Polymer(Korea), Vol. 34, No. 6, pp 507-510, 2010

이산화탄소를 이용하여 제조된 폴리카보네이트 디올의 수분산 폴리우레탄에 응용

임재우 · 오형진* · 김영조 · 정광은*** · 임진형† · 고영수*,†**

공주대학교 천안공과대학 신소재공학부, *공주대학교 천안공과대학 화학공학부,
**충북대학교 화학과, ***한국화학연구원 석유대체연구센터

(2010년 5월 3일 접수, 2010년 6월 10일 수정, 2010년 6월 15일 채택)

Application of Polycarbonate Diol Prepared with Carbon Dioxide in the Field of Waterborne Polyurethane

Jae-Woo Lim, Hyoung-Jin Oh*, Youngjo Kim,
Kwang-Eun Jeong***, Jin-Heong Yim†, and Young Soo Ko*,†**

Divsion of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Budeadong 275, Cheonan, Chungnam 314-701, Korea
**Department of Chemical Engineering, Kongju National University, Budeadong 275, Cheonan, Chungnam 314-701, Korea*
***Department of Chemistry, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea*
****Petroleum Displacement Technology Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, 100, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea*

(Received May 3, 2010; Revised June 10, 2010; Accepted June 15, 2010)

초록: 이산화탄소와 에폭사이드를 크롬계 전이 금속촉매를 이용하여 교대 공중합하여 poly(cyclohexane carbonate) diol(PCCD)을 분자량 별로 제조하였다. 이산화탄소를 기반으로 한 폴리카보네이트(PCCD)의 응용분야 탐색을 위하여 수분산 폴리우레탄(PUD) 제조를 위한 전구체로 적용하여 보았다. 상업화되어 사용중인 폴리카보네이트 디올과 신규 PCCD로 제조한 PUD의 내스크래치 특성과 열적 특성을 비교 분석하였다. PCCD를 사용하여 제조된 PUD 필름의 내스크래치성과 열분해온도는 PCD를 사용한 경우보다 떨어지지만, 유리전이온도는 증가하는 것을 알 수 있었다. 이것은 PCCD의 강직한 사이클로 헥산 구조에 기인한 것으로 생각된다.

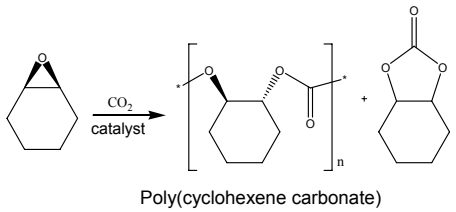
Abstract: Poly(cyclohexane carbonate) diol was synthesized by the alternating copolymerization of cyclohexene oxide and CO_2 over Cr based transition metal catalysts. The prepared PCCD was applied as a precursor for the preparation of waterborne polyurethane (PUD) in order to investigate an application field of carbon dioxide-based polycarbonate. The scratch resistance and thermal properties of PUDs, which was prepared with two kinds of polymeric diols (PCD and PCCD) were investigated. The scratch resistance and thermal decomposition temperature of PUD film prepared with PCCD is worse than those prepared with PCD, poly(hexamethylene carbonate) glycol. While, glass transition temperature of PUD film prepared with PCCD was higher than that prepared with PCD. It might be due to the rigid cyclohexane structure in the PCCD.

Keywords: polyurethane, poly(hexamethylene carbonate) glycol, poly(caprolactone) glycol, carbon dioxide.

서 론

이산화탄소는 기후변화에 영향을 주며 지구온난화에 책임이 있는 온실가스로 여겨지고 있으며, 이산화탄소의 방출을 막는 것이 최우선시 되고 있다. 이산화탄소 감축을 위한 다른 방안으로는 가장 싸고 풍부한 탄소원료의 근원인 이산화탄소를 이용하여 실용 재료를 제조하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.[1] 이산화탄소의 자원화 기술로서 최근 촉매를 이용해 이산화탄소와 에폭사이드계 화합물을 공중합하여 폴리카보네이트를 합성하는 화학적 전환 연구가 국내외에서 주목 받고 있다.[2] 온실가스를 자원으로 활용한다는 것으로도 충분히 매력적인 이 연구는 기존의 폴리카보네이트를 생산하는 방법에 비해 비교적 낮은 가격으로 단량체를 구해 폴리카보네이트를 얻을 수 있기에 학문과 산업 양 측면에서 살펴보아도 실용 가능성이 높은 분야이다. 1969년 Inoue는 $ZnEt_2$-H_2O 촉매를 이용하여 처음으로 프

†To whom correspondence should be addressed.
E-mails: jhyim@kongju.ac.kr, ysko@kongju.ac.kr



Scheme 1. Alternating copolymerization of cyclohexene oxide (CHO).

로필렌 옥사이드와 이산화탄소의 공중합에 성공하였으나 활성이 매우 낮았다.[3] Inoue의 연구 발표 결과 후 좀 더 수율이 우수한 폴리카보네이트를 합성할 수 있는 촉매를 개발하려는 연구가 진행되었으며, 최근에는 중합용 단량체를 프로필렌 옥사이드에서 사이클로헥센 옥사이드 등과 같이 다른 지방성 고리형 화합물 단량체에 대한 공중합 연구도 확대되고 있다.[4,5] 일반적인 사이클로헥센 옥사이드와 이산화탄소 공중합은 Scheme 1과 같이 표현된다. 일반적으로 메탈 알콕사이드에 이산화탄소가 들어가고 메탈 카보네이트에 에폭사이드가 들어가는 상황이 연속적으로 일어나면서 반응이 일어난다. 여기에서, 메탈 알콕사이드나 메탈 카복실레이트 종은 촉매의 중간 생성물로 추정된다.[4]

한편, 폴리우레탄(PU)의 합성은 디이소시아네이트와 폴리올 그리고 사슬연장제의 반응으로 이루어지며 사용되는 원료에 따라서 우수한 기계적 및 물리적 성질, 내화학성, 생체 적합성 등의 매우 넓은 범위의 특성을 발현할 수 있다. 그 용도 또한 섬유, 피혁, 플라스틱, 목재, 금속 재료의 코팅제나 도료, 접착제, 방수제 등의 많은 영역에 폭넓게 사용되고 있다. 최근 환경에 대한 세계적인 관심이 증대되면서 사람의 건강과 환경에 대한 부정적인 영향을 주는 유기용제 사용에 규제를 받기 시작했다. 이에 대한 방안으로 유기용제 사용에 따른 단점을 보완하고 환경을 오염시키지 않는 물을 사용한 환경 친화적인 수성 PU 수지(PUD)에 대한 연구가 진행되고 있다.[6-8]

PU는 soft segment(SS)와 hard segment(HS)로 이루어진 segmented block copolymer라고도 불리며, soft-hard segment를 구성하는 단량체의 종류 및 비율을 조절하여 매우 다양한 구조와 특성을 나타낼 수 있는 것으로 알려져 있다. HS는 저분자량의 디올과 사슬연장제가 디이소시아네이트와의 반응으로 생성되어 PU의 기계적 특성을 발현한다. SS는 1000~3000 가량의 분자량을 갖는 폴리에스터 디올 또는 폴리에테르 디올로부터 구성되며, PU의 저온특성과 유리전이온도(T_g)에 많은 영향을 주는 것으로 보고되고 있다.[9-12] PU 제조 시 SS로 작용하는 폴리올 중에서 카보네이트형 폴리올인 poly(hexamethylene carbonate) glycol(PCD)은 내약품성, 내수성, 내열성 및 강도 측면에서 우수한 물성을 발현하나, 가격이 고가라는 점과 결정성이 높아서 연질감을 부여하는 데는 한계가 있는 것으로 알려져 있다.[13]

본 연구에서는 이산화탄소의 효과적인 감축 및 재활용을 위한 일환으로 이산화탄소와 에폭사이드를 이용하여 poly(cyclohexane carbonate) diol(PCCD)을 분자량 별로 제조하였고, 이를 수분산 폴리우레탄(PUD)의 전구체(폴리올)로 응용하여 PUD를 합성하였다. 또한, 현재 널리 사용되고 있는 카보네이트형 폴리올인 PCD를 사용하여 PUD를 제조하였고, 각 필름 특성을 비교 분석하였다.

실 험

시약. 중합에 사용된 단량체인 cyclohexene oxide(Aldrich)는 calcium hydride와 함께 24시간 질소 분위기에서 교반 후 증류하여 질소 분위기 아래 보관하였다. 이산화탄소(99.999%)는 molecular sieve 5A/12X(Aldich)의 충진 컬럼에 통과시켜 수분을 제거하여 사용하였다.

PUD 제조 시 사용된 폴리올로는 Asahi Kasei Corporation사의 poly(hexamethylene carbonate) glycol(PCD, M_w=2000)을 정제 없이 사용하였다. 디이소시아네이트로 BASF사의 4,4-dicyclohexyl methane diisocyanate(H_{12}MDI)를, 이온기 도입을 위해 Pestorp사의 dimethylol propionic acid(DMPA)를, DMPA를 녹이기 위한 용제로 Samchun Pure Chemical사의 *N*-methyl-2-pyrollidone (NMP)를 사용하였다. 중화제와 사슬연장제로 각각 Junsei Chemical사의 triethyl amine(TEA), Otsuka Chemical사의 adipic dihydrazide (ADH)를 사용하였다. 사용된 주요시약의 화학 구조를 Table 1에 표시하였다.

PCCD의 제조. 모든 실험은 질소 분위기 하에서 진행되었다. 중합 전 고압반응기를 상온에서 30분 동안 진공으로 청소하고 질소 치환 3회 후 중합을 실시하였다. B. Li 등이[14] 보고한 방법으로 제조된 (salen) $Cr^{III}Cl$ 촉매와 ionic liquid를 질소분위기의 반응기에 넣고 정제된 사이클로헥센 옥사이드를 혼합하여 10분간 교반시켰다.

이 용액을 주사기를 이용하여 고압반응기에 투입하고 상온에서 이산화탄소를 일정 압력하에서 주입하고 반응기 온도를 일정 온도로 올려 반응을 시작하였다. PCCD의 분자량은 ionic liquid와 촉매의 몰비를 이용하여 조절하였다. Ionic liquid/촉매의 몰비는 1.0, 4.0, 8.0으로 조절하였으며 몰비가 증가할수록 분자량이 증가하였다. 중합 종료 후 얻어진 중합물을 메틸렌 클로라이드에 녹인 후 메탄올에 침천시켜 여과 후 진공 오븐에서 24시간 동안 건조하였다. 건조된 고분자의 무게를 측정하여 수율을 계산하고 분석을 실시하였다.

PUD의 제조. 칭량된 폴리올, 음이온 관능기, 디이소시아네이트를 반응시키고 중화 후 NCO 말단의 프리폴리머를 제조하였다. 탈이온수(DIW)에 분산시켜 사슬연장시키는 프리폴리머 분산 공정법으로 PUD를 제조하였다.[15] 교반기, 온도센서, 가열시스템을 장치한 100 mL 4구 플라스크에 폴리올, DMPA, NMP을 칭량하여 반응기에 투입한 후 90 ℃까지 승온시켜 1시간 동안 용융 혼합하였다. 70 ℃까지 냉각시킨 후 H_{12}MDI를 투입한 후 1시간 동안 교반시키고, 85 ℃로 승온시켜 3.5시간 동안 반응을 진행시킨다. 55 ℃로 냉각시켜 계산

Table 1. Chemical Structure of Materials

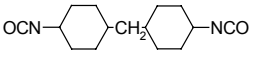
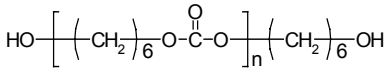
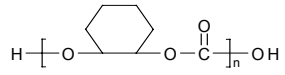
Material	Structure
H_{12}MDI	
PCD	
PCCD	

Table 2. Reaction Conditions and Characterizations of the Products

Sample No.	Content(mol%)				Scratch resistance(N)	Particle size(nm)
	Polyol	H12MDI	DMPA	ADH		
PUD-1 (PCD, M_w2000)	11.89	50.00	23.82	14.29	1.5	72
PUD-2 (PCCD, M_w5300)	6.16	50.00	29.55	14.29	0.5	651
PUD-3 (PCCD, M_w8300)	4.28	50.00	31.43	14.29	0.5	1762
PUD-4 (PCCD, M_w37600)	1.08	50.00	34.64	14.29	1.0	5686

된 양의 TEA을 투입하고 0.5시간 동안 중화반응을 진행하여 폴리우레탄 프리폴리머를 제조한다. 40 ℃로 냉각시킨 후 DIW을 칭량하여 반응기에 투입하면서 400 rpm의 속도로 1시간 동안 강하게 분산시킨다. 계산된 양의 ADH를 DIW에 희석시켜 반응기에 투입하여 반응을 진행한 후 최종 사슬연장된 PUD를 합성하였다. 고형분 함량은 10 wt%로 하였으며 구체적인 몰비는 Table 2에 나타내었다.

측정 및 분석. 본 연구에서 합성된 PUD의 구조 분석은 FTIR Spectrometer(PERKIN ELMER, SPECTRUM 1000)를 이용하였고, 입도분석은 laser particle analyzer(Photal, PAR-Ⅲ)를 사용하였다. 시차주사열량계(DSC, TA instrument, Q20)를 사용하여 −90 ℃까지 급냉시킨 후 −90 ℃에서 150 ℃까지 10 ℃/min으로 질소 분위기하에서 T_g를 측정하였으며, TGA(TA instrument, SDTQ600)를 이용하여 질소분위기 하에 상온에서 600 ℃까지 10 ℃/min으로 열분해온도를 측정하였다. 도막의 성질을 측정하기 위하여 PUD를 인조가죽에 바(bar) 코팅하여 drying oven을 사용하여 100 ℃에 약 5분 건조 후 내스크래치성(elcometer, 3092 sclerometer Hardness Tester)을 측정하였다.

결과 및 토론

PUD의 구조 분석. 합성된 PUD의 구조를 FTIR을 사용하여 정성 분석한 결과를 Figure 1에 나타내었다. 제조된 모든 PUD는 3340 cm^{-1} 부근에서 NH(△) 피크와 1740 cm^{-1} 부근의 C=O(○) 피크 및 1260 cm^{-1} 부근에서 C-O(◇) 피크를 확인함으로써 우레탄기가 형성됨을 알 수 있었으며, 2265 cm^{-1} 부근에서 NCO(□)기의 소멸을 확인함으로써 반응의 종결을 확인하였다.

유화입경과 필름특성. PUD1~4까지의 입도변화를 Figure 2에 나타내었다. PUD 합성에 사용된 폴리올의 분자량이 증가할수록 유화입경의 크기가 급속도로 증가하는 것을 관찰할 수 있는데, 이것은 폴리올의 분자량이 커짐에 따라 생성되는 PUD의 고분자사슬의 길이가 커져 작은 수분산 입자를 형성함에 있어 불리하게 작용한 결과로 사료된다. Table 2에서 측정된 각 PUD 필름특성을 비교해보면, 상용화된 PCD를 사용하여 제조한 PUD(PUD-1)의 내스크래치 특성은 1.5 N인 것에 반해 이산화탄소를 사용하여 제조된 PCCD를 사용한 PU는 그에 미치지 못한 경향을 보인다. 이것은 PCCD에 cyclohexane 구조를 갖고 있어 강직한 특성은 증대될 수 있지만, 사슬의 유연성을 저하시켜 나타난 현상이라고 생각된다. 또한, 생성된 PUD

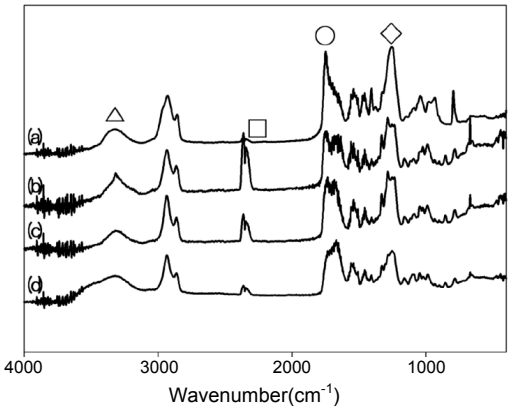


Figure 1. FTIR spectra of waterborne polyurethane: (a) PUD-1; (b) PUD-2; (c) PUD-3; (d) PUD-4.

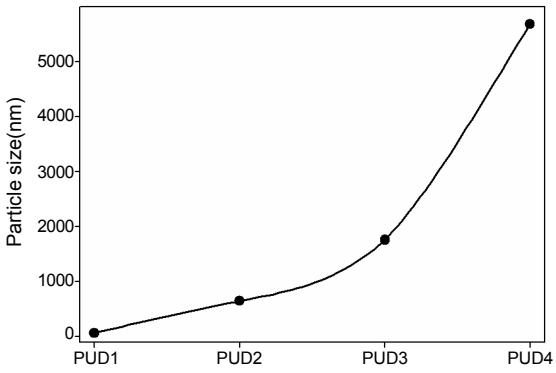


Figure 2. Particle size of prepared PUD.

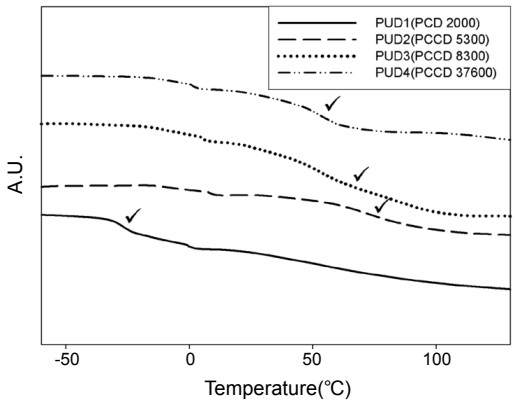


Figure 3. DSC curves of waterborne polyurethane.

의 입자크기도 PCD를 폴리올로 사용한 것에 비해서 PCCD를 폴리올로 사용하여 제조한 것이 큰 것도 내스크래치 특성에 불리하게 작용했다고 판단된다.

열적 특성. Figures 3과 4는 각각 DSC와 TGA의 결과를 나타낸 것이며 정량적인 값을 Table 4에 나타내었다. PCD를 사용한 것에 비하여 PCCD를 사용한 것이 T_g가 상당히 상승한 것을 볼 수 있다(Figure 3). 이것은 cyclohexane 구조의 강직성에 의한 것으로 판단되며, PCCD의 분자량이 증가할수록 T_g는 감소하는 것을 알 수

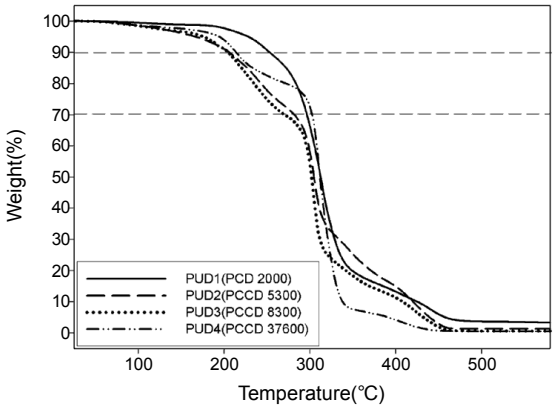


Figure 4. TGA curves of the waterborne polyurethane.

Table 3. The Summary of Thermo Properties of Various Waterborne Polyurethane

Sample No.	T_g (℃)	Temperature at 10% weight loss(℃)	Temperature at 30% weight loss(℃)
PUD−1	−26.73	252.83	302.46
PUD−2	71.62	205.77	270.63
PUD−3	63.83	204.57	281.70
PUD−4	53.32	213.78	296.53

있는데 이 부분은 분자량이 증가함에 따라 bulky한 cyclohexane 구조를 더 많이 갖게 되고 PU 사슬간의 수소결합과 같은 2차 결합을 방해하여 감소하는 것으로 생각된다.

Figure 4는 TGA 분석 결과를 나타낸 것이며, 질량이 10%, 30%가 감소하였을 때의 온도를 Table 3에 나타내었다. PCD를 사용한 PU의 열분해 온도가 PCCD를 사용한 것보다 높았다. 이는 PCCD의 cyclohexane 구조가 전술한 바와 같이 PUD 사슬간의 2차 결합을 결정을 형성하는데 있어 불리하게 작용함으로 인하여 열분해 온도는 감소하는 것으로 생각된다.

결 론

이산화탄소의 효과적인 감축 및 재활용을 위한 일환으로 이산화탄소와 에폭사이드를 이용하여 poly(cyclohexane carbonate) diol (PCCD)을 분자량 별로 제조하였다. 제조된 PCCD의 활용 분야를 탐색하기 위해서 수분산 폴리우레탄(PUD) 제조를 위한 폴리올로 적용하여 보았다. 상업화되어 널리 사용되는 PCD를 사용한 PUD보다 내스크래치성과 열분해온도는 감소하지만 T_g는 증가하는 것을 알 수 있었으며 이것은 PCCD의 cyclohexane 구조에 기인한 것으로 생각된다. PCCD의 분자량이 증가할수록 제조된 PUD T_g는 감소하였다. 이것은 PCCD의 cyclohexane 구조에 의해 PU사슬간의 2차 결합을 방해하여 T_g는 감소를 가져왔다고 생각된다. 본 연구로부터 이산화탄소를 기반으로 하는 폴리카보네이트는 폴리우레탄 제조를 위한 전구체로 활용될 수 있는 가능성을 확인할 수 있었다.

감사의 글: 이 논문은 2008년도 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었음 (KRF−2008−314−D00079).

참 고 문 헌

1. Y. Hwang, M. Ree, and H. Kim, *Catal. Today*, **115**, 288 (2006).
2. C. Koning, J. Wildeson, R. Parton, B. Plum, P. Steeman, and D. J. Darensbourg, *Polymer*, **42**, 3995 (2001).
3. S. Inoue, H. Koinuma, and T. Tsuruta, *Makromol. Chem.*, **130**, 210 (1969).
4. G. W. Coates and D. R. Moore, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 6618 (2004).
5. H. Sugimoto and S. Inoue, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 5561 (2004).
6. K.−L. Noble, *Prog. Org. Coat.*, **32**, 131 (1997).
7. D. E. Fiori, *Prog. Org. Coat.*, **32**, 65 (1997).
8. Z. W. Wicks, Jr., D. A. Wicks, and J. W. Rosthauser, *Prog. Org. Coat.*, **44**, 161 (2002)
9. B. K. Kim and J. C. Lee, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **34**, 1095 (1996).
10. G. Jimenez, S. Asai, A. Shishido, and M. Sumita, *Eur. Polym. J.*, **36**, 2039 (2000).
11. L.−H. Bao, Y.−J. Lan, and S.−F. Zhang, *J. Polym. Res.*, **13**, 507 (2006).
12. M. Melchiors, M. Sonntag, C. Kobusch, and E. Jurgens, *Prog. Org. Coat.*, **40**, 99 (2000).
13. C. H. Cho, H. D. Seo, B. H. Min, H. K. Cho, S. T. Noh, H. G. Choi. Y. H. Cho, and J. H. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 825 (2002).
14. B. Li, G.−P. Wu, W.−M. Ren, Y.−M. Wang, D.−Y. Rao, and X.−B. Lu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **46**, 6102 (2008).
15. D. Dieterich, W. Keberle, and H. Witt, *Angew. Chem.*, **82**, 53 (1970).