

폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜과 폴리카보네이트 디올로부터 합성한 수분산 폴리우레탄 필름의 가수분해에 의한 특성 변화

문선영 · 정명철* · 김영호†

숭실대학교 유기신소재·파이버공학과, *(주)티앤엘 연구소
(2017년 2월 4일 접수, 2017년 4월 2일 수정, 2017년 4월 2일 채택)

Property Changes of the Waterborne Polyurethane Films Synthesized from Polytetramethylene Ether Glycol and Polycarbonate Diol Due to Hydrolysis

Seon Yeong Mun, Myung Chul Jung*, and Young Ho Kim†

Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University, Seoul 06978, Korea
*R&D Center, T&L Co. Ltd., Yongin-si 17118, Korea

(Received February 4, 2017; Revised April 2, 2017; Accepted April 2, 2017)

초록: 이소포론 디이소시아네이트와 디메틸올 부타노산을 사용하면서 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜(PTMEG)과 폴리카보네이트(PC) 디올을 각각 폴리올로 사용한 수분산 폴리우레탄(WPU) 수지를 합성한 후 필름으로 만들고, 이들을 120 °C의 오토클레이브에서 가수분해시킨 시료들의 기계적 물성과 모폴로지 변화 등을 만능시험기, 주사전자현미경, FTIR 등의 기기를 사용하여 분석하였다. 동일 가수분해 조건에서 PTMEG-WPU 시료가 PC-WPU 시료보다 더 높은 파단응력 유지율을 나타내었으며, PTMEG-WPU는 필름 제조과정에서 입자들을 형성하며 가수분해가 진행됨에 따라 기공이 생성되면서 점차 기공의 크기가 커졌지만 PC-WPU는 가수분해가 진행되더라도 기공이 생성되지 않았다. 합성된 PU 시료를 *N*-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 용해시켜 얻은 필름들의 가수분해 전후 특성을 분석한 결과, 이들은 수분산 시료들에 비해 파단응력이 떨어지고 가수분해도 더 잘 되었다.

Abstract: Waterborne polyurethanes (WPU) using polytetramethylene ether glycol (PTMEG) or polycarbonate (PC) diol for polyol component with isophorone diisocyanate and dimethylol butanoic acid were synthesized and the mechanical and morphological properties of the WPU films and of the ones hydrolyzed in an autoclave were analyzed. PTMEG-WPU film showed a lower tensile stress-at-break than that of PC-WPU film. However, the relative stress retention of the former was higher than that of the latter when they were hydrolyzed at 120 °C for the same time. PTMEG-WPU films exhibited irregular surfaces with microparticles before hydrolysis. Many pores were formed in them after hydrolysis, the pore size being increased with increasing hydrolysis time. On the other hand, particle or pore formation was not observed for PC-WPU films both before and after hydrolysis. PU films prepared from *N*-methyl-2-pyrrolidone solution showed a lower tensile stress and worse hydrolysis behavior compared to the ones obtained from water dispersion.

Keywords: polytetramethylene ether glycol, polycarbonate diol, waterborne polyurethane (WPU) film, hydrolysis, mechanical property, morphology.

서 론

일반적으로 인공 피혁을 제조할 때에는 나일론 극세사로 된 부직포를 유기용제에 용해시킨 폴리우레탄(PU) 용액에 함침시켜 제조하는데, 이때 사용되는 유기용제 때문에 발생되는 휘발성 유기화합물들(VOCs)은 인체 및 환경에 큰 악영향

을 미친다.^{1,2} 이를 줄이거나 없애기 위한 방법으로 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane, WPU)을 사용하는 방법이 있다.³⁻⁶ WPU는 기존 PU 수지와 달리 유기용제를 사용하지 않기 때문에 제조과정 중 용매 제거 공정이 생략되어 경제적일 뿐만 아니라 VOCs가 발생하지 않아 환경 친화적인 재료이다.⁷⁻⁹

WPU는 기존의 PU에 친수성기를 포함시킨 것으로, 중합시 친수성기로 개질된 이소시아네이트 또는 디올 성분을 사용하여 합성하게 된다. 주로 이소시아네이트 성분보다는 디올 성분을 개질한 것을 사용하는데, 친수성기를 포함하는 짧은 디

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ssykhkim@ssu.ac.kr
©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

을 성분을 기존 폴리올 및 이소시아네이트 성분과 함께 사용함으로써 고분자 상태에서 간편하게 수분산이 가능해진다.¹⁰ 이러한 WPU에는 친수성기가 포함되어 있기 때문에 유기용매에서 제조되는 유성 PU에 비해 가수분해가 되기 쉽다. 특히 WPU를 인공피혁으로 만들어 자동차 내장재에 사용하고 자 하는 경우 120 °C 정도의 고온에서의 내가수분해성이 요구된다.¹¹ 따라서 제조된 WPU 시료의 내가수분해성이 어떻게 되는가를 아는 것이 중요하게 된다.

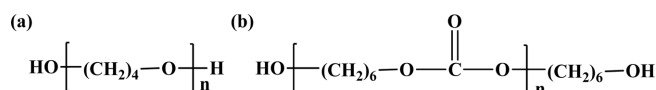
WPU의 내가수분해성은 사용하는 이소시아네이트와 폴리올, 친수성기를 포함하는 성분 등의 종류와 함량에 따라 달라질 수 있다. 본 연구에서는 이소포론다이소시아네이트(IPDI)를 이소시아네이트 성분으로 하면서 친수성 부여를 위해 디메틸을 부타노산(DMBA)을 사용하고, 디올 성분으로 내열성 및 내수성이 우수하다고 알려진 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜(PTMEG)과 폴리카보네이트 디올(PC 디올) 두 가지 종류를 사용하여 WPU를 합성하고 이들의 기계적 물성과 가수분해 거동을 분석하였다.

WPU는 수분산성 부여를 위하여 친수성기를 갖는 DMBA를 포함시켜 PU를 합성하고, 나중에 물을 추가하여 수분산시킨 용액으로 만든 뒤 이를 필름 등의 시료로 제조한다. 이러한 WPU 시료들이 일반 유기용매에서 합성한 유성 PU들과 특성이 어떻게 다른 지를 비교할 필요가 있다. 그런데 유기용매에서 합성한 PU는 DMBA를 포함하지 않기 때문에 고분자를 구성하는 단위가 달라 직접 비교할 수 없다. 이에 따라 본 연구에서는 PU의 합성은 DMBA를 포함시켜 WPU와 동일한 방법으로 진행하고, 최종 단계에서 물을 넣어 수분산을 시키는 대신 유기용제인 *N*-메틸-2-피롤리돈(NMP)을 넣어 NMP 용액으로 만든 뒤 이를 필름으로 만들고 이들의 가수분해 전후 특성을 수분산 시료들과 비교하였다.

이러한 연구 결과들은 추후 WPU의 내가수분해성을 향상시키기 위한 기초자료로 사용될 수 있을 것으로 판단된다. 한편, WPU 시료에의 가교결합 도입 등 내가수분해성을 향상시키는 내용에 대해서는 추후에 보고할 예정이다.

실 험

시료 및 시약. 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜(PTMEG, 분자량 2000 g/mol)은 BASF 제품을, 폴리카보네이트 디올(PC 디올, 분자량 2000 g/mol)은 Asahi Kasei 제품을 사용하



Scheme 1. Molecular structure of (a) PTMEG; (b) PC diol.

였으며 이들의 분자구조식은 Scheme 1과 같다. 디메틸을 부타노산(DMBA)은 Perstop 제품을, 이소포론 다이소시아네이트(IPDI)와 1,4-부탄 디올(BD)은 Aldrich 제품을, 트리에틸 아민(TEA)은 삼전정밀화학사(한국) 제품을 사용하였다.

PTMEG와 PC 디올을 사용한 WPU의 제조. PTMEG 또는 PC 디올을 함유한 WPU를 교반기, 냉각기, 온도계, 온도 컨트롤러, 질소 유입구, 적하 깔대기가 장착된 4구 플라스크에서 합성하였으며, 합성 시 사용된 각 성분들의 조성비는 Table 1과 같다. 500 mL의 4구 플라스크에 폴리올과 DMBA를 투입한 뒤 서서히 온도를 높여주어 이들을 용융시켰다. 이후 90 °C에서 적하 깔대기를 이용하여 IPDI를 투입하면서 교반속도 300 rpm으로 3시간 동안 중합하였다. 반응된 내용물을 60 °C로 냉각시키고 TEA를 투입한 뒤 30 분 동안 교반하여 DMBA를 중화시킴으로써 -NCO 말단기를 갖는 프리폴리머를 얻어냈다. 교반 속도를 600 rpm으로 높인 뒤 상온의 증류수를 투입한 뒤 BD를 투입하고 1시간 동안 시슬연장 반응시켜 고형분 30 wt%의 WPU를 합성하였다. 이때의 반응식을 Scheme 2에 나타내었다. 편의를 위하여 이후에서는 PTMEG/IPDI/DMBA로 합성한 시료를 PTMEG-WPU로, PC 디올/IPDI/DMBA로 합성한 시료를 PC-WPU로 약기한다.

WPU 필름의 제조. 합성된 WPU를 이형지 위에 일정량 캐스팅하고, 상온에서 24시간 건조한 뒤 120 °C의 열풍건조기에서 추가 건조하여 두께 약 100 μm의 필름으로 제조하였다.

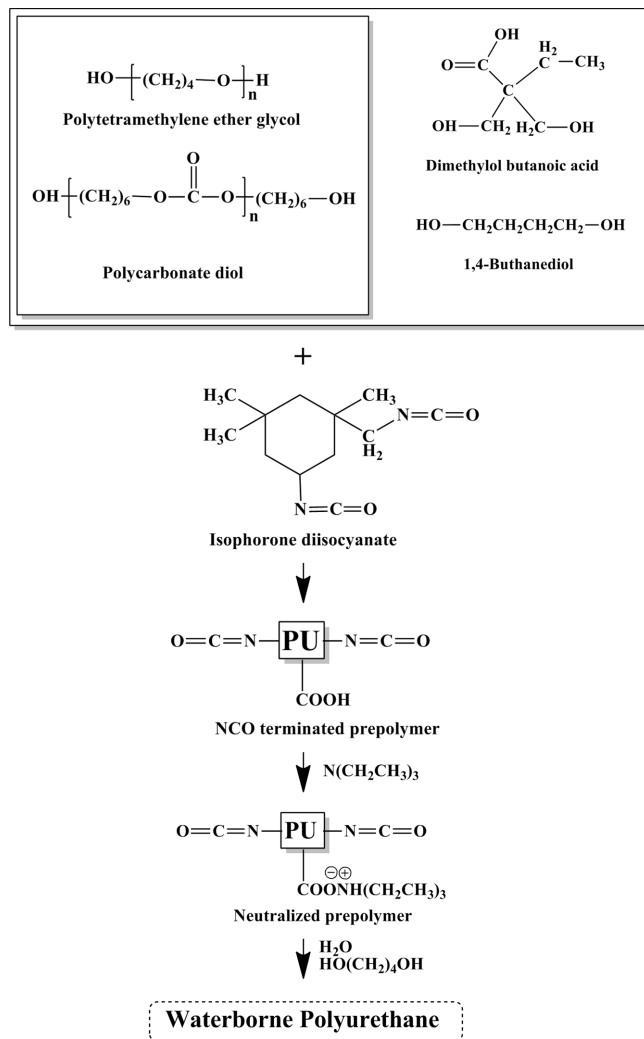
WPU 필름의 가수분해. WPU 필름을 이형지에 붙어 있는 상태로 120 °C의 오토클레이브에 넣고 서로 다른 시간 동안 가수분해를 진행하였다. 가수분해시킨 필름 시료는 하루 동안 상온에서 충분히 건조시킨 후 여러 가지 분석을 진행하였다.

기계적 물성 측정. 필름을 두께 0.8±0.01 mm, 폭 5 mm, 길이 50 mm의 시편으로 만들어, universal testing machine (Hounsfield H10KS, 영국)을 사용하여 로드 셀 5000 N, 크로스헤드 속도 100 mm/min, 시료 파지 길이 10 mm의 조건으로 파단 인장응력과 파단신도를 측정하였다.

FTIR 스펙트럼 측정. Bruker 사(영국)의 적외선 분광분석기(VERTEX 70)를 사용하여 스캔 수 512회, 해상도 1 cm⁻¹의

Table 1. Recipe for the Synthesis of WPU

Sample code	Relative amount	PTMEG	PC diol	IPDI	BD	DMBA	TEA
PTMEG-WPU	Mol ratio	60	-	128	25	40	40
	Weight (g)	180	-	42.68	3.38	8.89	6.07
PC-WPU	Mol ratio	-	60	128	25	40	40
	Weight (g)	-	180	42.68	3.38	8.89	6.07



Scheme 2. Reaction scheme for the synthesis of WPU.

ATR 법으로 필름 시료들의 FTIR 스펙트럼을 얻었다.

주사전자현미경 측정. 필름 시료 표면을 금으로 코팅한 뒤 Coxem사(한국)의 주사전자현미경(SEM, CX-100S)을 사용하여 SEM 이미지를 얻었다.

결과 및 토론

FTIR 스펙트럼을 통한 WPU의 합성 확인. PTMEG-WPU 및 PC-WPU가 각각 제대로 합성되었는지를 확인하기 위하여 이들을 필름으로 만든 후 ATR 법으로 FTIR 스펙트럼을 얻고 이들을 Figure 1 및 Figure 2에 나타내었다. 비교를 위하여 원료 물질들의 스펙트럼들도 함께 나타내었다. Figure 1의 PTMEG-WPU의 스펙트럼을 보면, 2200 cm^{-1} 에 나타나는 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 피크가¹² 존재하지 않으며, 1722 cm^{-1} 와 1645 cm^{-1} 에서 나타나는 우레탄기 내에 존재하는 $\text{C}=\text{O}$ 으로부터 기인한 피크들과¹² 1546 cm^{-1} 에서 나타나는 우레탄 N-H 밴딩 피크로

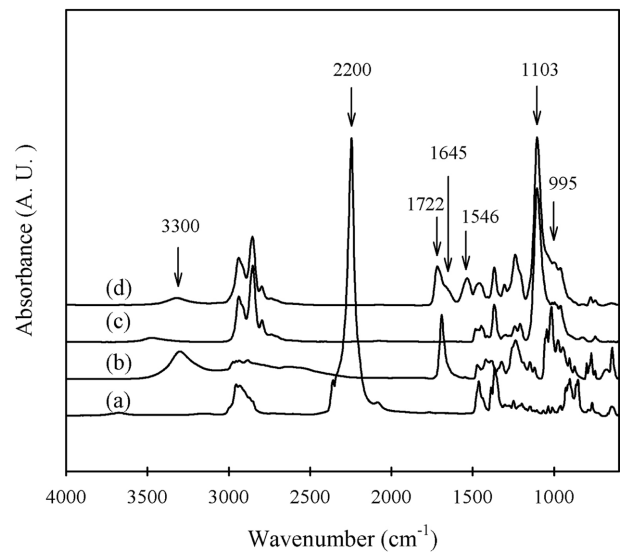


Figure 1. FTIR spectra of (a) IPDI; (b) DMBA; (c) PTMEG; (d) PTMEG-WPU.

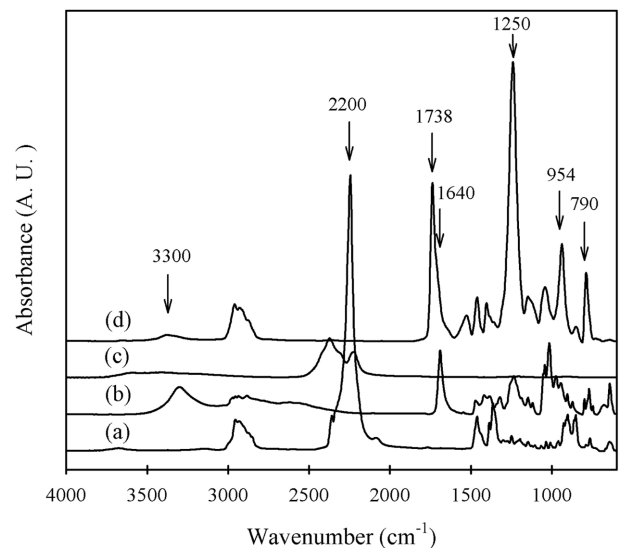


Figure 2. FTIR spectra of (a) IPDI; (b) DMBA; (c) PC diol; (d) PC-WPU.

부터¹² WPU가 합성되었음을 확인하였다. 또한 1103 cm^{-1} 과 995 cm^{-1} 에서 C-O 피크, 3100-3500 cm^{-1} 에서 카복실산의 OH 피크가 나타나고 있으며, 2800-3000 cm^{-1} 에서 PTMEG와 IPDI 등에서 비롯된 C-H 피크들이¹² 나타나고 있어 PTMEG-WPU가 제대로 합성되었음을 확인할 수 있었다. Figure 2의 PC-WPU 스펙트럼 또한 2200 cm^{-1} 에서 $\text{N}=\text{C}=\text{O}$ 피크가¹² 나타나지 않고 1738 cm^{-1} 와 1640 cm^{-1} 에서 카보네이트와 우레탄기의 $\text{C}=\text{O}$ 피크가¹² 나타났으며, 1250 cm^{-1} 에서 카보네이트의 C-O 피크, 954 cm^{-1} 에서 카보네이트의 C-O-C 피크, 790 cm^{-1} 에서 카보네이트의 밴딩 피크, 3100-3500 cm^{-1} 에서 카복실산

의 OH 피크¹² 등으로부터 PC-WPU가 잘 합성되었음을 확인하였다.

WPU 필름의 기계적 물성. Figure 3은 두 종류 WPU 필름을 만능시험기(universal testing machine)로 측정한 응력-변형률 곡선을 나타낸 것이다. 동일한 시료라 할지라도 로트별 및 시료 제조 시기에 따라 다소 차이가 나므로 여기서 나타낸 시료는 가장 전형적인 것을 나타낸 것이다. 이를 보면 PTMEG-WPU 필름보다 PC-WPU 필름이 더 큰 초기 모듈러스 및 파단응력을, 상대적으로 더 작은 파단신도를 나타내었다. WPU 시료들의 물성은 중합할 때 사용한 폴리올의 분자량, 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트의 함량, 친수성기(DMBA)의 함량, 첨가제 등에 따라 달라지며, 중합 조건과 얻어진 시료들의 분자량에 따라서도 달라질 수도 있다.¹³

그러나 본 연구에서는 두 폴리올의 분자량을 모두 2000 g/mol로 같게 하고 다른 조성들 및 중합 조건들을 모두 일정하게 고정하였으므로, 나타나는 물성의 차이는 폴리올의 종류에 따른 효과라고 볼 수 있다. 따라서 WPU를 합성할 때 PC 디올을 사용하면 PTMEG를 사용한 경우보다 파단응력과 초기 모듈러스가 크고 파단신도는 작다고 판단할 수 있다.

가수분해에 의한 WPU 필름들의 기계적 물성 변화. WPU 시료들을 인공피혁으로 만들어 자동차 용품에 사용하고자는 경우 내가수분해성이 중요하다. 특히 국내 H 자동차 회사의 경우 120 °C의 고온에서 48시간 가수분해시키더라도 외형이나 물성이 크게 변하지 않는 규격을 요구한다. 인공피혁은 N/P 복합사 섬유 부직포를 PU 용액에 함침시킨 후 PET 성분을 용출시켜 베이스 물질을 만든 뒤, 여기에 다시 PU를 코팅시켜 표면층을 형성시켜 제조한다. 따라서 인공피혁의 내가수분해성은 표피에 있는 PU 성분에 의해 결정된다. 본 연구에서는 두 종류 WPU의 내가수분해성을 알아보려고 하였

다. 그런데 시료를 위와 같은 과정에 의해 인공피혁으로 만들어 가수분해시키면 시료 자체를 제조하기도 힘들 뿐만 아니라 가수분해 후 시료에서 표면의 필름만 분리시켜 분석하기도 곤란하다. 이에 따라 본 연구에서는 합성된 WPU를 이형지 위에서 필름으로 성형하고, 필름이 이형지 위에 부착되어 있는 상태로 120 °C의 오토 클레이브에 넣고 서로 다른 시간동안 가수분해시키고 건조한 후 필름을 이형지에서 분리시켜 분석을 진행하였다. 120 °C에서 가수분해 시간을 24시간보다 더 길게 하면 시료들의 물성 저하가 심하여 시료 분리 및 분석을 진행하기 곤란하였으며, 가수분해 온도를 100 °C

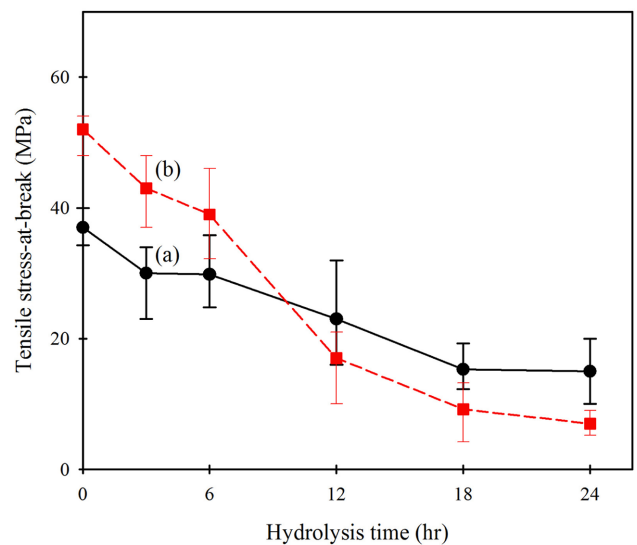


Figure 4. Changes in tensile stress-at-break with the hydrolysis time at 120 °C of (a) PTMEG-WPU film; (b) PC-WPU film.

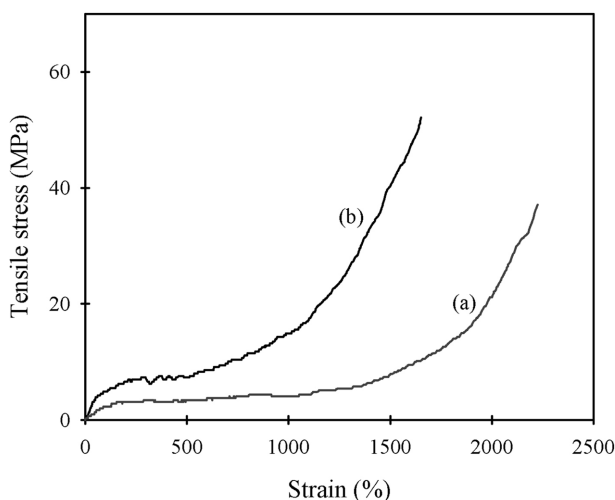


Figure 3. Stress-strain curves of (a) PTMEG-WPU film; (b) PC-WPU film.

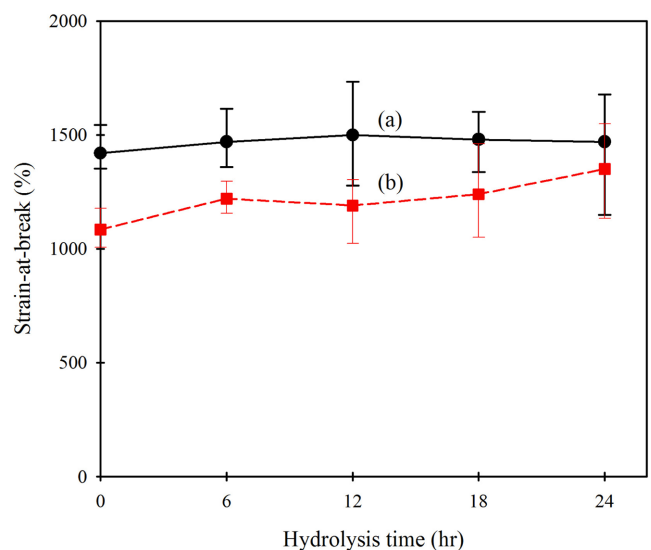


Figure 5. Changes in strain-at-break of (a) PTMEG-WPU film; (b) PC-WPU film with the hydrolysis time at 120 °C.

정도로 낮추면 24시간 정도의 가수분해에 의해서는 물성 변화가 심하지 않아 시료간의 상대 비교가 힘들었다.

PTMEG-WPU 및 PC-WPU 필름을 120 °C의 오토클레이브에서 24시간까지 서로 다른 시간 동안 가수분해시킨 뒤 이들을 UTM으로 측정하여 응력-변형률 곡선을 얻고, 이들로부터 구한 파단응력과 파단신도의 변화를 Figure 4와 Figure 5에 나타내었다. 이들 결과는 각 시료별로 10회 이상의 결과를 평균한 것이다. Figure 4를 보면 두 종류 시료 모두 가수분해시키는 시간이 길어질수록 파단응력은 크게 감소하고 있는데, PTMEG-WPU 필름 시료보다 PC-WPU 필름의 파단응력 저하 폭이 훨씬 크게 나타났다. 즉, PTMEG-WPU 필름은 가수분해를 시키는 시간에 따라 전체적으로 파단응력이 완만하면서 일정하게 감소하고 있는 반면, PC-WPU 필름은 12시간까지 급격히 파단이 감소하고 이후의 시간에서도 강도가 조금 더 감소하였다. PC-WPU 필름의 가수분해 전 파단응력이 PTMEG-WPU 필름보다 더 크기 때문에, 12시간 미만의 가수분해 시간에서는 PC-WPU 시료의 파단응력이 PTMEG-WPU보다 더 크게 나타났지만, 12시간 이후에서는 PTMEG-WPU의 파단응력이 더 크게 나타났다.

PU의 물성은 합성 시 사용한 폴리올의 물성에 거의 비례하게 되는데, 일반적으로 PC 디올의 물성이나 내가수분해성이 PTMEG보다 좋다고 알려져 있다.¹⁴ 그러나 위의 실험 결과는 PC-WPU 시료의 내가수분해성이 PTMEG-WPU보다 더 좋을 것이라는 예상과는 다른 것이다. 필름 시료들의 응력 및 가수분해에 따른 응력 저하는 시료의 화학적인 구조에도 영향을 받지만 필름 성형 시의 건조 조건 등에 따라라도 달라질 수 있다. 본 연구에서는 두 시료의 비교를 위하여 건조조건 등 가급적 필름 제조시의 조건을 일정하게 하였으므로, 가수분해시키는 시간이 길어질 때 PTMEG-WPU 시료들의 강도유지율이 PC-WPU 시료보다 크다는 실험 결과는 앞으로 이 부분에 대한 연구가 더 진행될 필요성을 제기한다.

가수분해에 의한 WPU 필름의 모폴로지 변화. 두 종류의 WPU 필름을 120 °C의 밀폐시킨 오토 클레이브에서 서로 다른 시간 동안 가수분해시킨 시료들의 SEM 사진을 얻어 Figure 6에 나타내었다. 먼저 PTMEG-WPU를 가수분해시키기 전 상태인 Figure 6(A-a)를 보면, 필름이 균일하지 않고 시료 내에 입자들이 형성된 불균일 상태로 되어있는 것을 볼 수 있다. 이 필름은 육안으로 보았을 때 불투명하게 보였는데 이는 이러한 입자들 때문으로 판단된다. 이에 반해 가수분해시키기 전의 PC-WPU 필름(Figure 6(B-a))은 매끄럽고 투명한 상태였다. 이러한 결과는 PC-WPU가 주사슬 내 카보네이트기 사이의 강한 응집력으로 인해 오히려 입자 형성이 잘 될 것이라는 예상에 반하는 결과이다. 참고로 이들 PTMEG-WPU 또는 PC-WPU 시료 모두 DSC 분석에서 어떤 결정화나 결정 용융에 해당하는 피크를 나타내지 않았다. 따라서 이들 두 고분자는 모두 비결정성 고분자들이다. 이들 두 종류 WPU 시

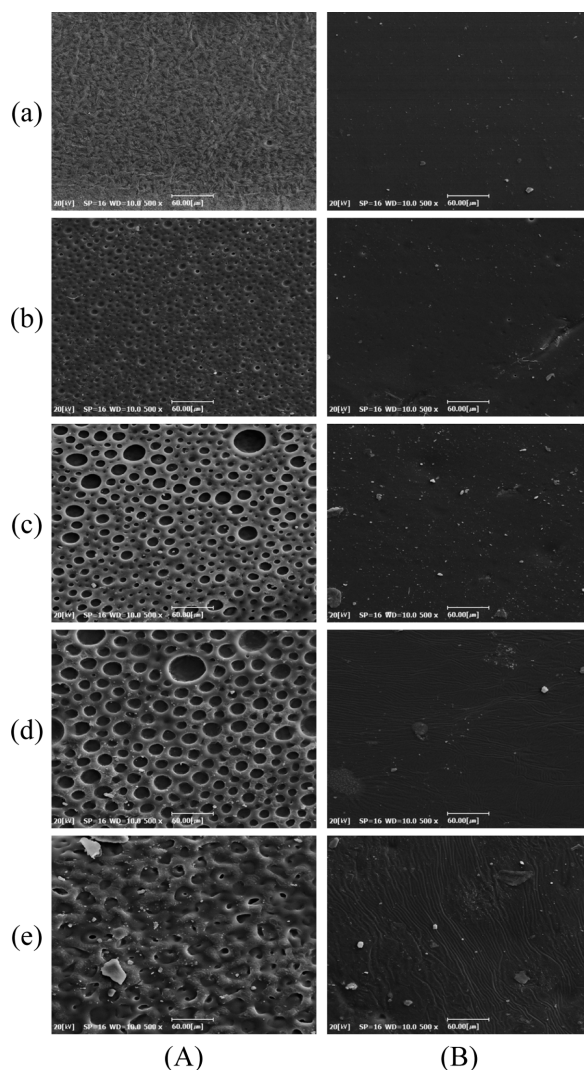


Figure 6. SEM images ($\times 500$) of (A) the PTMEG-WPU films; (B) the PC-WPU films hydrolyzed at 120 °C for (a) 0 h; (b) 3 h; (c) 6 h; (d) 12 h; (e) 24 h.

료들이 수분산된 상태에서 필름으로 전환되는 건조 과정을 거치는 과정에서 PC-WPU는 균일한 상태로 건조되어 투명한 필름 시료가 된 반면, PTMEG-WPU는 분자간 응집과 불균일한 건조로 인해 입자들이 생성된 것으로 보인다. 이러한 필름 시료에서의 입자 형성 유무는 이들 필름들의 가수분해성에도 영향을 미칠 것으로 예상된다.

PTMEG-WPU 필름을 가수분해시킨 시료들의 SEM 이미지(Figure 6A)를 보면, 가수분해 시간이 길어짐에 따라 기공이 생성되고 점차 기공의 크기가 커져감을 볼 수 있다. 이는 위에서 설명한 바와 같이 PTMEG-WPU 시료가 건조 과정을 거쳐 필름으로 만들어질 때 균일한 필름 상태로 되지 않고 작은 입자들을 형성하였기 때문이다. 즉, 필름 형성 과정에서 일종의 집합체인 입자들로 이루어졌는데, 입자와 입자 사이

의 물리적 결합력은 입자 내부와 다르고 물의 침투성도 다르다. 이에 따라 120 °C 고온의 가수분해 조건에서 물이 쉽게 입자들 사이로 침투할 수 있는 영역이 존재하여 일부 PU 분자사슬이 보다 먼저 절단되고 일부 물질들이 용출되며, 이런 과정이 지속되면서 기공이 형성되고 그 크기가 점차 커지는 것으로 판단된다.

이에 비해 PC-WPU 필름들은 건조 후 투명한 균일 상태를 나타내었다. 즉, PTMEG-WPU 시료와는 달리 미세 입자들을 형성하지 않았기 때문에 물이 침투될 수 있는 표면적이 작아 지고 이에 따라 물과 접촉된 부분에서부터 가수분해가 진행되어 Figure 6(B)에서와 같이 기공이 형성되지 않고 가수분해가 진행되었다. 한편, PC-WPU 필름의 경우 가수분해가 진행됨에 따라 표면이 끈적끈적하게 되면서 점성이 증가한 상태로 되었는데, 이는 가수분해에 의해 분자량이 작은 액체 상태의 물질이 형성되었기 때문이다. PTMEG-WPU 시료의 경우 가수분해에 의해 기공이 만들어지면서 생성된 저분자 물질들이 물에 용출된 것과는 달리, PC-WPU에서는 이들이 가수분해 후에도 시료에 잔존하여 표면 점성이 크게 나타난 것으로 판단된다. 이러한 결과로 볼 때, WPU 필름의 제조 시 시료들이 균일한 상태의 필름으로 되는지 또는 입자 상태로 존재하는지 여부가 가수분해성에 큰 영향을 끼치는 것으로 보인다.

NMP 용액으로부터 제조한 WPU 필름의 가수분해. WPU 시료 제조 시 최종 단계에서 물을 넣어 수분산을 시키는 대신 NMP를 넣어 NMP 용액을 만든 뒤 이를 필름으로 만들고 이들의 특성을 수분산 시료들과 비교하였다. 비교를 위하여 이같이 NMP 용액으로부터 제조한 필름들은 각각 NMP-PTMEG-WPU 및 NMP-PC-WPU 필름으로 명명하였다.

이같이 NMP에 용해시켜 얻은 WPU 필름들과 이들을 120 °C에서 서로 다른 시간 동안 가수분해시켜 얻은 시료들의 응력-변형률 곡선을 얻어 Figure 7에 나타내었다. 먼저 두 필름을 가수분해시키기 전 상태인 Figure 7(A-a)와 7(B-a)를 보면, 이들을 물에 분산시켜 얻은 WPU 필름들의 응력-변형률 곡선인 Figure 3과 비교할 때 두 시료 모두 수분산 필름 시료보다 크게 낮은 파단응력을 나타내고 있다. 이는 수분산성 부여를 위해 친수성기인 DMBA가 고분자 주사슬 내에 포함되어 있는데, 이를 물이 아닌 유기용제에 용해시켰기 때문에 물리적으로 보다 불균일한 필름으로 제조되었기 때문으로 판단된다.

한편, 이들 시료들을 120 °C에서 가수분해시킨 시료들의 결과를 보면, 두 종류 시료 모두 가수분해가 진행됨에 따라 파단응력과 파단신도가 모두 감소하는 경향을 나타내고 있으며, NMP-PC-WPU 시료가 전체적으로 NMP-PTMEG-WPU 시료보다 파단응력은 더 큰 반면 파단신도가 작게 나타났다. 이들 결과를 수분산 시료들과 비교해 보면, NMP 용해 시료들이 가수분해에 더 취약한 것으로 나타났다.

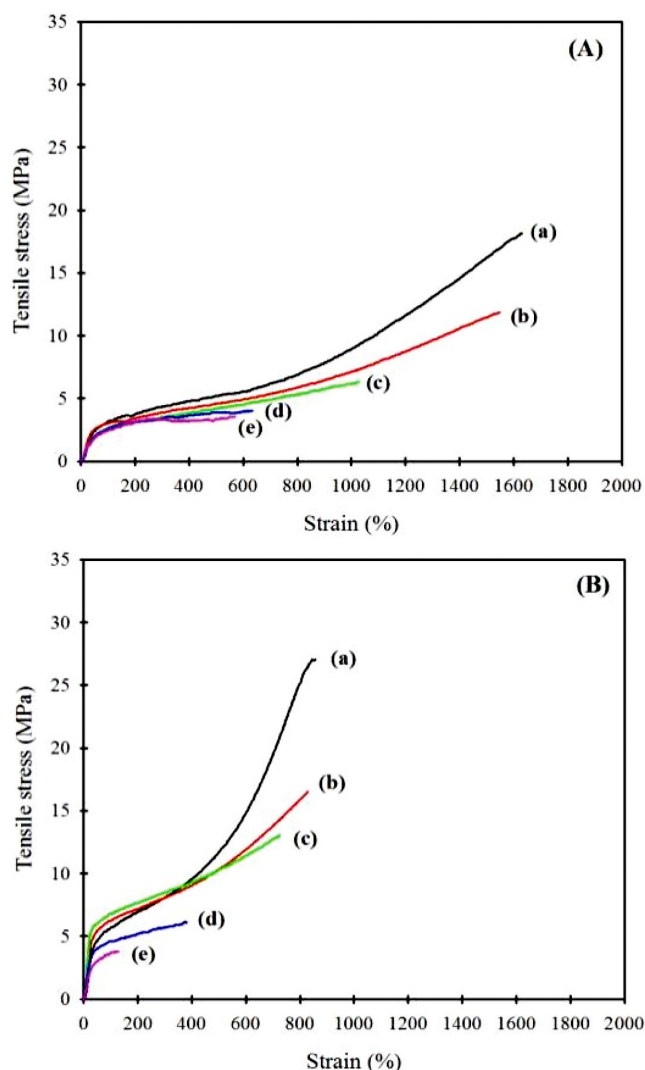


Figure 7. Stress-strain curves of (A) NMP-PTMEG-WPU films; (B) NMP-PC-WPU films hydrolyzed at 120 °C for (a) 0 h; (b) 3 h; (c) 6 h; (d) 12 h; (e) 24 h.

WPU 필름 제조 시 수분산시킨 상태에서 제조한 필름과 NMP에 용해시킨 상태에서 제조한 필름들이 120 °C에서 가수분해시키는 시간에 따라 파단응력이 어떻게 변하는가를 여러 번의 평균값으로부터 구하였다. 이때 파단응력 절대값 뿐만 아니라, 가수분해 전의 파단응력 값을 100%로 하였을 때 가수분해시킨 후의 값을 상대적으로 계산하여 구한 파단응력 유지율을 구하여 함께 나타내었다. Figure 8은 수분산시켜 얻은 PTMEG-WPU 및 NMP에 용해시켜 얻은 NMP-PTMEG-WPU 시료들의 인장응력 변화를 가수분해 시간에 대해서 나타낸 것이다. 전체적으로 보면 두 경우 모두 가수분해 시간이 길어짐에 따라 파단응력이 감소하는 경향을 나타내었으며, NMP-PTMEG-WPU의 경우 수분산 PTMEG-WPU 보다 훨씬 낮은 파단응력 값을 나타내고 있다. 이들을 상대비교 하

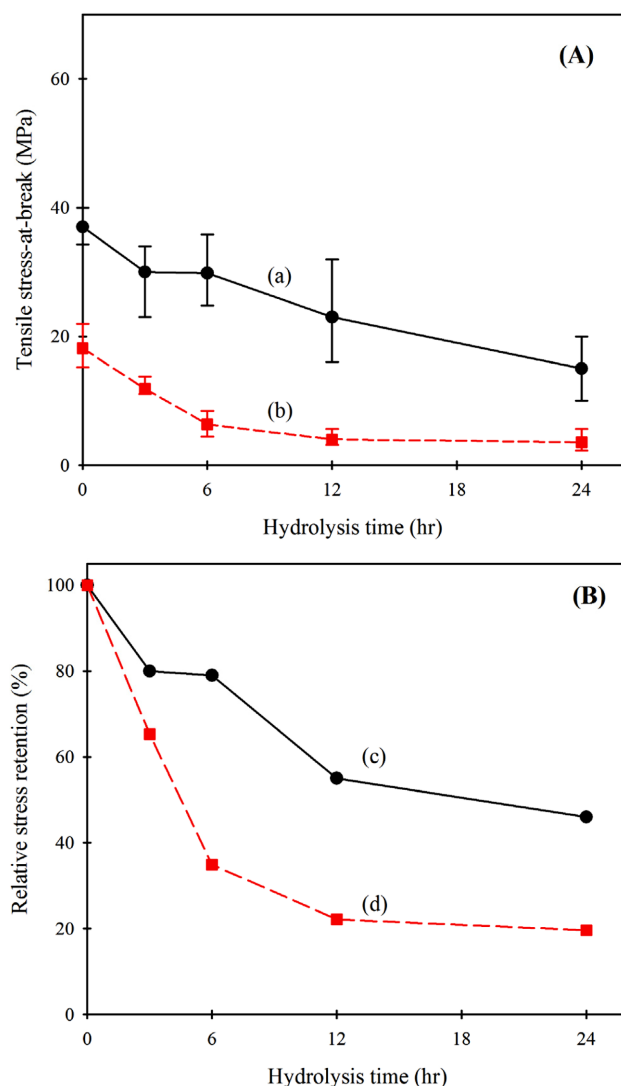


Figure 8. Changes in (A) tensile stress-at-break; (B) relative stress retention with the hydrolysis time at 120 °C, of (a, c) PTMEG-WPU films obtained from water dispersion; (b, d) NMP-PTMEG-WPU films obtained from NMP solution.

기 위하여 나타낸 가수분해 시간에 따른 파단응력 유지율 곡선(c, d)을 보면, 가수분해 시간이 같을 경우 수분산 상태에서 얻은 시료들의 파단응력 유지율이 훨씬 높게 나타나고 있다. 즉, 동일 가수분해 조건에서 NMP에 용해시켜 얻은 시료들에 비해 수분산 시료들의 파단응력 절대값이 클 뿐만 아니라 강도유지율도 훨씬 크게 나타나고 있다.

Figure 9는 수분산 상태에서 제조한 PC-WPU와 NMP에 용해시켜 제조한 NMP-PC-WPU 필름들을 120 °C에서 서로 다른 시간 동안 가수분해시켜 얻은 시료들의 파단응력(a, b) 및 파단응력 유지율(c, d)을 나타낸 것이다. Figure 8의 경우와 마찬가지로 가수분해 시간이 길어짐에 따라 파단응력이 감소하고 있으며, 수분산시켜 얻은 시료들이 NMP에 용해시켜 얻

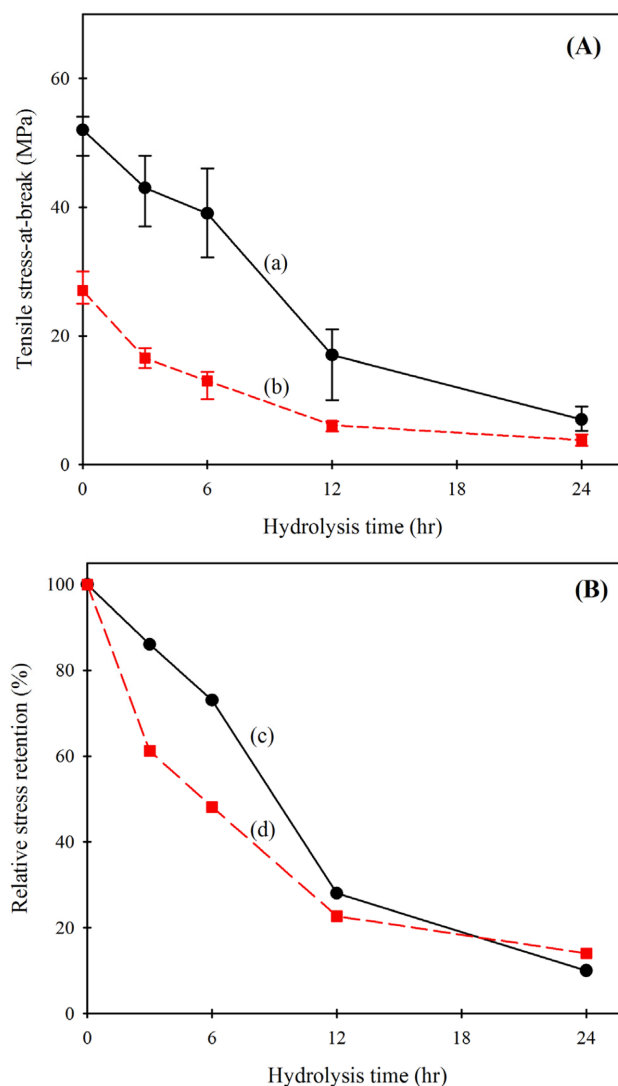


Figure 9. Changes in (A) tensile stress-at-break; (B) relative stress retention with the hydrolysis time at 120 °C, of (a, c) PC-WPU films obtained from water dispersion; (b, d) NMP-PC-WPU films obtained from NMP solution.

은 시료들의 파단응력 유지율보다 더 크게 나타나고 있다. PC-WPU에 대한 Figure 9의 결과를 PTMEG-WPU에 대한 Figure 8과 비교하면, 가수분해 시간 증가에 따른 파단응력 유지율이 PTMEG를 사용한 경우가 더 높게 나타나고 있는데, 이는 앞의 결과와 일치하는 것이다.

이같이 같은 화학구조를 갖는 WPU 시료라 할지라도 물에 분산시켜 얻은 시료와 유기용제인 NMP에 용해시켜 얻은 시료들의 가수분해 후 물성 변화가 다르게 나타난다. 이는 용매가 제거되면서 얻어진 WPU 필름 시료들의 물리적 구조가 다르기 때문이다. 이를 확인하기 위하여 NMP에 용해시켜 얻은 두 시료들을 120 °C에서 서로 다른 시간 동안 가수분해시킨 후 SEM 사진을 얻어 Figure 10에 나타내었다. 먼저 NMP-

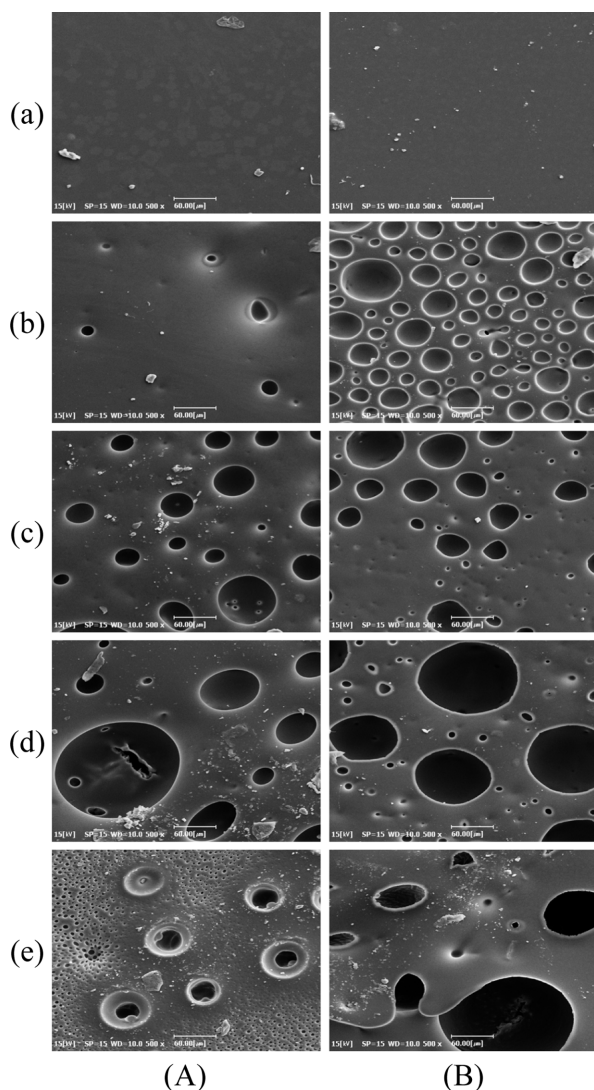


Figure 10. SEM images ($\times 500$) of (A) the NMP-PTMEG-WPU films; (B) the NMP-PC-WPU films hydrolyzed at $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ for (a) 0 h; (b) 3 h; (c) 6 h; (d) 12 h; (e) 24 h.

PTMEG-WPU 시료의 경우(Figure 10A), 수분산시킨 시료의 Figure 6A와는 달리 가수분해시키기 전에 입자를 형성하지 않고 균일한 상태를 나타내었다. 그러나 가수분해 시간이 길어짐에 따라 기공들이 형성되고 그 크기가 급격히 커졌으며, 이에 따라 강도 저하가 크게 나타난 것으로 판단된다. NMP-PC-WPU의 결과(Figure 10B)도 비슷한 모폴로지를 나타내는데, 빠른 시간에 기공이 형성되고 이들의 크기가 급격히 증가하였다.

결론

PTMEG 또는 PC 디올을 디올 화합물로 사용하면서 이소시아네이트 화합물로 IPDI를, 친수성 부여를 위해서 DMBA

를 사용하여 수분산 폴리우레탄(WPU)을 합성하고, 디올의 종류에 따른 물성 변화와 가수분해성 변화를 분석하였다. 또한 WPU 시료를 물에 분산시키지 않고 NMP에 용해시켜 얻은 시료들도 함께 분석하여 다음과 같은 결론들을 얻었다.

동일한 분자량의 디올 화합물을 사용하는 경우, PTMEG를 사용한 WPU 시료가 PC 디올을 사용한 경우보다 파단응력이 더 작다. 그러나 이들을 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 가수분해시키는 경우 동일한 가수분해 시간에서 PTMEG-WPU 시료가 PC-WPU 시료보다 더 높은 파단응력 유지율을 나타낸다.

PTMEG-WPU 시료의 경우 필름 제조 과정에서 입자들을 형성하며, 가수분해가 진행됨에 따라 기공이 생성되면서 점차 기공의 크기가 커지지만, PC-WPU 시료는 가수분해가 진행되더라도 기공이 생성되지 않는다.

PTMEG-WPU 및 PC-WPU를 NMP에 용해시켜 제조한 필름의 물성은 수분산 시료들에 비해 파단응력이 떨어지고 가수분해도 더 잘 된다. 즉, WPU 시료는 수분산 상태에서 만든 제품의 물성과 내가수분해성이 유기용매에 용해시켜 얻은 것들보다 더 우수하다.

WPU 고분자의 화학적인 구조와 필름 형성 시의 물리적인 구조가 이들의 가수분해 거동에 큰 영향을 미친다.

감사의 글: 이 연구는 산업통상자원부 산업기술혁신사업(청정생산기반전문기술개발사업)의 지원으로 수행되었으며(과제번호 10051842) 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. Kesslmeier and M. Staudt, *J. Atmos. Chem.*, **33**, 23 (1999).
2. S. Wang, H. M. Ang, and M. O. Tade, *Environ. Inter.*, **33**, 694 (2007).
3. B. V. Birnrich, *Prog. Org. Coat.*, **29**, 31 (1996).
4. D. A. Ley, D. E. Fiori, and R. J. Quinn, *Prog. Org. Coat.*, **35**, 109 (1999).
5. Y. Du, Z. Yang, and C. Zhou, *Macromol. Res.*, **23**, 867 (2015).
6. S. S. Lee, S. H. Lee, and D. S. Lee, *Polym. Korea*, **30**, 152 (2006).
7. Y. Xiao, X. Juj, Z. Liu, L. Jiang, and J. Lei, *Green Chem.*, **18**, 412 (2016).
8. K. Kojio, Y. Mitsui, and M. Jurukawa, *Polymer*, **50**, 3693 (2009).
9. S. Subramani, J. M. Lee, I. W. Cheong, and J. H. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **98**, 620 (2005).
10. X. D. Chen and Y. H. Yi, *Adv. Mater. Res.*, **549**, 17 (2012).
11. MS(Material Specification) 256-26, Hyundai Motors Co.
12. G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons, New York, p 115 (2004).
13. H. Lijie, D. Yongtao, Z. Zhiliang, S. Zhongsheng, and S. Zhihua, *Colloids Sufr. A*, **467**, 46 (2015).
14. M. F. Sonnenschein, *Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends*, John Wiley and Sons, New Jersey, USA, p 11 (2015).