

## 용융분산법에 의해 제조된 양이온성 폴리우레탄 에멀전의 물성에 관한 연구

박동원 · 이영근 · 김성철

한국과학기술원 화학공학과

(1982년 2월 4일 접수)

## A Study on the Properties of Cationic Polyurethane Emulsion made by the Melt-Dispersion Method

Dong Won Park, Young Keun Lee and Sung Chul Kim

*Dept of Chemical Engineering, Korea Advanced  
Institute Science of & Technology, Seoul 131, Korea*

(Received February 4, 1982)

**요약 :** N<sup>+</sup> 이온기를 포함하는 폴리우레탄 프리폴리머의 bis-biuret 말단기를 메틸올화하고 이를 축합반응시켜 수성 양이온성 폴리우레탄 에멀전을 제조하였다.

N-methyldiethanolamine의 중량비로 표시한 이온기의 농도와 포름알데히드에 대한 요소의 몰비로 표시한 메틸올기의 농도가 에멀전의 입자크기와 필름의 기계적 성질에 미치는 영향을 관찰하였다. 입자크기는 이온의 농도와 메틸올화도의 증가에 따라서 0.52 $\mu$ m에서 0.1 $\mu$ m로 감소하였으며, 인장강도와 신장율 또한 이온농도와 메틸올화도에 의해 영향을 받는 것으로 관찰되었다.

폴리우레탄 사슬내에 포함되는 에테르기의 함량이 가수분해에 대한 저항성과 기계적 성질에 미치는 영향 또한 검토하였다.

**Abstract :** Aqueous cationic polyurethane emulsion was prepared by the condensation of methylol groups which were formed by methylolation of bis-biuret end-group of polyurethane prepolymer containing N<sup>+</sup> ionic group with formaldehyde. The effect of concentration of ionic groups (represented by the weight percentage of N-methyldiethanolamine) and the concentration of methylol group (represented by the formaldehyde to urea molar ratio) on the particle size of the emulsion and on the mechanical properties of the film were evaluated. The particle size ranging from 0.1 $\mu$ m to 0.5 $\mu$ m was found to decrease with the increase in the ion content or degree of methylolation. The ultimate tensile strength and elongation at break were found to be influenced by the ion concentration and degree of methylolation. The effect of polyether structural groups in the polyurethane backbone on hydrolytic stability and mechanical properties was also studied.



## 2. 실험

### 2-1. 시 약

사용된 시약은 Table I에 열거하였으며 이중 poly(butylene adipate) glycol(PBAG)과 PTMEG는 80°C에서 1~2mmHg 감압하에 3시간 탈수후 사용하였고 이외의 약품은 그대로 사용하였다.

### 2-2. 폴리우레탄 에멀전의 합성

#### 2-2-1. 폴리우레탄 프리폴리머

HDI 3당량을 역류 콘덴서, 교반기, 온도제와 질소 인입구를 붙인 4구 플라스크에 넣고 질소 분위기하에서 80°C에서 2시간 동안 2당량의 글리콜 성분(NMDA와 PBAG 혹은 NMDA와 PBAG + PTMEG 혼합물)을 조금씩 떨어뜨리면서 반응시켜 NCO%가 이론치의 95%에 이를 때까지 진행한다. 이때 NCO%는 di-*n*-butylamine 적정방법으로 측정하였다<sup>12</sup>.

#### 2-2-2. Bis-biuret 말단기의 프리폴리머

2-2-1에서 얻은 프리폴리머를 135°C까지 가열한 후 1당량의 요소를 투입하여 135°C에서 30분간 반응시켜 말단의 NCO를 biuret기로 치환시킨다.

### 2-2-3. 메틸올화

bis-biuret 말단기의 프리폴리머에 NMDA의  $\frac{1}{2}$ 당량에 해당하는 chloroacetamide를 가하여 130°C에서 30분간 quaternization 반응을 진행하고 나머지 3차 질소는 NMDA  $\frac{1}{2}$ 당량에 해당하는 초산으로 5분간 이온화 시킨다. 이후에 15~22ml의 포름알데히드(35%)를 투입하여 90°C에서 30분간 반응시키면 용융상태의 메틸올화된 생성물이 얻어진다.

### 2-2-4. 폴리우레탄 에멀전

전의 생성물에 90°C에서 20분간 100~150ml의 물을 조금씩 투입하면 상전환이 일어나면서 분산이 일어난다<sup>11</sup>.

액성을 pH 4로 낮추어 2시간 동안 반응시키면 고형분 20% 정도의 우유빛인 폴리우레탄 에멀전이 얻어진다.

## 2-3. 물성의 측정 방법

### 2-3-1. 평균 입자 크기

전자현미경(HITACHI HU-125c)를 사용하여 배율 5,000~10,000의 전자현미경 사진으로<sup>13</sup>부터 50개의 입자 직경을 재어 산술평균으로 구하

Table I. Materials

| Material                               | Specification | Supplier                           |
|----------------------------------------|---------------|------------------------------------|
| poly(buthylene adiapte) glycol         | OH# : 108.6   | Fine Chem. Co.                     |
| <u>PBAG</u>                            | M.W. : 1033   |                                    |
| poly(tetramethylene ether) glycol      | OH# : 107.0   | Dupont de Nemours                  |
| <u>PTMEG</u>                           | M.W. : 1056   | &Co.                               |
| Hexamethylene diisocyanate, <u>HDI</u> | EP Grade      | Tokyo Kasei, Jpn                   |
| N-methyldiethanolamine, <u>NMDA</u>    | EP Grade      | Tokyo Kasei, Jpn                   |
| Urea                                   | EP Grade      | Kanto Chem. Co. Inc.               |
| Chloroacetamide                        | EP Grade      | Tokyo Kasei, Jpn                   |
| Acetic acid                            | EP Grade      | WAKO Pure Chemical Industrial, Jpn |
| Formaldehyde                           | EP Grade      | Junsei Chemical Co.                |
|                                        | (35%)         | Ltd., Jpn                          |
| Tartaric acid                          | EP Grade      | Kanto Chem. Co. Inc.               |

였다.

### 2-3-2. 가교도

적당한 공동을 갖는 mold에 에멀전을 부어 50°C에서 하루동안 건조시킨 후 100°C에서 1시간 완전 건조하여 가로 및 세로 1.5cm, 두께 1.5mm의 시료를 얻었다. 이를 상온에서 24시간 THF에 넣어 팽윤시켜 다음식에 의해 팽윤도를 계산하여 가교도를 간접적으로 표시하였다.

$$\text{팽윤도} = \frac{\text{팽윤된 시료의 무게}}{\text{시료의 무게}}$$

### 2-3-3. 인장 실험

유리판 위에 에멀전을 부어 캐스팅한 후 상온에서 12시간 건조한 다음 100°C에서 1시간 후 처리하여 얻은 필름으로 두께 0.1~0.3mm의 dumbbell형의 시편을 제조하였다<sup>14</sup>. 인장시험기(Model 1127)를 사용하여 crosshead speed 50mm/min으로 인장실험을 행하여 기계적 성질을 측정하였다.

### 2-3-4. 가수분해에 대한 저항성

2-3-3의 시편과 동일한 시편을 humidity chamber에 넣어 70°C에서 95% 상대습도하에 노출시켜 24, 48시간 후 각각 5개 이상의 시편을 꺼내어 공기중에 24시간 방치한 다음 인장실험을 행하여 강도와 신장율의 변화를 측정하여 이를 가수분해에 대한 저항성으로 나타내었다.

### 2-3-5. 결정화도의 측정

Differential Scanning Calorimetry(DSC Dupont Model 910)와 Thermal Analyzer(Dupont Model 990)를 사용하여 질소하에서 가열속도 10°C/min으로 하여 얻은 thermodiagram의 용융 peak 면적을 비교하여 결정화도를 간접 비교하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. NMDA 함량의 영향

NMDA 함량의 영향을 관찰하기 위한 에멀전의 제조에는 글리콜 성분으로 NMDA와 PBAG를 사용하였다. 이때 NCO/OH 값을 1.5로, F/U비

는 2.0으로 고정시키고 NMDA 함량을 2.50에서 6.93으로 변화시켰다.

#### 3-1-1. 에멀전의 평균 입자크기

NMDA 함량의 변화에 따른 에멀전의 평균 입자크기는 NMDA 함량이 증가할수록 감소하여(Fig. 1) 0.3~0.1 $\mu$ m로 변화하였는데, 이는 분산되기 전의 고분자 용융체의 친수성이 NMDA 함량의 증가와 더불어 증대되기 때문이다. 또한 NMDA 함량이 7.0%보다 큰 경우에는 용액상태로 되었으며, 2.5%보다 작은 경우에는 안정한

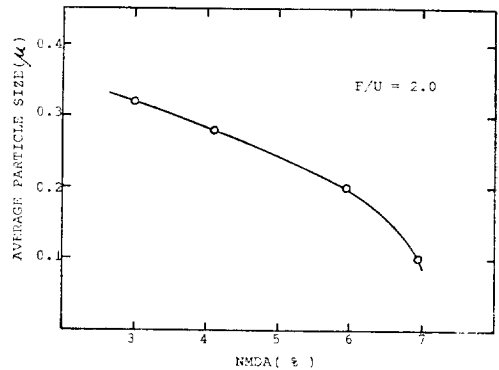


Fig. 1. Effect of NMDA Concentration in Polyurethane Prepolymer on Emulsion Particle Size (F/U=Formaldehyde to Urea Molar Ratio).

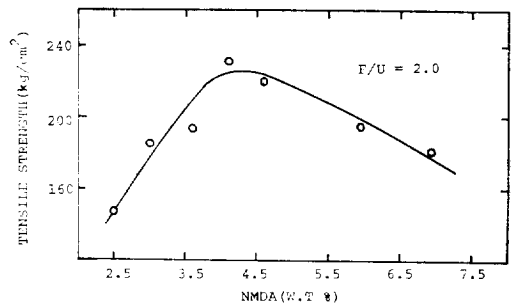


Fig. 2. Effect of NMDA Concentration on Tensile Strength.

에멀전을 얻을 수 없었다.

### 3-1-2. 기계적 성질

에멀전에서 제조된 필름의 인장강도는 Fig. 2에서 보듯이 NMDA 함량이 4.1% 부근에서 최대값을 보였는데, 이는 NMDA 함량이 증가하면 고분자 사슬중의 이온 농도가 증가하여 Fig. 3에 나타난 바와같이 이온기의 정전기적 인력과 이로 인한 인접 CO, NH기 간의 수소결합 정도가 커지게 되어 물리적 가교효과가 강해진다<sup>15</sup>. 이에 따라서 인장강도는 최고값을 보이는 전형적인 가교제의 경향을 나타내게 된 것으로 판단된다<sup>16</sup>.

신장율과 100% 모듈러스는 흥미있는 경향을 나타내었다(Fig. 4). 보통 가교화된 고분자의 경우 가교도가 커질수록 신장율은 떨어지고 모듈러

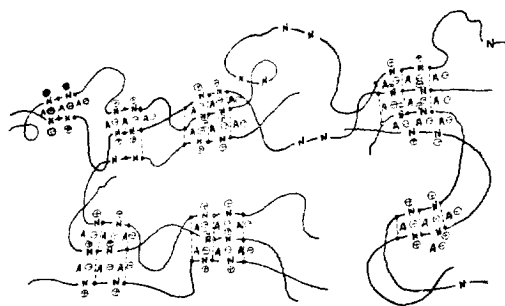


Fig. 3. Physical Crosslinking due to Coulombic Forces and Hydrogen Bonding.

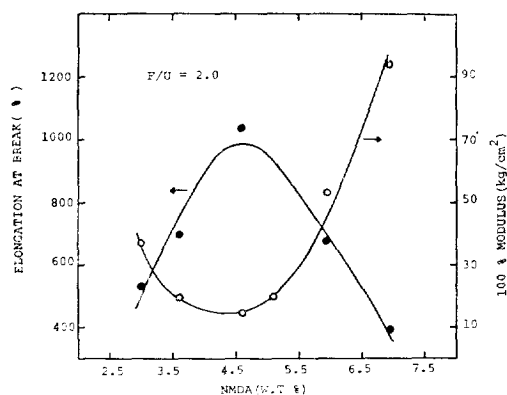


Fig. 4. Effect of NMDA Concentration in Polyurethane Prepolymer on 100% Modulus and Elongation at Break.

스는 증대되는 변화가 일반적이나<sup>16</sup> 본 연구결과로는 신장율과 100% 모듈러스가 각각 NMDA 함량이 4.5% 부근에서 최대, 최소값을 보이는 변화를 나타내었는데 이는 NMDA 함량이 4.5% 이하인 경우 에멀전의 평균 입자크기가 비교적 큰 관계로 필름 형성시에 에멀전의 입자가 불완전하게 융합하여 나타난 결과로 추정된다.

### 3-2. F/U비의 영향

이 경우 요소와 NCO비를 1:1로 하였으며 NMDA 함량을 4.1%로 고정시키고 포름알데히드 양을 변화시켜 F/U비가 0.7에서 3.03으로 변하게 하였다. 또한 NMDA의 1당량에 해당하는 chloroacetamide로 3차 질소를 quaternization 하였다.

#### 3-2-1. 에멀전의 평균 입자크기

F/U비가 증가할수록(메틸올화가 증가할수록) 입자크기는  $0.52\mu\text{m}$ 에서  $0.1\mu\text{m}$ 로 감소하였는데, 이는 고분자 사슬중의 이온 농도와 마찬가지로 메틸올화도 또한 고분자 용융물의 친수성에 영향을 미치는 결과로 판단된다(Fig. 5). 또한 F/U

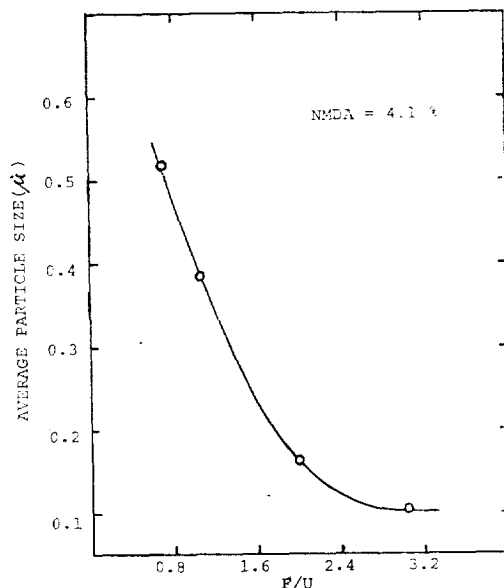
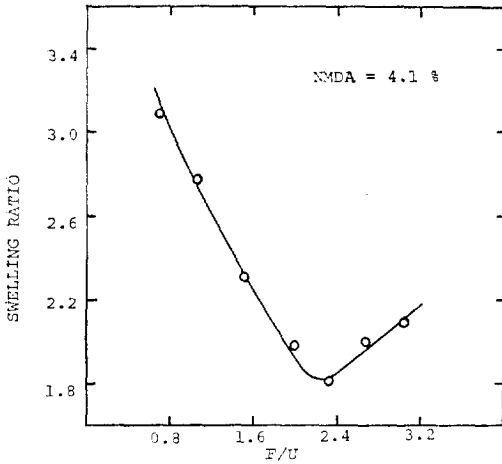
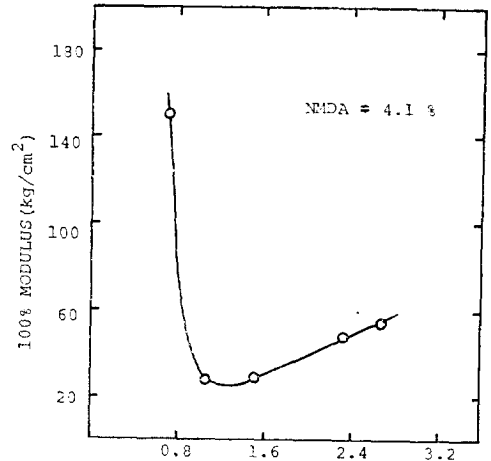


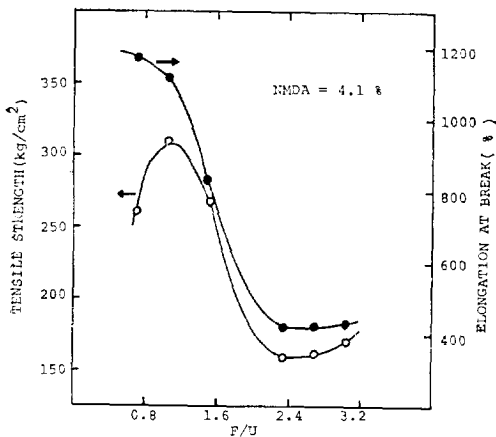
Fig. 5. Effect of Formaldehyde to Urea Molar Ratio on Emulsion Particle Size.



**Fig. 6.** Relation between Formaldehyde to Urea Molar Ratio v.s. Swelling Ratio in THF at Room Temperature.



**Fig. 8.** Effect of Formaldehyde to Urea Molar Ratio on 100% Modulus.

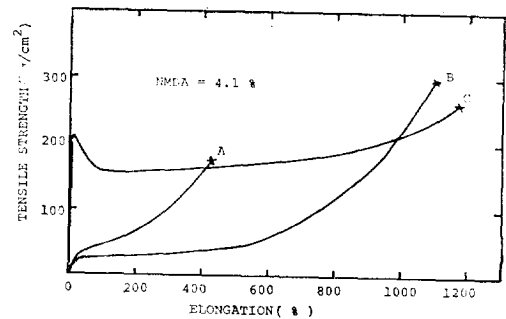


**Fig. 7.** Effect of Formaldehyde to Urea Molar Ratio on Tensile Strength and Elongation at Break.

비가 3.0보다 큰 경우에는 입자크기에는 영향이 거의 없음을 관찰하였다.

### 3-2-2. 가교도

가교도는 THF에서의 팽윤도로 간접적으로 측정하였으며 Fig. 6에 나타난 바와 같이 F/U비가 2.3에서 최대값(팽윤도의 경우 최소값)을 보였



**Fig. 9.** Effect of Formaldehyde to Urea Molar Ratio on Stress-Strain Diagram (A; F/U=3.3, B; F/U=1.05, C; F/U=0.7).

다. 이는 F/U비가 2.3까지는 메틸올화도의 증가와 더불어 가교결합이 많아지게 되나, 그 이상으로 커지면 가교결합에 필요한 활성수소(active hydrogen)의 수가 줄어들어 가교결합도 이에 따라 감소하는 것에 기인한다.

### 3-2-3. 기계적 성질에 대한 영향

인장강도와 신장율은 Fig. 7에 나타난 바와 같이 가교도의 전형적인 변화, 즉 가교도의 증가와 더불어 인장강도는 증가한 후 다시 감소하며, 신

장율은 떨어지는 변화를 나타내었다.

100% 모듈러스는 Fig. 8과 같은 흥미로운 변화, 즉 F/U비가 0.8 부근에서 급격한 변화를 나타내었다. 가교도에 의한 영향을 고려한다면 모듈러스는 F/U비의 증가와 더불어 단조적으로 증가할 것이 예상되나, stress-strain도의 형태(Fig. 9)의 차이는 F/U비가 0.7인 경우 다른 것과는 대조적으로 나타난다. 즉 Fig. 9의 곡선 C(F/U=0.7)은 항복점을 보이나 다른 경우는 그렇지 않다. 이는 F/U비가 0.7인 경우 가교도가 낮은 관계로 폴리에스터 세그먼트의 결정형성이 활발해진 결과로 추정된다. F/U비가 0.70, 1.05, 1.52인 경우의 결정화도를 DSC 열곡선의 용융 peak 면적으로 비교한 결과 Fig. 10과 같이 관찰되었으며 이로부터 모듈러스의 변화와 stress-strain도의 변화는 낮은 가교도에 의한 결정화도의 증가가 원인임을 확인할 수 있었다.

F/U비를 변화시킨 경우 가장 높은 기계적 강도를 나타낸 F/U비는 1.1로 나타났으나, 필름은 F/U비가 2.3 미만일 때에는 결정의 형성으로 투명도가 떨어짐이 관찰되었다.

### 3-3. PTMEG 함량의 영향

가수분해에 대한 저항성을 증대시키기 위하여

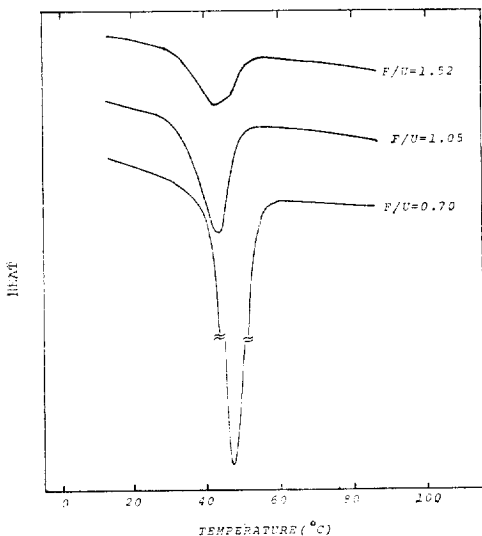


Fig. 10. Thermodiagram of Various Samples Having Different F/U Value.

PBAG와 PTMEG 혼합물을 사용한 결과 인장강도는 Fig. 11에서 보듯이 PTMEG 함량이 증가함에 따라 단조적으로 감소하였다. Fig. 12에 도시한 100% 모듈러스와 신장율의 변화는 PTMEG 함량이 15%일때 각각 최소, 최대값을 나타내었다. 이는 폴리에스터 세그먼트의 결정형성과 관련이 있는 것으로, PTMEG를 첨가함으로써 결정구조의 규칙성이 파괴되는 때문인 것으로 추정

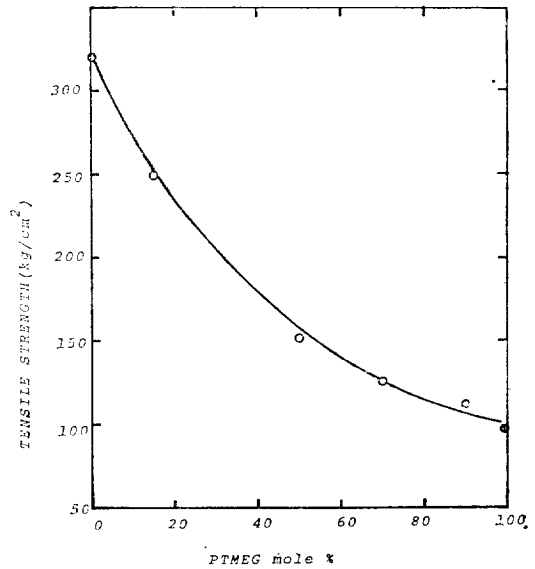


Fig. 11. Tensile Strength vs. PTMEG Mole %.

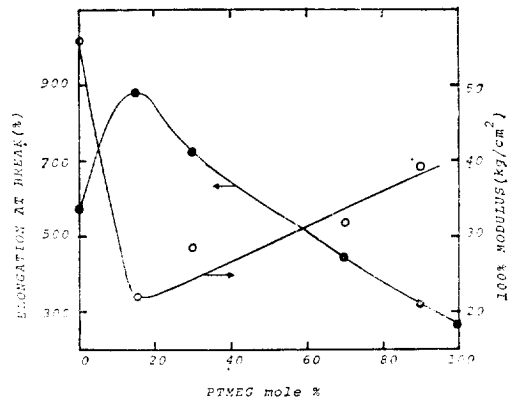


Fig. 12. Effect of PTMEG Mole % on Mechanical Properties.

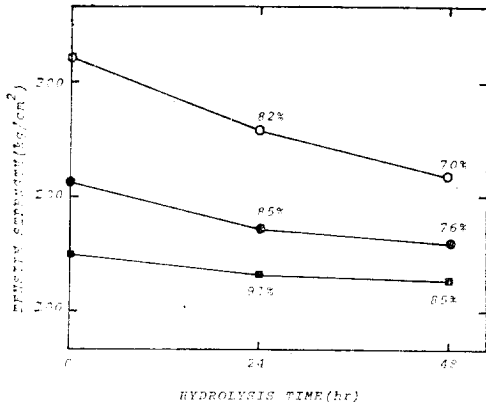


Fig. 13. Effect of Added PTMEG on Hydrolytic Stability (○; 0% PTMEG, ●; 30% PTMEG ■; 50% PTMEG).

된다.

각기 다른 PTMEG 함량을 갖는 경우 가수분해가 인장강도에 미치는 영향을 Fig. 13에 도시하였다. 이 그림에 표시된 수치는 원래의 인장강도에 대한 가수분해 후의 인장강도의 비를 백분율로 나타낸 것인데, PTMEG 함량이 높을수록 인장강도의 변화가 작다(가수분해에 대한 저항성이 크다)는 것을 알 수 있었다. 이는 PTMEG 중의 소수성 에테르기의 영향으로 판단되며<sup>17</sup> 그림에 표시하지는 않았으나 가수분해로 인한 가교도의 감소로 대부분의 경우 신장율은 1,000%를 넘는 상당히 큰 증가를 보였다.

#### 4. 결 론

용융분산법에 의해 제조된 양이온성 폴리우레탄 에멀전의 물성은 그의 가교도, 결정도, 친수성 등이 양이온의 농도와 메틸올기의 함량에 주로 영향을 받는 것으로 관찰되었다.

NMDA의 양을 증가시키에 따라 에멀전의 입자크기는  $0.32\mu\text{m}$ 에서  $0.1\mu\text{m}$ 로 감소하였으며 인장강도는 4.1% NMDA 함량에서  $235\text{kg/cm}^2$ 의 최고값을 나타내었고 4.6% NMDA 함량에서 신장율은 1038%의 최고값을 100% 모듈러스는  $14.6\text{kg/cm}^2$ 의 최소값을 보였다. NMDA 함량을

4.1%로 고정시키고 포름알데히드의 양을 변화시키에 따라 에멀전의 입자크기는  $0.52\mu\text{m}$ 에서  $0.11\mu\text{m}$ 로 감소하였고 가교도는 F/U비가 2.33에서 최고값을 나타내었다. 신장율은 가교도와 반대의 경향을 나타내었으며 100% 모듈러스는 가교도와 같은 경향을 보였는데 낮은 가교도에서는 폴리에스테르 부분의 결정형성으로 인하여 모듈러스 값이 매우 크게 나타났다. 인장강도는 F/U비가 1.05일 때  $309\text{kg/cm}^2$ 의 최고값을 보였다. 기계적 강도외에 에멀전의 안정성과 필름의 투명도 등을 고려할 때 최적 조건은 NMDA 함량이 4.1%, F/U비가 2.0으로 생각된다. 이 조건하에서의 에멀전의 평균 입자크기는  $0.28\mu\text{m}$ , 인장강도는  $235\text{kg/cm}^2$ , 신장율은 1,000%이었다.

PTMEG의 양을 증가시키에 따라 인장강도는 감소하였으며, 100% 모듈러스와 신장율은 각각 15%의 PTMEG 함량에서 최소, 최대값을 보였다. 이는 소량의 PTMEG가 폴리에스테르의 규칙성을 깨뜨리는 결과로 추정된다. 또한 PTMEG의 양이 증가함에 따라 가수분해에 대한 저항성이 증가함을 관찰하였다.

#### 참 고 문 헌

1. S.L. Axelwood, U.S. Pat. 3148173(1963); U.S. Pat. 3281397(1966); U.S. Pat. 3294724(1966)
2. J.M. McClellan and I.C. MacGugan, Rubber Age, **100**, No. 3, 66(1967)
3. J.M. McClellan, S.L. Axelwood and O.M. Grace, U.S. Pat. 3410817(1968)
4. D. Dieterich, O. Bayer and J. Peter, Ger. Pat. 1184946, Farbenf. Bayer(1962); C.A. 62, 7984h(1965)
5. D. Dieterich, E. Muller and O. Bayer, Ger. Pat. 1178586, Farbenf. Bayer(1962); C.A. 62, 6633f(1965)
6. D. Dieterich, E. Muller and O. Bayer, Ger. Pat. 1179363, Farbenf. Bayer(1963); C.A. 62, 2, 900g(1965)
7. D. Dieterich and O. Bayer, Brit. Pat. 1078 202(U.S. 3479310/Ger. 1495745), Farbenf.



- Bayer(1933)
8. D. Dieterich and H. Reiff, *Angew. Makromol. Chemie*, **26**, 85(1972)
9. H.H. Neumaier, *J. Coated Fabrics*, **3**, 181 (1974)
10. K.J. Sounders, "Aminopolymers" in chap. 5, "organic Polymer Chemistry," Chapman & Hall, London(1973)
11. D. Dieterich and H. Reiff, "Polyurethane Dispersions by the Melt-Dispersion Method" in "Advances in Urethane Science & Technology," Vol. 4, Technomic Publishing Co. Inc., W. State(1976)
12. D. Stanley, "Analytical Chemistry of the Polyurethane", Vol. XVI, Interscience(1969)
13. C.E. Hall "Introduction to Electron Microscopy" Chap. 10, McGraw-Hill Inc.(1966)
14. ASTM D412
15. D. Dieterich, W. Kebrle and H. Witt, *Angew. Chemie. Intern. Edit.*, **9**, 40(1970)
16. L.E. Nielsen, "Mechanical Properties of Polymers and Composites," Chap. 5 Vol. 2, N.Y., Dekker(1974)
17. C.O.S. Schollenberger and F.D. Stewart, "Thermoplastic Polyurethane Hydrolysis Stability", in "Advances in Urethane Science & Technology", Vol 1, Technomic Publishing Co. Inc. W. State(1971)