

아지리딘 가교 결합이 PTMG-IPDI 및 PC-IPDI 수분산 폴리우레탄 필름의 가수분해에 미치는 영향

문선영 · 이희동 · 김영호[†]

송실대학교 유기신소재·파이버공학과

(2018년 2월 20일 접수, 2018년 3월 15일 수정, 2018년 4월 4일 채택)

Effects of the Aziridine Crosslinking on the Hydrolysis of PTMG-IPDI and PC-IPDI Water-borne Polyurethane Films

Seon Yeong Mun, Hee Dong Lee, and Young Ho Kim[†]

Department of Organic Materials and Fiber Engineering, Soongsil University, Seoul 06978, Korea

(Received February 20, 2018; Revised March 15, 2018; Accepted April 4, 2018)

초록: 폴리테트라메틸렌 글리콜(PTMG)-이소포론다이소시아네이트(IPDI) 및 폴리카보네이트(PC)-IPDI 수분산 폴리우레탄(WPU) 필름들과 이들을 2-메틸-1-아지리딘프로피오네이트(아지리딘 가교제)로 가교시킨 시료들을 제조한 후, 이들 가교 및 미가교 시료들을 120 °C의 오토클레이브 밀폐 수증기에서 가수분해시키고 가수분해 전후 시료들의 물성을 측정하여 아지리딘 가교결합 도입이 가수분해에 미치는 영향을 조사하였다. 아지리딘 가교제의 함량이 많아지면 가수분해 전 각 시료들의 파단응력이 감소하였지만, 가수분해 후의 물성 유지율은 미가교 시료보다 크게 증가하였다. PTMG-WPU 시료를 아지리딘 함량 1 pph 정도로 가교시키고 120 °C에서 24시간 이내에서 가수분해시키면 미가교 시료보다 파단응력 유지율이 크게 증가하였지만, PC-WPU 시료들은 가교결합 도입 효과가 크지 않았다. WPU 고분자의 화학적인 구조와 필름 형성 시의 물리적인 구조가 이들의 가수분해 전후의 물성 유지와 가교결합 도입 효과에 영향을 미쳤다.

Abstract: Polytetramethylene glycol (PTMG)-isophorone diisocyanate (IPDI) and polycarbonate (PC)-IPDI waterborne polyurethane (WPU) films were prepared and crosslinked with 2-methyl-1-aziridinepropionate (aziridine compound). The crosslinked and uncrosslinked samples were hydrolyzed with water vapor at 120 °C in an autoclave. The effects of the introduction of aziridine crosslinking on the hydrolysis and mechanical properties of the samples were investigated. When the content of aziridine crosslinking agent increased, the fracture stress of each sample decreased before hydrolysis, but the retention rate of mechanical properties after hydrolysis was significantly increased than that of uncrosslinked sample. When the PTMG-WPU film was crosslinked at an aziridine content of about 1 pph and hydrolyzed at 120 °C within 24 h, the retention rate of fracture stress was greatly higher than that of the uncrosslinked sample. However, PC-WPU samples did not show a significant crosslinking introduction effect. Both the chemical structure of WPU polymer and physical structure formed during film preparation affected the mechanical properties before and after hydrolysis and the effect of crosslinking introduction.

Keywords: waterborne polyurethane (WPU) film, PTMG-IPDI, PC-IPDI, hydrolysis, aziridine crosslinking, mechanical property.

서 론

제품 사용 시 휘발성 유기화합물들(VOCs)이 발생되지 않는 장점이 있는 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane,

WPU)은^{1,4} 폴리우레탄(PU) 합성 시 친수성 치환기를 포함시켜 중합하고 물에 분산시켜 제조되는데, WPU에는 친수성기가 포함되어 있기 때문에 유기용매에서 제조되는 유성 PU에 비해 가수분해가 되기 쉽다.⁵ 특히 WPU를 자동차 내장재에 사용하고자 하는 경우 120 °C 정도의 고온에서의 내가수분해성이 중요하게 되는데, 이러한 규격을 만족시키기가 쉽지 않다.

저자들은 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜(PTMG)과 폴리카보네이트 디올(PC 디올)을 각각 폴리올 성분으로 하고, 이

[†]To whom correspondence should be addressed.
ssyhkim@ssu.ac.kr, ORCID[®] 0000-0001-8889-3285
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

소시아네이트 성분으로 이소포론다이소시아네이트(IPDI)를, 친수성 부여를 위하여 디메틸올부타노산(DMBA)을 사용한 PTMG-IPDI 및 PC-IPDI WPU를 합성하고 이들의 물성과 120 °C에서의 가수분해 특성을 보고한 바 있다.⁶ 그 결과에 의하면 PTMG-IPDI WPU(이하 PTMG-WPU)와 PC-IPDI WPU(이하 PC-WPU) 모두 120 °C에서 쉽게 가수분해되면서 물성이 크게 감소하였으며, PTMG-WPU 시료가 PC-WPU 시료보다 내열성은 좋지 않았지만 가수분해 후의 물성 유지율은 상대적으로 더 우수하게 나타났다.

이같이 WPU 시료들이 유성 PU 시료들에 비해 가수분해에 취약하기 때문에 내가수분해성을 향상시킬 필요가 있다. 그러나 WPU의 내가수분해성을 향상시키는 내용에 대한 논문은 거의 찾아보기 힘들 뿐만 아니라, 일반 PU의 가수분해성 향상에 대한 논문도 많지 않다. PU의 내가수분해성 향상과 관련된 몇 가지 논문을 보면, Kim 등은⁷ 폴리(2,4-디에틸-1,5-펜타메틸렌 아디페이트) 글리콜(PDPAd)과 폴리(테트라메틸렌 아디페이트) 글리콜(PTAd)을 블렌딩한 결과, 결정화 온도와 점도, 열적 안정성 등이 향상되고 접착력과 가수분해 안정성이 개선되었다고 보고하였다. 또한 Askari 등은⁸ PTMG와 실리콘 화합물인 폴리디메틸실록산(PDMS)을 함께 디올 성분으로 사용하여 WPU 공중합체를 합성함으로써 필름 표면의 소수성과 내열성을 개선한 결과를 보고하였으며, 이러한 소수성 증가는 시료의 내가수분해성을 높일 것으로 기대된다. 그러나 이들 논문에서도 구체적으로 가수분해 거동이 어떻게 변화하였는지에 대해서는 언급이 없다.

이러한 점들을 고려하여 본 논문에서는 WPU에 가교결합을 도입하는 방법에 의하여 내가수분해성을 향상시키는 방법에 대해서 검토하였다. WPU를 합성할 때에는 DMBA와 같이 카복실기를 갖는 친수성 화합물을 함께 사용하는데, 이 카복실기와 반응하는 적절한 가교제를 사용하면 PU 분자사슬을 서로 가교시킬 수 있다.^{9,10} 이렇게 가교 결합이 도입되면 일부 주사슬이 가수분해되더라도 분자사슬이 연결되어 있기 때문에 물성 저하가 크지 않을 것으로 판단하였기 때문이다. 다만, 가교제로 사용하는 화합물의 영향으로 시료가 상해를 받아 가수분해성 뿐만 아니라 물성도 변할 수 있기 때문에 적절한 양을 사용하는 것이 중요하다. 본 연구에서는 카복실기와 쉽게 반응하는 아지리딘 계열의 2-메틸-1-아지리딘 프로피오네이트를 가교제로 사용하여 WPU를 가교시키고 이에 따른 시료들의 물성 및 내가수분해성 변화를 검토하였다.

WPU로 된 제품의 내가수분해성은 자동차 쉬트와 같은 자동차 용품으로 사용하고자 할 때 중요하게 된다. 앞에서 설명한 바와 같이 자동차 회사에서는 120 °C의 밀폐증기에서 일정시간 가수분해되지 않는 특성을 요구한다. 이러한 고온 밀폐증기에서의 가수분해는 100 °C 이하의 물 속에서 가수분해시킬 때보다 빠르게 일어나기 때문에 내가수분해성 변화를 쉽게 파악할 수 있다. 이에 따라 본 연구에서는 WPU 시료

들을 물 속에서가 아니라 120 °C의 오토클레이브 안에서 밀폐시간 상태에서 가수분해시키는 방법을 사용하였다.

실 험

시료 및 시약. 폴리올인 PTMG는 분자량 2000 g/mol인 BASF 제품을, PC 디올은 분자량 2000 g/mol인 Asahi Kasei 제품을, 친수성 부여를 위한 이온화제인 DMBA는 Perstop 제품을, 이소시아네이트인 IPDI와 시슬연장제인 1,4-부탄 디올(BD)은 모두 Aldrich 제품을, 중화제인 트리에틸 아민(TEA)은 삼전정밀화학사(한국) 제품을 각각 사용하였으며, 각 시약들은 모두 1급 이상의 것들을 별도의 정제 과정 없이 그대로 사용하였다. 가교제인 2-메틸-1-아지리딘프로피오네이트는 Aldrich 제품을 사용하였으며, 이후에서는 이를 “아지리딘 가교제”로 약기하기로 한다.

PTMG-WPU 및 PC-WPU 수지의 합성 및 필름 제조. PTMG(또는 PC 디올)와 IPDI, DMBA를 사용하여 교반기, 냉각기, 온도 조절기, 질소 유입구, 적하 깔대기가 장착된 4구 플라스크에서 고형분 30 wt%인 WPU를 합성하였으며, 단량체의 반응 몰비는 PTMG(또는 PC 디올) : DMBA : BD : IPDI = 60 : 40 : 25 : 128이었다. 이때의 반응식과 자세한 합성 방법 및 합성 조건은 전보에⁶ 자세히 설명되어 있다. 합성된 PTMG-WPU 및 PC-WPU 수지를 이형지 위에 일정량 캐스팅하고 상온에서 24시간 이상 건조한 후 80 °C 열풍건조기에서 1시간 동안 추가 건조하여 두께 약 100 μm인 필름으로 제조하였다.

WPU 시료에의 아지리딘 가교 도입. 합성된 PTMG-WPU 또는 PC-WPU 수지에 아지리딘 가교제를 수지 100 g 당 0.5, 1, 5, 10 g 만큼 추가로 넣어준 뒤(각각 0.5, 1, 5, 10 pph) 위와 같은 방법으로 이형지에 필름으로 캐스팅하였다. 이를 120 °C의 열풍건조기에서 1시간 동안 큐어링시키고 상온에서 24시간 이상 건조하였으며, 80 °C 열풍건조기에서 1시간 동안 추가 건조하여 두께 약 100 μm인 필름으로 제조하였다.

WPU 필름들의 120 °C 밀폐 증기 가수분해. 가교 및 미가교 WPU 필름 시료들을 이형지에 붙어 있는 상태로 120 °C의 오토클레이브에 넣고 밀폐 상태에서 서로 다른 시간 동안 가수분해시켰다. 이때 필름 시료들은 물 속에 넣지 않고 물 위에 위치시켜 밀폐 상태에서 증기에 의해 가수분해되게 하였다. 가수분해 후 상온에서 24시간 건조하고 80 °C의 열풍건조기에서 6시간 이상 추가 건조하였다. 가수분해 전후의 시료 건조 무게를 측정하고 이형지의 무게를 보정하여 무게 변화량으로부터 감량률을 구하였다.

기계적 물성 측정. 필름 시료들을 길이 20 mm, 폭 5 mm의 시편으로 만들어, 만능시험기(Hounsfield H10KS, 영국)를 사용하여 로드 셀 5000 N, 크로스헤드 속도 100 mm/min, 시료 파지 길이 10 mm로 하여 각 시료 당 10회씩 응력-변형률

(s-s) 곡선을 측정하여 파단 인장응력과 파단 변형률을 측정하였다. 각 시료들의 파단응력 값을 구한 후, 파단응력 유지율(%)을 식 (1)에 의하여 구하였다.

$$\text{파단응력 유지율(\%)} = \frac{\text{가수분해 후 시료의 파단응력(MPa)}}{\text{가수분해 전 시료의 파단응력(MPa)}} \times 100 \quad (1)$$

기타 분석. Bruker 사(영국)의 적외선 분광분석기(VERTEX 70)를 사용하여 스캔 수 512회, 해상도 1 cm⁻¹의 감쇠전반사(ATR) 법으로 필름 시료들의 FTIR 스펙트럼을 얻었으며, 필름 시료 표면을 금으로 코팅한 뒤 Coxem사(한국)의 주사전 자현미경(SEM, CX-100S)을 사용하여 SEM 이미지를 얻었다.

결과 및 토론

가수분해시킨 미가교 WPU 시료들의 IR 스펙트럼 분석. PU의 우레탄기는 완전히 가수분해되면 알콜과 아민으로 되면서 CO₂가 방출된다.^{11,12} 그러나 실제로는 PU에서 우레탄기 뿐만 아니라 디올 화합물과 기타 위치에서도 가수분해가 일어나기 때문에 매우 다양하고 복잡한 경로로 가수분해가 일어날 것으로 판단된다. 또한 PU 합성시 사용한 단량체의 종류에 따라서 가수분해 메커니즘이 달라지고 가수분해되는 속도도 달라진다. 폴리에스테르우레탄의 경우(예를 들어 PCL 계 PU) 에스테르기가 우레탄기보다 훨씬 쉽고 빠르게 가수분해되어 카복시산과 알콜로 되며, 우레아 결합은 우레탄 결합보다 빠르게 가수분해되어 아민과 CO₂로 되기 때문에 폴리우레아우레탄은 PU보다 빠르게 가수분해 된다고 보고되고 있다.¹³

이러한 반응은 일반적으로 유기용매에서 합성된 PU 시료에 대한 것으로, WPU 시료의 경우 이와 같은 방법으로 가수분해되는지 아니면 다른 경로로 가수분해되는지 등에 대한 자세한 가수분해 메커니즘은 문헌에 보고되어 있지 않은 상태이다. 다만, WPU는 수분산성을 위해 친수성기가 포함된 물질을 사용하기 때문에, 물이 시료 내부로 침투되는 성질이 유성 PU와는 다르고 가수분해 거동도 다를 것으로 예상된다. 물이 PU 내부로 침투되는 특성은 WPU의 화학적 구조와 물리적 구조에 따라 달라지며, 이는 다시 가수분해의 용이성과 연관되어질 것으로 판단된다.

PU가 물에 의해 가수분해되면 주사슬의 우레탄기 또는 폴리올이 절단되고 새로운 기능이 생성되기 때문에, 가수분해된 시료들의 FTIR 스펙트럼에서 어떤 기능이 없어지고 어떤 기능기들이 생성되었는지 검토하면 가수분해 경로를 분석할 수 있을 것으로 기대된다. 이에 따라 PTMG-WPU 및 PC-WPU 시료들의 가수분해 전후 FTIR 스펙트럼들을 얻고 이들을 분석하였다. 한편, FTIR 스펙트럼에서 나타나는 피크들의 크기는 시료의 양에 따라 달라지기 때문에 시료간의 정확한 상대 비교가 곤란하다. 이 경우 IR 스펙트럼 전체를 노

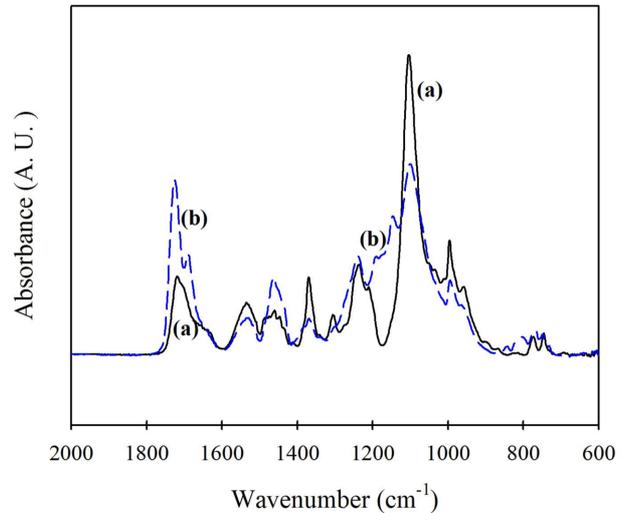


Figure 1. FTIR spectra of PTMG-WPU films (a) before; (b) after hydrolysis at 120 °C for 24 h.

르말화(normalization)시키는 방법을 사용하면 상대 비교가 가능하다. 이는 얻어진 전체 영역의 스펙트럼에서 베이스라인을 그리고, 그 내부 전체 면적을 1로 한 후 각 피크를 이에 대한 상대 크기로 나타내는 방법이다. 모든 스펙트럼들의 내부 면적을 1로 하였기 때문에 시료간 상대 비교가 가능하다.

Figure 1은 PTMG-WPU 필름을 120 °C의 밀폐 수증기에서 24시간 가수분해시킨 시료와 가수분해시키지 않은 시료의 FTIR 스펙트럼을 노르말화시킨 후 600~2000 cm⁻¹ 부분만 나타낸 것이다. WPU 시료에서 1640~1750 cm⁻¹에서 나타나는 카보닐(C=O) 피크는 에스테르기 카보닐, 수소 결합된 카보닐 및 우레탄기 카보닐 등 크게 3가지로 이루어져 있다.¹⁴ Figure 1에서 1715 cm⁻¹에 있는 큰 피크는 우레탄기의 에스테르 카보닐기에 의해서, 1690~1700 cm⁻¹에 있는 쇼울더 형태의 작은 피크는 친수성 부여를 위해 사용한 DMBA의 카복실기의 카보닐기에 의해 나타난 것이며, 1100 cm⁻¹에 있는 큰 피크는 PTMG의 C-O-C 기에 기인한다.¹⁴ 이를 가수분해시킨 시료에서는 1100 cm⁻¹에 있는 C-O-C 피크의 크기가 감소하고, 1690 cm⁻¹ 카복실기의 카보닐 피크 크기가 상대적으로 커지고 있다. 이로부터 PTMG의 에테르 결합이 끊어지면서 1690 cm⁻¹ 카복실기 형태의 카보닐기 피크가 생성된 것으로 판단하였다. 한편, 1530 cm⁻¹의 우레탄 아마이드 II 피크의 크기가 감소하는 것으로부터 우레탄기의 절단도 일어났음을 알 수 있다.

Figure 2는 PC-WPU 시료의 가수분해 전후 FTIR 스펙트럼으로, PTMG-WPU에 비해 가수분해 전과 후의 스펙트럼 변화가 현저히 작게 나타났다. 1738 cm⁻¹에서 나타나는 카보네이트 그룹의 C=O 피크와 1238 cm⁻¹의 카보네이트 그룹 내 C-O 피크가 약간 감소하여 가수분해가 된 것을 알 수 있다. 또한 1126 cm⁻¹에서 C-OH 말단에 해당하는 피크가 나타나고

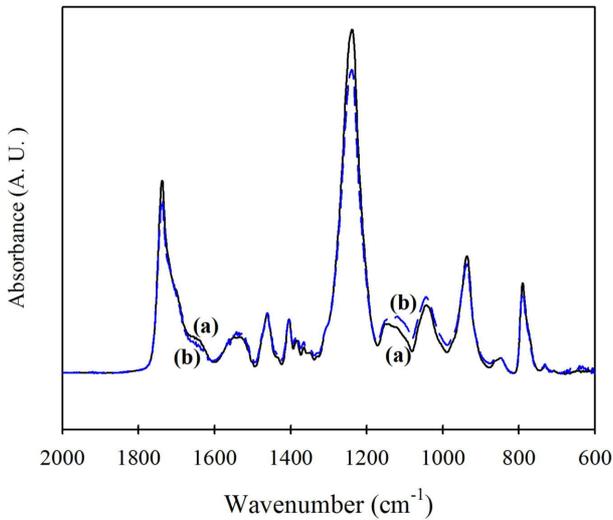
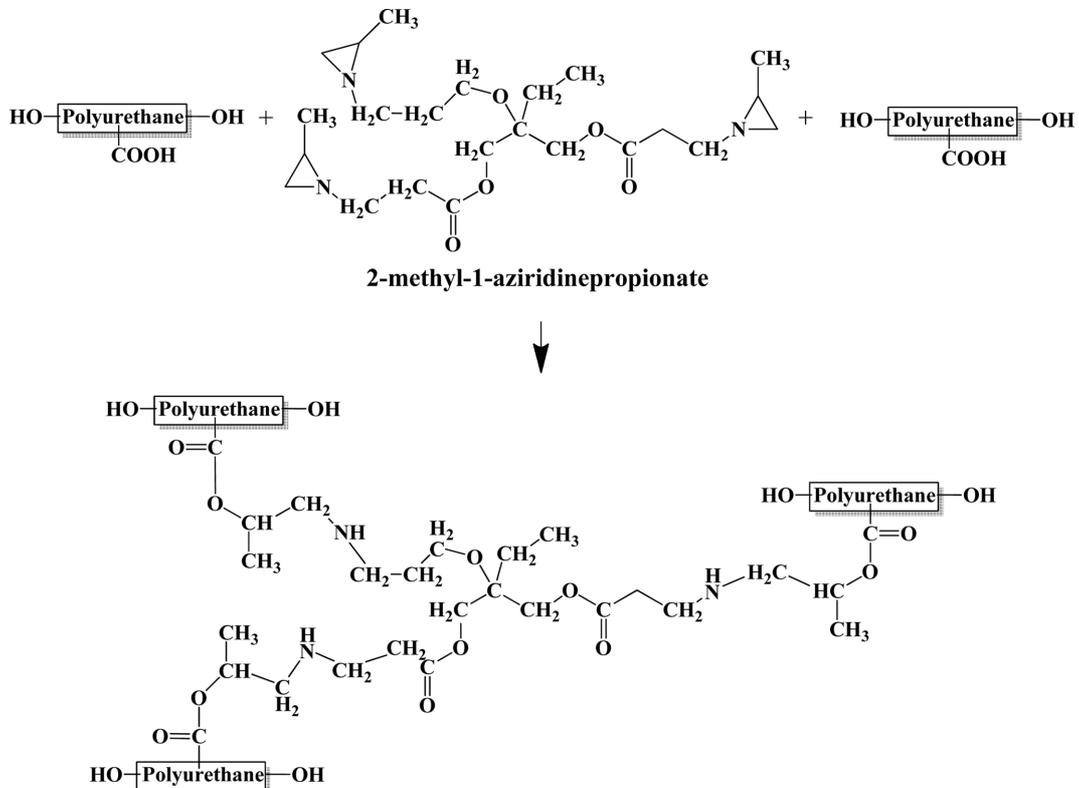


Figure 2. FTIR spectra of PC-WPU films (a) before; (b) after hydrolysis at 120 °C for 24 h.

있어 가수분해에 의해 카보네이트기가 절단되며 알코올 말단이 생성된 것으로 판단된다. 이같이 PC-WPU 시료에서는 가수분해 후 새로운 피크가 거의 나타나지 않고 있어 친수성기인 DMBA 부분이 잘 절단되기 보다는 전체적으로 비교적 고르게 주사슬이 절단되는 것으로 판단하였다.

결론적으로 PTMG-WPU 및 PC-WPU 두 시료 모두 가수분해에 의해 우레탄 결합의 절단이 일어나지만, PTMG-WPU는 폴리올의 절단이 두드러지게 나타난 반면, PC-WPU에서는 폴리올의 절단이 심하지 않게 나타났다. 즉, WPU에 존재하는 친수성기와 함께 WPU를 구성하는 폴리올의 종류가 WPU의 가수분해성에 영향을 미치는 큰 요인이라는 것을 알 수 있다.

아지리딘 화합물로 가교시킨 WPU 필름들의 기계적 물성 변화. 아지리딘 가교제는 큐어링에 의하여 주사슬에 존재하는 DMBA의 카복실기와 반응하여 Scheme 1과 같이 가교를 형성한다. 이러한 가교결합의 도입은 내가수분해성에 영향을 미치지만, WPU 시료들의 물성에도 영향을 미칠 것으로 판단된다. 본 연구에서는 친수성인 DMBA의 양(몰 비)을 일정하게 하면서 WPU 시료들을 합성하였기 때문에 가교 반응에 참여할 수 있는 양이 제한되어 있다. 이런 상태에서 아지리딘 가교제의 함량을 변화시키면 가수분해 전 WPU 필름 시료들의 물성이 어떻게 변하는가를 알아보기 위해, 여러 함량의 아지리딘 가교제가 포함된 PTMG-WPU 및 PC-WPU 필름들의 응력-변형률(s-s) 곡선을 얻고 이들로부터 파단응력들을 구하여 이를 아지리딘 가교제 함량에 대해 나타낸 것이 Figure 3이다. 이때 가교제 함량은 part per hundred(pph), 즉 수지 100 g 당 추가한 가교제의 무게로 나타내었다.



Scheme 1. Crosslinking of WPU with 2-methyl-1-aziridinepropionate.

가수분해시키기 전의 두 종류 WPU 시료들은 모두 아지리딘 가교제 함량이 많아지면 전체적으로 파단응력이 크게 저하하는 경향을 나타내었다. 다만, PTMG-WPU 시료는 가교제 함량이 0.5 pph일 때 가교제를 추가하지 않은 경우보다 약간 증가하였지만 이후 가교제 함량이 많아지면 파단응력이 크게 감소하는 경향을 나타내었다.

일반적으로 고분자에 가교결합이 도입되면 파단 강도가 증가하리라는 예상과 달리 대부분 강도가 저하하는 경향이 나타난다. 이러한 현상은 본 실험에 국한되는 것이 아니라 고분자 시료에 가교결합을 도입시킬 때 일반적으로 나타나는 현상이다. 널리 알려진 예로는, 면섬유에 가교결합을 도입시켜 분자사슬의 움직임은 억제함으로써 구김방지성을 부여하고자 할 때 강도가 심하게 감소하는 것이다. 이는 고분자에 도입되는 가교결합이 시료 전체에 균일하게 분포되지 않고 일부분에 편재되는 현상과 가교 반응에 사용한 약제에 의한 부반응으로 일부 주사슬이 절단되기 때문이다. 즉, 고분자 사슬의 손상 없이 가교결합이 도입되면 파단응력이 증가할 수 있지만, 실제로는 일부 고분자 사슬이 절단되고 불균일한 가교결합이 도입된다. 이 경우 분자 사슬이 짧아져 강도가 감소한 부분과 강도가 큰 부분이 혼재하게 되고, 이러한 경우 섬유나 필름과 같은 집합체 시료에서 나타나는 강도는 균일한 강도를 갖는 시료보다 더 낮게 나타나기 때문이다.^{15,16}

PTMG-WPU 및 PC-WPU로 합성 시 사용한 디올의 종류가 다르더라도 두 시료 모두 전체적으로 아지리딘 함량 증가에 따른 강도 저하가 매우 심하였고 그 감소 경향도 비슷하게 나타났다. 아지리딘 가교제를 1 pph 보다 많이 사용하면 강도가 50% 이하로 크게 감소하였기 때문에 가급적 그 사용량을 줄여야 함을 알 수 있다. PTMG-WPU의 경우 아지리딘

함량이 0.5 pph로 매우 소량 사용하면 가교제에 의한 상해보다 소량 도입된 가교에 의해 파단응력이 증가하였다. 따라서 WPU 시료에 아지리딘 가교제를 사용하여 내가수분해성을 향상시키고자 하더라도, 가수분해시키기 전의 상태에서 단순히 가교제 도입 때문에 시료들의 강도가 크게 저하하기 때문에 이를 고려하여 가교제의 양을 조절할 필요가 있다.

아지리딘 화합물로 가교시킨 WPU 필름들의 내가수분해성 변화. 본 연구에서 WPU에 아지리딘 가교제를 첨가한 주목적은 물성을 변화시키는 것이 아니라 내가수분해성을 향상시키고자 한 것이다. 위에서 설명한 바와 같이 WPU에 아지리딘 가교제를 첨가하면 함량에 따라 다르지만 파단응력이 감소하여 물성이 좋지 않게 된다. 그러나 이들 시료들을 가수분해시키면 물성이 어떻게 변하는가를 알아보기 위하여, 여러 가지 함량의 아지리딘 가교제로 가교시킨 WPU 필름들을 120 °C의 밀폐 증기에서 24시간 동안 가수분해시킨 시료들을 준비한 후 이들의 s-s 곡선으로부터 파단응력을 구하여 Figure 4에 나타내었다. 먼저 이를 가수분해시키기 전의 결과인 Figure 3과 비교하면 전체적으로 파단응력 값들이 크게 감소하였다. 아지리딘 가교제 함량에 따른 경향을 보면, PTMG-WPU 시료는 아지리딘 함량 1 pph 이하에서 파단응력 값들이 크게 증가하였다가 다시 감소하여 5 pph보다 많아지면 가교제가 없는 경우보다 더 작아졌다. PC-WPU 시료도 아지리딘 함량 1 pph까지는 약간 증가하다가 이후 감소하는 경향을 나타내었으며 그 값들이 매우 작게 나타났다. 동일 아지리딘 함량에서 비교하면, 가수분해시키기 전인 Figure 3에서는 PC-WPU 시료들이 PTMG-WPU 시료들보다 큰 값들을 나타내었지만 가수분해 후인 Figure 4에서는 PC-WPU 시료들의 값들이 PTMG-WPU 보다 훨씬 작게 나타났다.

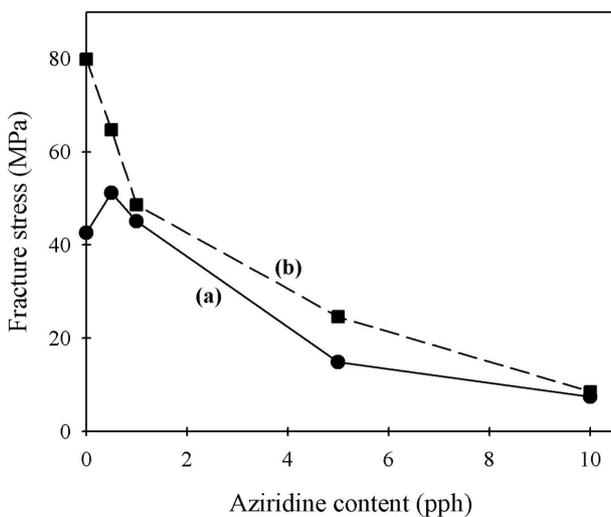


Figure 3. Changes in the fracture stress of aziridine crosslinked (a) PTMG-WPU film; (b) PC-WPU film according to aziridine content before hydrolysis.

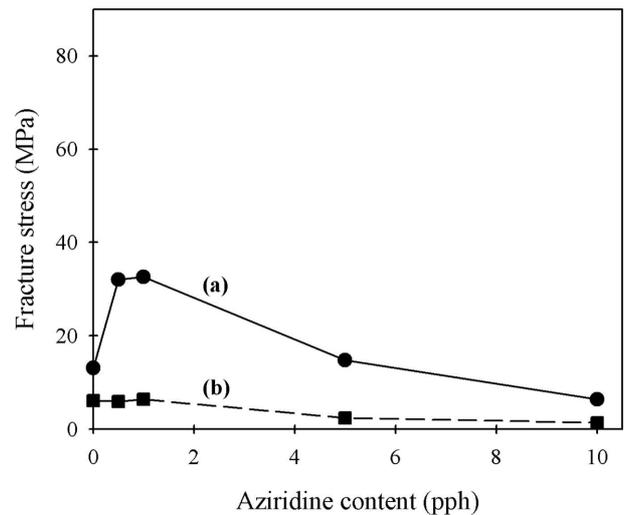


Figure 4. Changes in the fracture stress of aziridine crosslinked (a) PTMG-WPU films; (b) PC-WPU films hydrolyzed at 120 °C for 24 h according to aziridine content.

이같이 아지리딘 함량이 많아지면 가수분해 후에 두 종류 시료 모두 파단응력이 크게 감소하는 것으로 나타났지만, 이러한 파단응력 감소가 가수분해에 의한 감소인지 아니면 아지리딘 가교제 첨가에 의한 감소인지를 분리해서 검토할 필요가 있다. 이는 Figure 3의 결과에 의하여 아지리딘 가교제 함량이 많아지면 가수분해시키기 전에 이미 강도가 많이 감소하는 것으로 나타났기 때문이다. 가수분해 후의 강도 감소가 가교제에 의한 영향인지 아니면 가수분해에 의한 영향인지를 알아보기 위하여 Figure 3과 4의 결과를 사용하여 상대적인 강도유지율을 비교하였다.

상대적인 강도유지율은 3가지로 나누어 분석하였다. 먼저 아지리딘 가교제를 사용하지 않은 시료의 가수분해 전 값을 100%로 하여 가수분해시킨 후의 값을 비교하는 방법(상대비교 a)을 사용하였다. 이렇게 하면 가수분해 후에 파단강도가 상대적으로 어떻게 변하는 가를 알 수 있지만, 가교제에 의한 강도 감소와 가수분해에 의한 강도 감소가 함께 나타나 두 효과를 분리하여 검토할 수 없다. 이에 따라 동일한 아지리딘 함량에서 가수분해 전후의 파단강도를 비교하였다(상대비교 b). 이는 가수분해 전에 가교제에 의해 상해를 받은 시료의 값을 100%로 하고 이에 대한 가수분해 후의 값을 상대적으로 나타낸 것이기 때문에, 가수분해에 의해 파단강도 값들이 얼마나 더 줄어들었는지를 알 수는 있지만 가교제가 내 가수분해성에 얼마나 영향을 미쳤는지를 정확히 알 수는 없다. 아지리딘 가교제는 내가수분해성을 높히려는 목적으로 사용하였는데, 단순히 가교제 사용만으로 가수분해 전에 강도가 저하하기 때문에 이미 줄어든 강도에 대한 상대 비교에서 정확한 효과를 알 수 없다. 이를 고려하여 아지리딘 가교제를 사용하지 않은 상태(0 pph)에서 가수분해시킨 시료의 값을 100%로 하고, 이에 대한 가수분해 후의 값을 비교한 값(상대비교 c)을 구하였다. 시료들을 가수분해시키면 강도가 저하하기 때문에, 가교제가 없을 때 나타나는 값에 대한 비교인 세 번째 방법이 내가수분해성에 미치는 가교제의 효과를 제대로 설명한다고 할 수 있다.

Figure 5(A)는 이러한 3가지 상대비교 방법으로 구한 PTMG-WPU 시료의 파단응력 유지율을 아지리딘 가교제 함량에 대해서 나타낸 것이다. 먼저 가교제 없이 가수분해시키기 전과 비교한 (a)를 보면, 가교제 함량이 1 pph로 될 때까지 상대강도가 증가하여 가교제에 의해 상대강도가 증가하는 하지만 그 값은 최대 0.76 정도로 1보다 작은 값을 나타내었다. 이후 가교제 함량이 많아지면 상대강도는 점차 더 줄어든다. 이는 가수분해시키기 전 시료의 값을 비교 대상으로 하였기 때문으로, 가교제가 없는 경우에도 가수분해에 의해 약 0.31 정도를 나타내었다. 아지리딘 함량이 일정한 상태에서 가수분해 전후의 값을 비교한 (b)를 보면, 아지리딘 함량이 많아지면 강도유지율이 증가하여 아지리딘 가교결합 도입이 효과가 있음을 보여준다. 그러나 이 값도 아지리딘 함량

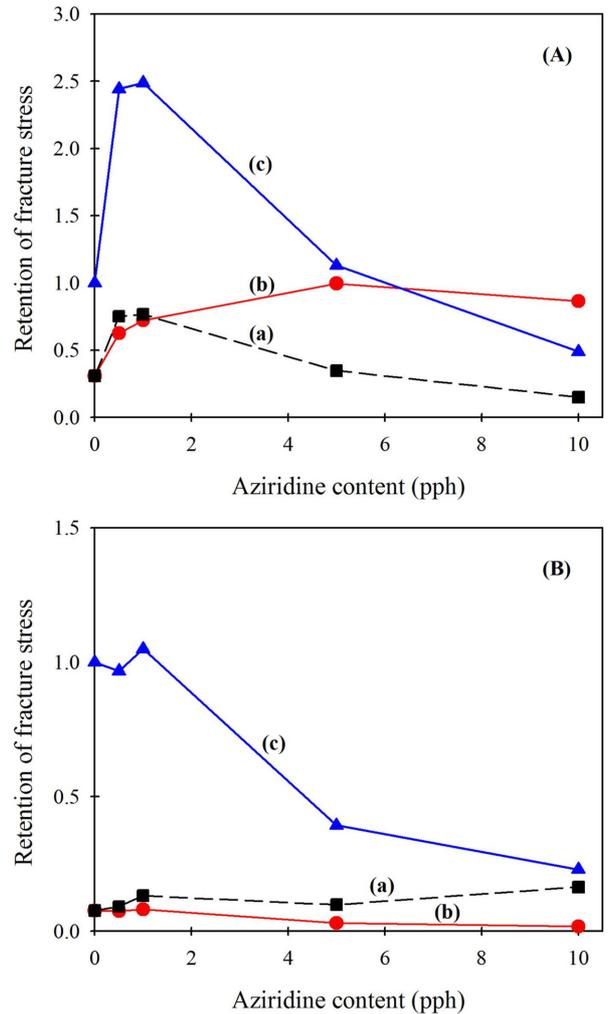


Figure 5. Relative fracture stress of aziridine crosslinked (A) PTMG-WPU; (B) PC-WPU films with various aziridine contents hydrolyzed at 120 °C for 24 h. Relative values of (a) [after hydrolysis]/[before hydrolysis without aziridine]; (b) [after hydrolysis]/[before hydrolysis at the same aziridine content]; (c) [after hydrolysis]/[after hydrolysis without aziridine].

5 pph에서 최대 1.0 정도로 나타났는데, 이는 가수분해 전후의 강도가 같은 값을 갖는다는 것으로 이 값만 보면 내가수분해성이 개선되었다고 할 수 없다. 그러나 가교제없는 시료의 가수분해 후 값과 비교한 (c)를 보면 아지리딘 가교제의 효과를 확실히 알 수 있다. 즉, 아지리딘 가교제를 첨가하지 않은 PTMG-WPU 시료는 120 °C에서 4시간 동안의 증기 가수분해에 의해 파단강도가 원 시료의 0.31 정도로 감소하는데 비해, 가교제를 1 pph 첨가하면 원 시료의 0.76 정도의 높은 값을 유지하여 상대적인 유지율 증가가 2.5배 정도에 달하였다. 그러나 아지리딘 함량이 이보다 많아지면 상대강도 유지율이 다시 크게 감소하기 때문에, PTMG-WPU 시료의 경우 아지리딘 함량을 1 pph 정도로 사용하는 것이 적합하다

고 판단된다.

Figure 5(B)는 PC-WPU 시료의 3가지 상대 강도 변화를 아지리딘 함량에 대해서 나타낸 것으로, PTMG-WPU와는 다른 양상을 나타내고 있다. 먼저 가수분해 전 미가교 시료와 비교한 (a)를 보면, 그 값들이 모두 0.08 이하를 나타내 가수분해에 의하여 파단강도가 크게 감소하며 PTMG-WPU보다 훨씬 가수분해에 의해 상해를 많이 받고 있다. 동일 아지리딘 함량에서 가수분해 전후 상대 값을 나타낸 (b)에서도 아지리딘 함량에 따라 다소 상대값이 커지기는 하지만, 0.18 이하의 값으로 전체적으로 매우 낮은 값이었다. 가교제 없이 가수분해한 시료와 비교한 (c)를 보면, 값이 1.0 pph일 때 1.05로 커지기는 하지만 이후 그 값들이 크게 감소하고 있다. 즉, PTMG-WPU와는 달리 PC-WPU 시료에서 아지리딘 가교제 사용은 120°C에서 24시간 가수분해시킨 시료들의 내가수분해성 향상에 거의 도움이 되지 않는다는 것을 나타낸다. 이는 전보에서⁶ 설명한 바와 같이 PC-WPU 시료가 PTMG-WPU에 비해 훨씬 쉽게 가수분해되기 때문이다. 전보의 실험 결과에 의하면 PC-WPU 시료는 120°C에서의 가수분해 시간이 6시간 이상으로 되면 파단응력 저하가 매우 심하게 나타났다.

한편, 여러 가지 가교제 함량으로 가교시킨 PTMG-WPU 필름 및 PC-WPU 필름에 대해서 120°C에서 가수분해시킨 시간에 따른 파단응력 변화를 Figure 6 및 Figure 7에 나타내었다. PTMG-WPU 필름의 경우(Figure 6), 가교시키지 않은(0 pph) 시료는 가수분해시키면 120°C에서 12시간까지는 파단응력이 급격히 감소하다가 이후 가수분해 시간이 길어지더라도 파단응력이 거의 일정하게 유지되었다. 그러나 가교제를 0.5 및 1 pph 사용하면 가교제를 사용하지 않은 시료보다 파단응력이 더 큰 값을 나타내면서 가수분해 시간에 따라 파단응력이 저하되는 정도가 둔화되고 있어 가교제 첨가가 내가수분해성 향상에 크게 기여함을 알 수 있다. 다만, 가교제 함량이 5 pph 정도로 커지면 가교제에 의한 상해가 커져서 24시간 가수분해시켰을 때 파단응력이 미가교 시료와 비슷하게 나타나, 앞의 설명과 같이 가교제를 1 pph 정도 소량 사용하는 것이 적합함을 알 수 있다.

120°C에서 가수분해시킨 시간에 따른 가교된 PC-WPU 필름의 파단응력 변화를 나타낸 Figure 7을 보면, 전체적으로 가수분해 시간에 따른 강도 저하 경향이 PTMG-WPU 보다 훨씬 심하게 나타났다. 가수분해시키기 전에는 PC-WPU 시료의 파단응력이 PTMG-WPU보다 큰 값을 나타내었지만 가수분해 시간이 길어지면 그 값들이 더 급격히 저하하였다. 아지리딘 가교제를 첨가하면 가수분해시키기 전의 파단응력이 미가교 시료보다 작아지기는 하였지만, 가수분해 시간이 6시간 이상으로 길어짐에 따라 오히려 더 큰 파단응력을 나타내고 있다. 다만, PC-WPU의 경우에도 가교제를 5 pph 사용하면 동일한 가수분해 시간에서 파단응력이 미가교 시료보다

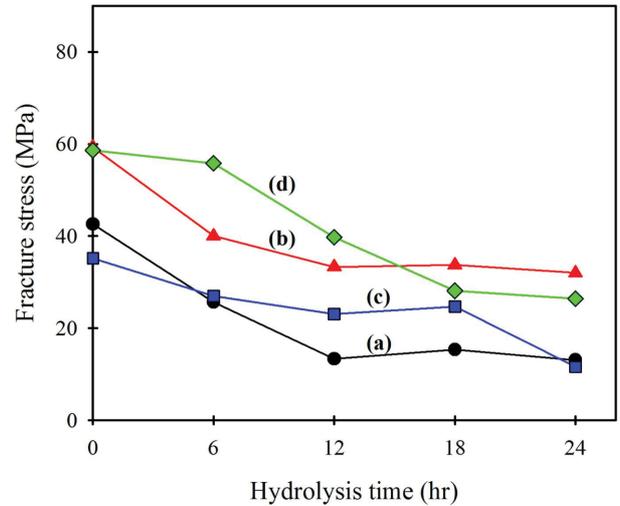


Figure 6. Changes in the fracture stress of PTMG-WPU films according to the hydrolysis time at 120°C. Aziridine content (pph): (a) none; (b) 0.5; (c) 1; (d) 5.

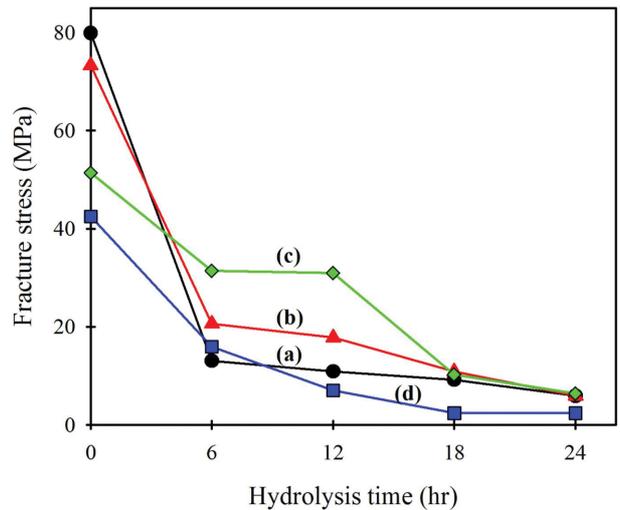


Figure 7. Changes in the fracture stress of PC-WPU films according to the hydrolysis time at 120°C. Aziridine content (pph): (a) none; (b) 0.5; (c) 1; (d) 5.

강도가 더 떨어졌는데, 이는 가수분해시키기 전의 강도가 이미 많이 감소되어 있기 때문이다. 따라서 PC-WPU 시료들도 120°C에서 12시간 이내의 시간동안 가수분해시키는 경우 0.5~1 pph의 아지리딘 가교제 사용이 내가수분해성 향상에 도움이 된다는 것을 알 수 있다.

아지리딘 가교제로 가교시킨 두 필름 시료들의 가수분해 거동 변화는 SEM 사진에서도 확연하게 나타났다. Figure 8은 적절한 농도라고 판단된 1 pph의 아지리딘 가교제로 가교시킨 PTMG-WPU 필름을 120°C에서 서로 다른 시간 동안 가수분해시킨 시료들의 SEM 사진들이다. 이를 보면 1 pph

아지리딘 가교제로 가교시킨 PTMG-WPU 시료는 가수분해 후 미가교 시료와 전혀 다른 모폴로지를 나타내고 있다. 즉, 가교시키지 않은 PTMG-WPU 필름은 입자들의 집합체 상태로 존재하면서 가수분해 시간이 길어짐에 따라 기공이 형성되고 이 기공이 점차 커지는 것으로 나타났지만, 1 pph로 가교시킨 PTMG-WPU 시료는 가수분해 전 상태에서 전혀 입자를 형성하지 않고 균일한 모폴로지를 나타내었으며 가수분해 시간이 길어지더라도 기공이 거의 생성되지 않았다. 즉, PTMG-WPU 시료에 가교결합이 소량 도입되면서 필름 형성 시 균일한 상태로 되고, 이에 따라 가수분해에 내성이 생겨 내가수분해성이 향상된 것으로 판단된다. 물론, WPU에 가교결합이 도입됨에 따라 분자와 분자 사이의 인력인 물리적인

2차 결합이 일부 1차 화학결합으로 된 것이 내가수분해성 향상의 주원인으로 판단된다.

한편, PC-WPU 필름을 1 pph로 가교시킨 시료들의 가수분해 시간에 따른 표면 SEM 사진을 나타낸 Figure 9를 보면, 가수분해 전 상태는 미가교 PC-WPU와 비슷하지만 가수분해가 진행됨에 따라 오히려 기공이 새로 형성되면서 점차 크기가 커지고 기공의 크기도 매우 불균일하게 큰 것과 작은 것이 공존하였다. 이렇게 가수분해에 의해 기공이 형성됨에 따라 파단응력 저하가 커진 것으로 보인다.

이렇게 두 종류 시료는 가교결합의 도입이 가수분해 및 모폴로지에 미치는 영향이 다르게 나타났다. 미가교 PTMG-WPU 시료의 경우 필름 형성 시 입자들이 생성되면서 불균

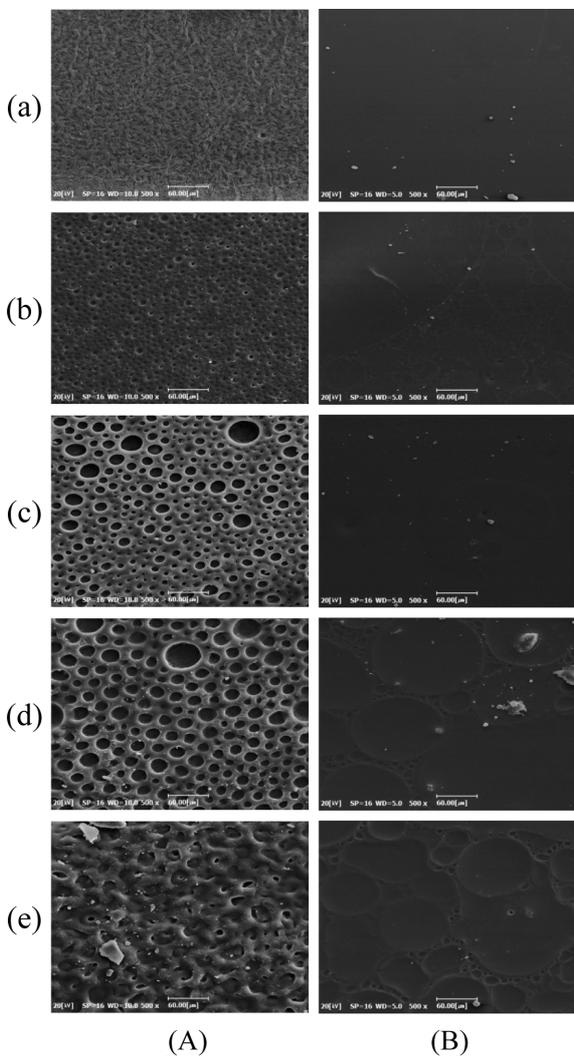


Figure 8. SEM images ($\times 500$) of the PTMG-WPU films hydrolyzed at 120 °C for (a) 0 h; (b) 3 h; (c) 6 h; (d) 12 h; (e) 24 h. (A) not crosslinked; (B) crosslinked with 2-methyl-1-aziridinepropionate of 1 pph (scale bar: 60 μm).

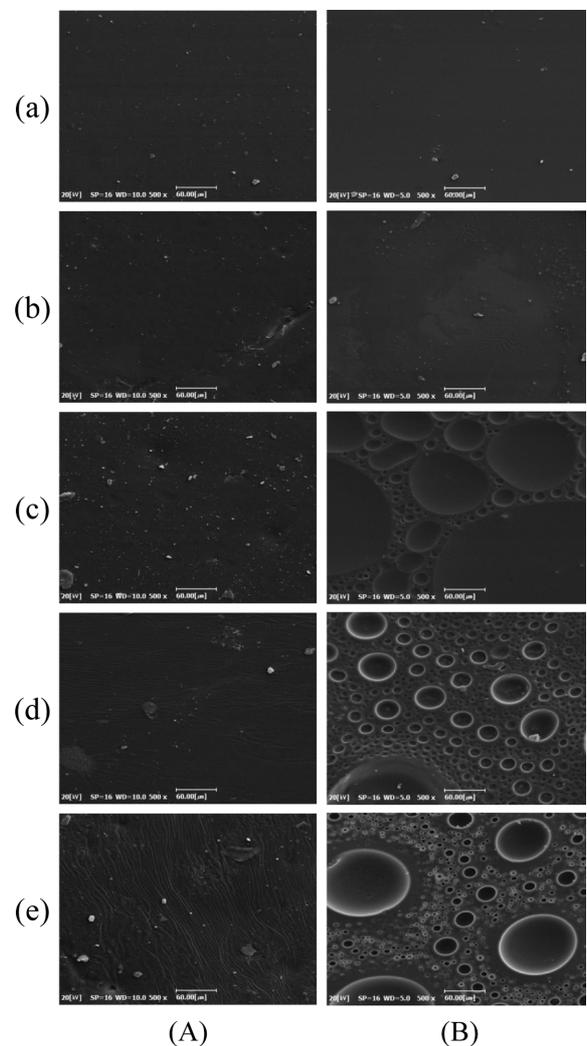


Figure 9. SEM images ($\times 500$) of the PC-WPU films hydrolyzed at 120 °C for (a) 0 h; (b) 3 h; (c) 6 h; (d) 12 h; (e) 24 h. (A) not crosslinked; (B) crosslinked with 2-methyl-1-aziridinepropionate of 1 pph (scale bar: 60 μm).

일한 필름으로 되고, 이를 120 °C의 고온에서 가수분해시키면 불균일한 표면 때문에 기공이 생성되면서 그 기공이 커지지만, 1 pph 정도 소량의 아지리딘 가교제로 가교시키면 만들어진 필름에 입자 형상이 나타나지 않고 균일한 필름이 되어 120 °C에서 가수분해시키더라도 기공이 만들어지지 않고 따라서 내가수분해성이 크게 향상되었다. 반면에, 미가교 PC-WPU 필름은 입자가 없는 균일한 형상을 나타내면서 가수분해가 되어도 기공이 생성되지 않았지만, 1 pph 아지리딘 가교제로 가교시키면 오히려 불균일 상태의 필름으로 되면서 가수분해 시간이 길어지면 기공이 생성되고 점차 커지기 때문에 가수분해 시간이 길어지면 파단응력 저하가 심하게 나타났다. 이는 가교결합이 불균일하게 생성되었기 때문으로 보인다.

본 연구에서는 PTMG 및 PC 디올을 기반으로 한 WPU 필름에 대해서 모두 아지리딘 가교제를 사용하였지만, 이상의 실험 결과를 고려해 보면 WPU 합성시 사용하는 디올 화합물의 종류에 따라 가교제의 종류를 달리할 필요가 있음을 알 수 있다. 이러한 화학적 구조 차이뿐만 아니라 필름이 만들어진 물리적인 구조도 가수분해에 영향을 미칠 수 있기 때문에, 입자를 형성하지 않고 균일한 필름을 제조하는 조건에 대한 연구도 필요하다고 생각된다.

결 론

PTMG 또는 PC 디올을 디올 화합물로 사용하면서 이소시아네이트 화합물로 IPDI를, 친수성 부여를 위해서 DMBA를 사용하여 PTMG-WPU 및 PC-WPU 수지를 합성하고 이들 WPU 필름을 여러 함량의 아지리딘 화합물로 가교시킨 후 120 °C 밀폐 수증기에서 가수분해시킨 시료들을 얻고, 이들의 물성과 특성을 분석하여 다음과 같은 결론들을 얻었다.

PTMG-WPU 및 PC-WPU에 아지리딘 가교제를 1 pph 이내로 소량 첨가하면 가수분해에 의한 물성 저하를 크게 줄여 내가수분해성을 향상시킬 수 있다. 이때 PC-WPU 시료보다 PTMG-WPU 시료의 경우 아지리딘 가교결합 도입 효과가 더 좋다.

PTMG-WPU의 경우 아지리딘 가교제가 첨가되면 미첨가 시료에 비해 가수분해 전 파단응력은 감소하지만, 0.5~1 pph 농도의 가교제를 사용하면 가수분해 후의 파단응력이 상대적으로 크게 증가한다. 특히 120 °C에서 12시간 이내의 시간 동안 가수분해시키면 강도유지율이 크게 높아진다.

PC-WPU 시료들도 아지리딘 가교제를 1 pph 이내로 소량

첨가하고 120 °C에서 12시간 이내의 시간 동안 가수분해시키면 파단응력이 미가교 시료보다 커지지만, 전체적으로 아지리딘 가교제 도입 효과는 PTMG-WPU 시료보다 좋지 않다.

PTMG-WPU 시료에 1 pph의 아지리딘 가교제를 첨가하면 만들어진 필름에 입자가 형성되지 않고 가수분해가 진행되더라도 기공이 생성되지 않는다. 반면에, PC-WPU에 아지리딘 가교제가 첨가되면 가수분해 시 기공이 형성되면서 파단응력이 저하된다.

WPU 고분자의 화학적인 구조와 필름 형성시의 물리적인 구조가 이들의 가수분해 후의 물성 유지와 가교제 도입 효과에 영향을 미친다.

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

참 고 문 헌

1. K. L. Noble, *Prog. Org. Coat.*, **32**, 131 (1997).
2. Y. Du, Z. Yang, and C. Zhou, *Macromol. Res.*, **23**, 867 (2015).
3. S. S. Lee, S. H. Lee, and D. S. Lee, *Polym. Korea*, **30**, 152 (2006).
4. Y. Xiao, X. Juj, Z. Liu, L. Jiang, and J. Lei, *Green Chem.*, **18**, 412 (2016).
5. S. K. Lee and B. K. Kim, *J. Colloid Interf. Sci.*, **336**, 208 (2009).
6. S. Y. Mun, M. C. Jung, and Y. H. Kim, *Polym. Korea*, **41**, 546 (2017).
7. B. S. Kim and B. K. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **97**, 1961 (2005).
8. F. Askari, M. Barikari, and M. Barmar, *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**, 1743 (2013).
9. X. Wen, R. Mi, Y. Huang, J. Cheng, P. Pi, and Z. Yang, *J. Coat. Tech. Res.*, **7**, 373 (2010).
10. F. Yu, L. Cao, Z. Meng, N. Lin, and X. Y. Liu, *Polym. Chem.*, **7**, 3913 (2016).
11. C. S. Schollenberger and F. D. Stewart, *J. Elastom. Plas.*, **3**, 28 (1971).
12. J. L. Cohen and J. J. Van Aartsen, *J. Polym. Sci.*, **42**, 1325 (1973).
13. C. Hepburn, *Polyurethane Elastomers*, Applied Science Publishers, N.Y., 1982.
14. G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, John Wiley & Sons, New York, 2004.
15. T. R. Jang, T. C. Sheu, and J. J. Sheu, *Textile Res. J.*, **63**, 679 (1993).
16. G. Tao, Q. He, Y. Xia, G. Jia, and H. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **129**, 2598 (2013).