로 에스테르기도 확인되었으며, 800 cm⁻¹에서 Cl기의 흡수대가 나타났다. 또한 Fig. 2의 ¹H-NMR 분석결과 3.5 ppm의 C-CH₂-O, 7.0 ppm의 -CH=CH-, 4.3 ppm의 C-CH₂-OCO, 0.9 ppm의 CH₃-C 등 화학적 이동 특성을 통해

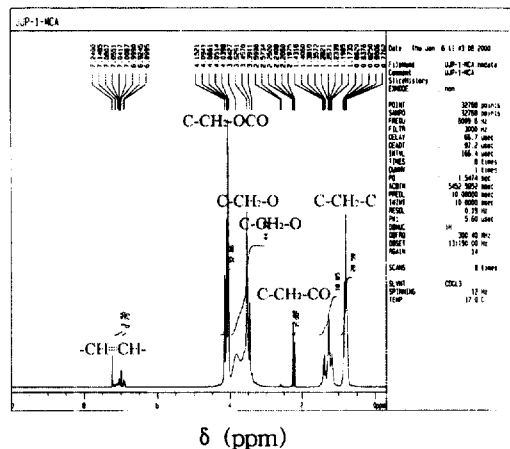
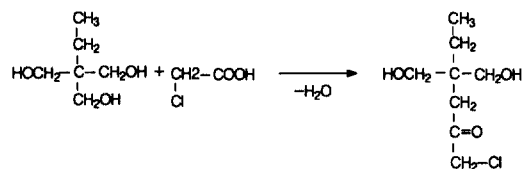


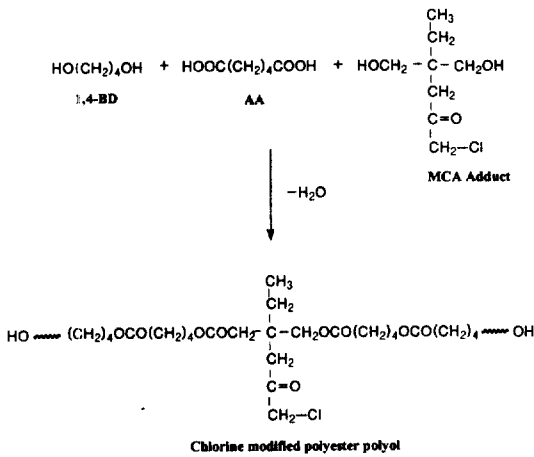
Fig. 2. NMR spectra of MCA/TMP adduct.



Scheme 1. Reaction scheme of MCA/TMP adduct.

제조된 중간체를 가지고 염소함유 변성 폴리에스테르 폴리올을 합성하였는데(Scheme 2),

OH/COOH의 몰비를 1.1:1, 1.3:1 및 1.5:1로 바꾸어가며 합성하였다. Fig. 3은 GPC 분석결과로 OH/COOH의 몰비가 증가하면 분자량은 낮아졌고, 다분산도 값도 낮아졌다. 합성된 염소 함유 변성 폴리에스테르 폴리올의 구조는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 FT-IR로 확인한 결과 3400 cm^{-1} 에서 OH기의 흡수가 나타났고, 3000 cm^{-1} 에서 CH_3 신축진동과 1500 cm^{-1} 에서 $-\text{CH}_2-$ 변각진동과 1800 cm^{-1} 에서 C=O 신축진동으로 에스테르기도 확인되었으며, 800 cm^{-1} 에서 Cl기의 흡수대가 나타났다.



Scheme 2. Reaction scheme of chlorine modified polyester polyol.

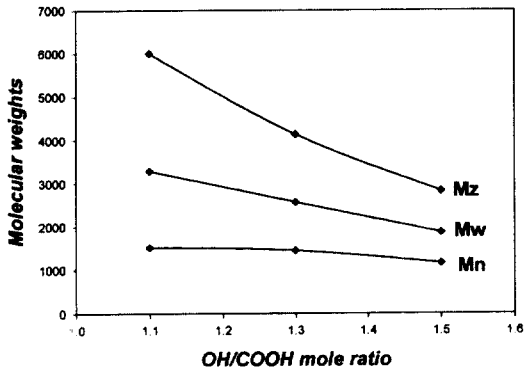


Fig. 3. Effect of OH/COOH mole ratio on the molecular weights of chlorine modified polyester polyols.

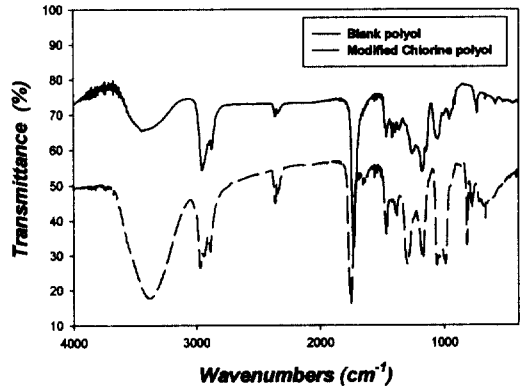
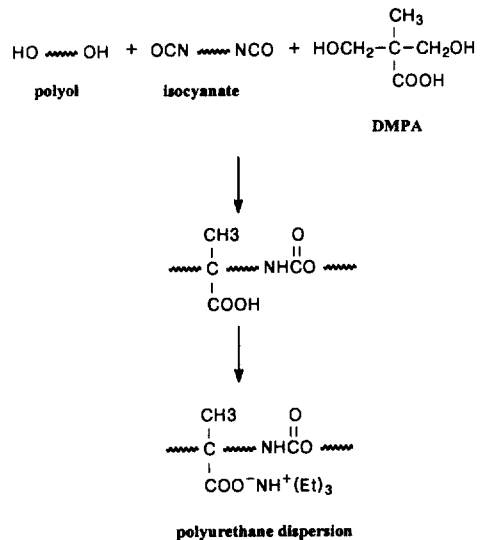


Fig. 4. FT-IR spectra of chlorinated polyol and blank polyol.

3.2. 수분산 난연 폴리우레탄 제조

앞서 합성된 폴리올을 이용해 수분산 난연 폴리우레탄을 합성하였고 구조확인을 한 결과 구조 내에 염소기를 함유하고 있음을 확인할 수 있었다. 수분산 난연 폴리우레탄 에멀전을 형성시키는 반응기구는 Scheme 3에 표시하였다. 여기서 COO^- 기가 에멀전의 분산 및 안정성을 띠게 하는 역할을 한다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 음이온기를 함유하여 입자의 분산 및 분산 안정성을 유도하는 DMPA의 함량이 증가함에 따라 입자의 크기가 60~45 nm까지 감소하였고 입자의 크기는 비교적 균일하였다.



Scheme 3. Reaction scheme of waterborne polyurethane dispersion.

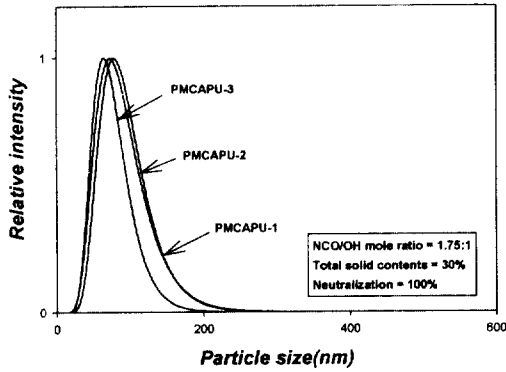


Fig. 5. Effect of DMPA contents on the particle sizes and distribution.

또한 DMPA의 함량을 많이 증가하면 폴리우레탄 내에 hard segment의 증가로 필름이 단단해지고, 친수성기가 너무 많아 내수성이 현저히 저하된다. 이러한 DMPA의 함량은 폴리올 및 isocyanate의 종류나 실험 방법에 따라 다르므로 각각의 시스템에 맞춰야 하는데, 본 실험의 적절한 DMPA의 함량은 실험 결과 6 wt.% 임을 확인하였다. 또한 중화정도는 100% 일 때가 가장 안정한 입자를 형성하였다.

3.3. 수분산 난연 폴리우레탄의 열안정성

염소함유 수분산 난연 폴리우레탄의 열 안정성을 평가하기 위해 열 중량분석을 하였다. Fig. 6의 분석 결과 400 °C 전후로 거의 열분해되었는데 염소가 함유된 수분산 난연 폴리우레탄의 경우 염소가 함유되지 않은 수분산 폴리우레탄보다 열적으로 안정된 것을 관찰할 수 있었다.

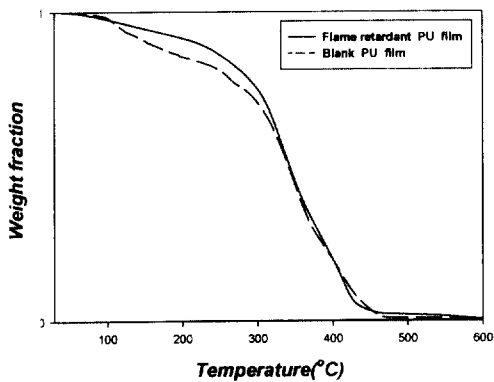
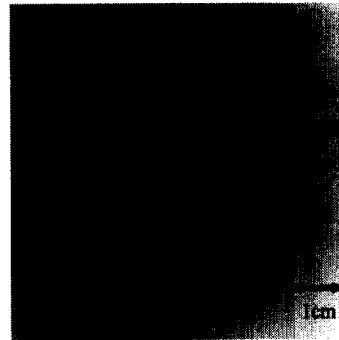
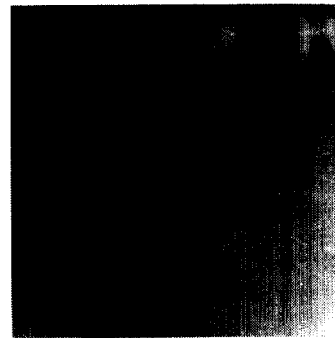


Fig. 6. TGA thermogram of flame retardant PU film and blank PU film.

또한 난연시험은 ASTM D3801방법에 의해 실험하였다. 시편(10x50x1mm)은 수분산 난연 폴리우레탄 라텍스를 몰더에 일정량을 부은 후 상온에서 건조시켜 제조하였다. 난연 성분에 따른 시험 결과는 Fig. 7과 Fig. 8에서 보는 바와 같이 염소를 함유한 수분산 폴리우레탄의 경우는 뛰어난 난연성을 지니고 있음을 관찰할 수 있었다.



(A) Blank PU coatings.



(B) Flame retardant PU coatings.

Fig. 7. Burning test results of PU films.

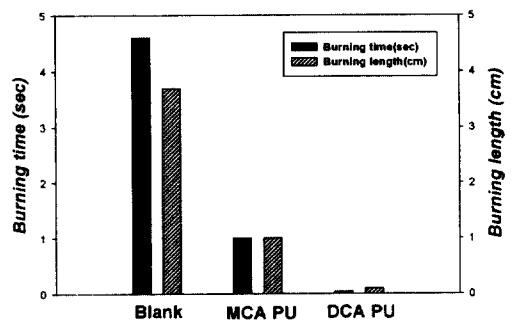


Fig. 8. Effect of chlorine on the burning time and burning length obtained from flame retardancy test.

4. 결 론

수분산 폴리우레탄에 난연성을 부여하기 위해 할로겐 원소인 염소를 함유한 변성 폴리올을 합성하고 이 변성 폴리올을 이용하여 난연 수분산 폴리우레탄을 제조하였다. 여기에 입자의 크기에 관여하는 DMPA의 함량에 따른 영향을 살펴보았으며 수분산 난연 폴리우레탄의 난연성을 검토하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1. 염소함유 변성 폴리에스테르 폴리올을 TMP, 1,4-BD, AA, MCA를 이용하고 2단계 축중합을 이용하여 제조하였다. 중간체와 염소함유 변성 폴리에스테르 폴리올 제조시 무촉매시 보다 촉매를 사용한 것이 이론적 탈수량에 근접하였다. 또한 반응온도는 165 ℃를 넘지 않아야 하며 165 ℃가 넘을 경우 열분해가 일어남을 확인할 수 있었다.
2. 친수성기의 함량을 변화시켰을 때 수분산 폴리우레탄의 입자크기를 45~60 nm까지의 변화시킬 수 있었다. 입자의 안정성을 나타내는 친수성의 함량은 DMPA의 양으로 조절하였고, 가장 적절한 함량은 염소함유 수분산 난연폴리우레탄의 경우는 6 wt%로 판단되었다.
3. 수분산 난연 폴리우레탄은 비난연성 수분산 폴리우레탄에 비해 약 60 %의 난연성 향상을 보임을 관찰 할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 2000년도 명지대학교 교내연구비의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. W. J. Blank, *Prog. Org. Coatings*, **20**, 30 (1992).
2. H. E. Myer, *J. Prot. Coat Linings*, **8**, 52, (1991).
3. Y. M. Lee, J. C. Lee, and B. K. Kim, *Polym*, **35**, 1095 (1994).
4. B. K. Kim and J. C. Lee, *J. Polym. Sci.*, **34**, 1095 (1996).
5. C. H. Yang, Y. J. Li, and T. C. Wen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1614 (1997).
6. F. M. B. Coutinho and M. C. Delpech, *Polym. Testing*, **15**, 103 (1996).
7. B. K. Kim and Y. M. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1809 (1994).
8. B. V. Birnbrich, *Prog. Org. Coat.*, **29**, 31 (1996).
9. C. Park, J. Wu, and H. Park, *J. Coat. Tech.*, **69**(875), 41 (1997).
10. H. Park, S. Kwon, K. Seom, W. Im, J. Wu, and S. Kim, *J. Coat. Tech.* **71**(899), 59 (1999).
11. H. S. Park, J. H. Keun, and K. S. Lee, *J. Polym. Sci., Part A*, **34**, 1455 (1996).
12. H. S. Park, J. H. Keun, K. S. Yeom, D. W. Kang, and W. B. Im, *Polymer(Korea)*, **19**, 891 (1995).