



### 저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

#### 이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

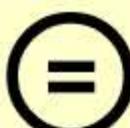
다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리와 책임은 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)



博士學位 請求論文

指導教授 金 男 紀

지방족과 방향족 이소시아네이트를  
이용한 폴리우레탄 비드 합성 및  
그 물성에 관한 연구

Study on Synthesis and Physical Properties of  
Polyurethane Bead Using  
Aliphatic and Aromatic Diisocyanates

成均館大學校 工科大學院

化學工學科

化學工學專攻

梁 承 南

博士學位 請求論文

指導教授 金 男 紀

지방족과 방향족 이소시아네이트를  
이용한 폴리우레탄 비드 합성 및  
그 물성에 관한 연구

Study on Synthesis and Physical Properties of  
Polyurethane Bead Using  
Aliphatic and Aromatic Diisocyanates

이 論文을 工學 博士學位請求論文으로 提出합니다.

2007年 11月 日

成均館大學校 工科大學院

化學工學科

化學工學專攻

梁 承 南

## 목 차

List of Figures .....	v
List of Tables .....	viii
논문요약 .....	ix
1. 서론 .....	1
2. 이론 .....	8
2-1. Hard and soft segment .....	8
2-1-1. 고분자 사슬의 유연성 .....	8
2-1-2. 폴리우레탄 구조의 다양성 .....	9
2-1-3. 수소결합 .....	10
2-2. 폴리우레탄 구성 성분 .....	11
2-2-1. 다이이소시아네이트 합성 .....	11
2-2-1-1. TDI 합성 .....	12
2-2-1-2. MDI의 합성과 성질 .....	14
2-2-1-3. Liquid (modified)-MDI .....	15
2-2-2. 다이올 및 폴리올의 종류 및 합성 .....	16
2-3. 폴리우레탄 제조공정 .....	17
2-3-1. Prepolymer route .....	17
2-3-2. One-shot process .....	18
2-4. 폴리우레탄 생성 메카니즘 .....	19
2-4-1. 우레탄 생성 메카니즘 .....	19
2-4-2. 알코올과 페놀의 반응성 .....	19

2-4-3. 이소시아네이트의 반응	20
2-4-3-1. 이소시아네이트기의 반응성의 차이	20
2-4-3-2. 이소시아네이트의 반응성/활성 수소를 가지고 있는 화합물과의 반응	21
2-4-4. 가교 결합 반응	25
2-5. 폴리우레탄 촉매	25
2-5-1. 촉매의 종류	26
3. 실험	29
3-1. 시약	29
3-2. 실험장치 및 기기	30
3-3. 프리폴리머 중합 및 비드 제조법	31
3-4. 분석 방법	33
3-4-1. NCO 정량 시험법	33
3-4-2. 입자크기 및 표면 분석	34
3-4-3. 입자의 입도 분포	34
3-4-4. 구조 확인	34
3-4-5. 열적 특성 분석	34
3-4-6. 내 황변 시험	35
4. 결과 및 고찰	36
4-1. 방향족 이소시아네이트를 이용한 폴리우레탄 비드 제조	36
4-1-1. 1,3-PD로 blend된 폴리우레탄 비드 열분석	42
4-1-2. 내 황변 시험	44
4-2. 지방족 이소시아네이트와 2관능성 폴리올을 이용한	

폴리우레탄 비드 제조 .....	45
4-2-1. 2관능성 폴리우레탄 프리폴리머 중합 .....	45
4-2-2. 2관능성 폴리우레탄 비드 제조 .....	45
4-2-3. 2관능성 폴리우레탄 비드 물성 분석 .....	47
4-2-4. 두 종류의 폴리올을 사용한 2관능성 폴리우레탄 프리폴리머 중합 .....	51
4-2-5. 폴리올 blend된 2관능성 폴리우레탄 비드 제조 .....	51
4-2-6. 폴리올 blend된 2관능성 폴리우레탄 비드 물성 분석 .....	53
4-2-7. 입자 크기 조절과 진구상 비드 제조를 위한 분산기술 .....	55
4-2-8. 폴리올 blend된 2관능성 프리폴리머 중합 .....	55
4-2-9. 사슬 연장된 2관능성 폴리우레탄 비드 제조 .....	56
4-2-10. 메틸셀룰로오스 농도에 따른 2관능성 폴리우레탄 비드 제조 .....	64
4-3. 지방족 이소시아네이트와 3관능성 폴리올을 이용한 폴리우레탄 비드 제조 .....	71
4-3-1. PCT(Mn 300)을 이용한 프리폴리머 중합 .....	71
4-3-2. PCT(Mn 900)을 이용한 폴리우레탄 비드 제조 .....	72
4-3-3. 3관능성 폴리우레탄 비드의 열분석 및 구조 확인 .....	74
4-3-4. 1,3-PD로 blend된 PCT(Mn 900)을 이용한 폴리우레탄 비드 제조 .....	79
4-3-5. PPG(Mn 1000)로 blend된 PCT(Mn 900)을 이용한 폴리우레탄 비드 제조 .....	85
4-3-6. PCT(Mn 900)-PPG(Mn 1000) 프리폴리머 중합 .....	85
4-3-7. PCT(Mn 900)-PPG(Mn 1000) 폴리우레탄 비드 제조 .....	85

4-3-8. 폴리비닐알콜을 사용한 PCT(Mn 900) 폴리우레탄 비드 제조	87
4-4. 미반응 NCO 문제 해결을 위한 방법	92
4-4-1. 사슬 연장제 변화에 의한 폴리우레탄 비드 제조	92
4-4-2. 비극성 용매를 이용한 폴리우레탄 비드 제조	93
4-4-3. 계면활성제를 이용한 폴리우레탄 비드 제조	94
4-4-3-1. 고분자 계면활성제를 이용한 유화중합에 의한 폴리우레탄 비드 제조	94
4-4-3-2. 고분자 계면활성제와 유화중합에 의한 폴리우레탄 비드 제조	95
4-4-3-3. 음이온 계면활성제를 이용한 폴리우레탄 비드 제조	98
4-4-4. Silica sol을 이용한 폴리우레탄 비드 제조	98
4-4-5. 폴리우레탄 비드/실리카 복합물 제조	102
4-4-6. 폴리우레탄 비드와 다른 고분자 비드와의 압축탄성을 비교	110
4-4-6-1. 압축탄성을	110
4-4-7. 수경화 개선 공정에 의한 폴리우레탄 비드 제조	114
5. 결론	117
References	119
Appendices	127
Abstract	134

## List of Figures

Fig. 1. Hydrogen bond in polyurethane .....	10
Fig. 2. 2,4-TDI and 2,6-TDI .....	20
Fig. 3. Schematic diagram of suspension polymerization system .....	30
Fig. 4. Synthesis of polyurethane bead .....	32
Fig. 5. SEM image : PU-90 .....	38
Fig. 6. SEM image : PU-80 .....	39
Fig. 7. SEM image : PU-70 .....	40
Fig. 8. SEM image : PU-60 .....	41
Fig. 9. DSC diagram : (a)C400T vs (b)PU-80 .....	43
Fig. 10. SEM image : PU530 .....	46
Fig. 11. DSC thermograms of polyurethane beads ; (1)C400T, (2)PU530, (3)PU830, (4)PU1000 .....	50
Fig. 12. SEM image : pu-5301 .....	53
Fig. 13. SEM image : pu-5302 .....	54
Fig. 14. SEM image : No. 1(Methylene chloride) .....	58
Fig. 15. SEM image : No. 2(Ethyl acetate) .....	59
Fig. 16. SEM image : No. 3(Dioxane) .....	60
Fig. 17. SEM image : No. 4(THF) .....	61
Fig. 18. SEM image : No. 5(Dichloroethane) .....	62
Fig. 19. SEM image : No. 6(Toluene) .....	63
Fig. 20. SEM image : No. 1 .....	65

Fig. 21. SEM image : No. 2 .....	66
Fig. 22. SEM image : No. 3 .....	67
Fig. 23. SEM image : No. 4 .....	68
Fig. 24. SEM image : No. 5 .....	69
Fig. 25. SEM image : No. 6 .....	70
Fig. 26. SEM image : PU900 .....	73
Fig. 27. DSC thermograms of polyurethane bead(PCT, Mn 900) .....	76
Fig. 28. FT-IR spectra of prepolymer synthesized from polycaprolactonetriol(Mn 900), HMDI .....	77
Fig. 29. FT-IR spectra of polyurethane bead synthesized from polycaprolactonetriol(Mn 900), HMDI .....	77
Fig. 30. Thermogravimetric curve for polyurethane bead(PCT, Mn 900) .....	78
Fig. 31. SEM image : [PUB-1] .....	81
Fig. 32. SEM image : [PUB-2] .....	82
Fig. 33. SEM image : [PUB-3] .....	83
Fig. 34. SEM image : [PUB-4] .....	84
Fig. 35. SEM image : PU900-PPG1000 .....	86
Fig. 36. SEM image : PCT900+6%PVA .....	89
Fig. 37. SEM image : PCT900+4%PVA .....	90
Fig. 38. SEM image : PCT900+1%PVA .....	91
Fig. 39. Structure of poloxamer 407 .....	94
Fig. 40. SEM image : poloxamer 407 .....	97
Fig. 41. Effects of pH on sol solubility in the colloidal silica-water system ·	100

Fig. 42. SEM image : silica sol coating	101
Fig. 43. FT-IR spectra of polyurethanes synthesized from polycaprolactonetriol(Mn 900), HMDI	105
Fig. 44. Thermogravimetric curve of polyurethane bead from PCT900 : (a) TEOS coated and (b) original	106
Fig. 45. DSC thermograms curve of polyurethane bead from PCT900 : (a) TEOS coated and (b) original	107
Fig. 46. Polyurethane beads from PCT900 : (a) original and (b) TEOS coated	108
Fig. 47. Particle size distribution of polyurethane beads from PCT900 : TEOS coated	109
Fig. 48. MCTM image	110
Fig. 49. MCTM compression test	111
Fig. 50. K value of polyurethane bead	113
Fig. 51. 10% deformation K value	113
Fig. 52. Schematic diagram of polyurethane bead synthesis	116

## List of Tables

Table 1. Classification of polyuethane elastomers .....	5
Table 2. Structures of different polyisocyanates .....	12
Table 3. Some polyols .....	16
Table 4. Reactivity of isocyanates with 2-ethoxy ethanol .....	21
Table 5. Structures of some tertiary amine catalysts .....	27
Table 6. Chemicals used for the synthesis of polyurethane prepolymer and polyurethane bead .....	29
Table 7. Recipe for polyurethane prepolymer .....	37
Table 8. Thermal properties of polyurethane bead vs. C400T .....	42
Table 9. The results of yellowing test by NaOCl .....	44
Table 10. Thermal properties of polyurethane beads from different polydiols .....	49
Table 11. Recipe for polyurethane beads .....	52
Table 12. Recipe for polyurethane bead using solvents .....	57
Table 13. Recipe for polyurethane bead using methyl cellulose with its concentration change .....	64
Table 14. Recipe for polyurethane beads .....	79
Table 15. Recipe for polyurethane bead with PVA concentration change .....	88
Table 16. Recipe for prepolymer II by different chain-extending in prepolymer I .....	93
Table 17. Recipe for polyurethane bead using surfactants .....	129

## 논문요약

# 지방족과 방향족 이소시아네이트를 이용한 폴리우레탄 비드 합성 및 그 물성에 관한 연구

본 연구에서는 지방족과 방향족 이소시아네이트와 다양한 분자량의 폴리에스터계 폴리올인 폴리카프로락톤다이올과 폴리카프로락톤트리올을 이용하여 다양한 프리폴리머를 중합하고, 이 다양한 종류의 프리폴리머를 이용하여 다양한 종류의 폴리우레탄 비드를 2단계 혼탁중합 반응을 통하여 제조하였다.

본 연구 결과 HMDI와 다양한 분자량의 폴리카프로락톤다이올로 프리폴리머를 중합 폴리우레탄 비드를 제조한 결과 수평균 분자량이 530인 경우 비드의 형성이 가장 잘 되었지만, 그 이상의 분자량을 가진 경우에는 폴리카프로락톤다이올과 HMDI 만을 사용한 대부분의 경우 프리폴리머가 중합되지 않고 물에 풀어져서 비드로 얻기 힘들었다.

분자량 530의 폴리카프로락톤다이올의 경우  $T_g$ 가  $-40^{\circ}\text{C}$ , 830의 경우  $-46^{\circ}\text{C}$ , 1000의 경우  $-53^{\circ}\text{C}$ 로 soft-block의 길이가 증가함에 따라  $T_g$ 는 낮아졌으며, 5% 열분해온도는 분자량 530의 경우  $267^{\circ}\text{C}$ , 830의 경우  $305^{\circ}\text{C}$ , 1000의 경우  $300^{\circ}\text{C}$ 로 나타났다. 2관능성 우레탄 비드의 열분석 결과 유리전이온도가 기존 제품보다  $20\sim30^{\circ}\text{C}$  낮게 나타났으며, 균일한 입도 분포를 위한 메틸셀룰로오스의 혼탁안정제로의 역할은 기대할 수 없었다.

3관능성 폴리카프로락톤트리올(Mn900)을 이용 프리폴리머를 중합하여 폴리우레탄 비드를 제조 열 분석한 결과 폴리카프로락톤다이올보다  $T_g$ 가 높았지만 기존

제품보다 약 14°C 낮았다.

액적내부의 NCO 미반응으로 인한 입자의 응집과 필름화 현상은 TEOS로 코팅하여 문제를 해결 할 수 있었고, 이렇게 만들어진 폴리우레탄/실리카 복합체는 FT-IR 분석을 통해 기존의 우레탄 구조에는 없었던  $1000\sim1100\text{ cm}^{-1}$ 에서 Si-O-C 피크가 확인됨으로써 폴리우레탄에 TEOS가 결합된 폴리우레탄/실리카 복합물이 생성된 것을 확인할 수 있었다.

TEOS 코팅한 비드의 열적인 특성 분석결과  $T_g$ 가  $-30.7^\circ\text{C}$ 로서 폴리카프로락톤 다이올을 사용했을 경우보다  $15^\circ\text{C}$  높았으며, 중량 감소율은  $400^\circ\text{C}$ 까지 서서히 감소하였고, 코팅 처리하지 않은 비드의 경우  $T_g$ 는  $-23.62^\circ\text{C}$ 이고, 중량 감소율은  $300^\circ\text{C}$ 까지 서서히 감소하였고 이후 급격한 열분해가 발생하였다. 또한, 합성된 폴리우레탄 비드의 압축탄성율은 2.4로 다른 고분자 비드인 nylon이나 PMMA보다 훨씬 soft하였다.

폴리우레탄 비드는 폴리카프로락톤트리올(Mw 900)과 헥사메틸렌다이이소시아네이트를 원료로 프리폴리머를 중합하고, 혼탁안정제로 PVA를 사용하여 비드를 제조 한 후 표면에 TEOS 코팅 처리를 하였을 때 입자의 응집도 없고 균일한 입도 분포를 가지는 비드를 제조할 수 있었다.

주제어 : 지방족이소시아네이트, 방향족이소시아네이트, 프리폴리머,  
폴리우레탄 비드, 폴리우레탄/실리카 복합체

## 1. 서 론

폴리우레탄은 1849년 독일의 Wurtz와 Hoffman이 최초로 이소시아네이트(isocyanate)와 하이드로옥실(hydroxyl) 화합물의 반응을 발표하면서부터 알려졌다.<sup>1-3)</sup> 1930년대 독일 I. G. Farben사의 Otto Bayer는 듀폰사의 Carothers가 나일론을 개발, 세계적으로 condensation polymerization 봄을 일으키고 있었을 때 그보다 더 우수한 폴리머를 만들어 보자는 의욕과, 새로운 고무의 개발을 위해 hexamethylene diisocyanate와 butanediol을 반응시켜 nylon 6,6 과 유사한 구조의 폴리우레탄을 합성할 수 있었으며 이로부터 폴리우레탄 공업이 시작되었다.<sup>4-6)</sup> 1937년에 이르러서 Otto Bayer와 공동 연구자들에 의해 상업적인 용도가 알려졌고, nylon과 경쟁하기 위해서 폴리에스터(polyester)계 우레탄이 공업적으로 생산되기 시작하였다. 2차 세계대전이 시작되면서 섬유, 도료, 발포제용 우레탄의 개발이 활성화 되었으며 2차 세계대전이 종식된 후에는 독일의 기술이 알려지면서, 미국, 영국, 독일에서 광범위한 연구개발이 시작되었다. 초기에는 주원료가 다이이소시아네이트(diisocyanate)와 폴리에스터 폴리올(polyester polyol)로 한정되었지만, 가공성, 비용, 폼(foam) 물성 등의 문제로 대체 가능한 다른 하이드로옥실 화합물로 눈을 돌리게 되었으며 1957년에 이르러서는 가격적인 잇점 뿐만 아니라 폼의 물성도 향상될 수 있는 아주 다양한 용도의 폴리에스터 폴리올이 생산되었다. 그 후 one-shot법의 개발과 실리콘(silicon), CFC등의 출현으로 우레탄 공업은 비약적인 성장을 할 수 있었다.<sup>7-11)</sup>

PE, PVC, PS등 대부분의 다른 고분자와는 달리 우레탄은 반복된 단위를 가진 고분자가 아니므로 전체를 대표하는 실험식이 없으며, 기본적으로 폴리에스터 폴리올과 같은 하이드로옥실 화합물과 이소시아네이트의 중합반응 생성물로서 대표적인

구조가  $-NHCOO-$ 인 수지라고 볼 수 있다. 폴리우레탄은 화학적으로 우레탄 결합을 일정량 이상 포함한 고분자 화합물의 총칭이고 이 결합은 이소시아네이트 ( $OCN-R_2-NCO$ )와 폴리올( $HO-R_1-OH$ )과의 부가반응에 의하여 제조된다.<sup>12-15)</sup>

여기서 우레탄 결합구조 이외의 부분 ( $R_1, R_2$ )를 어떤 구조로 어떻게 조합하느냐에 따라 콘크리트와 같은 딱딱한 물체에서부터 고무와 같이 부드러운 물질에 이르기까지 자유자제로 만들 수 있는 장점이 있어 여러 분야에 널리 이용되고 있다. 이러한 반응을 촉진시키기 위해 3급 아민, 금속 촉매 등이 사용되며, 우레탄 용도에 따라 발포보조제, 정포제, 난연제, 착색제, 사슬연장제, 가교제, 광안정제, 산화방지제 등의 첨가제가 일반적으로 사용되고 있다.<sup>16-20)</sup>

폴리우레탄 합성 원료인 폴리올은 폴리이소시아네이트와 함께 반응하여 폴리우레탄을 제조하는데 사용되는 활성수소 화합물로서 분자내에 하이드록실기, 카아복실기, 아민기 등의 활성 수소기를 2개 이상 가진 것을 말한다. 초기에는 폴리에스터 폴리올이 주로 사용되었으나 석유화학 공업의 발달로 PO(propylene oxide), EO(ethylene oxide)가 대량생산, 공급되면서 현재는 90% 이상이 폴리에테르 폴리올이 사용되고 있다. 폴리올은 폴리에테르, 폴리에스터, 폴리에틸렌 등으로 유연한 구조 (soft segment)를 가지고 있고, 다이이소시아네이트는 경직된 구조(hard segment)를 가지고 있다. 폴리다이올의 유연성은 폴리다이올의 종류와 사슬의 길이 (중합도 또는 분자량)에 따라서 유연성에 차이가 나고, 다이이소시아네이트의 경직성은 다이이소시아네이트의 종류와 분자량의 변화에 따라서 그 경직성이 영향을 받게 된다. 그리고 우레탄 결합의 수소결합을 고려하면, 매우 다양한 유연성과 경직성을 가진 폴리우레탄이 생성되고 또 디자인할 수 있게 된다. 대표적인 2관능성 이소시아네이트는  $R_2$  가 방향족인 toluene diisocyanate(TDI), diphenylmethane diisocyanate(MDI) 등의 황변타입이 있고, 무황변 타입으로  $R_2$ 가 지방족인 hexamethylene diisocyanate(HMDI), isophorone diisocyanate(IPDI) 등이 있고, 쿠션제로 사용되는 연질 우레탄 폼에는 TDI 가 사용되며, 단열제인 경질 우레탄 폼에

는 MDI 가 사용된다. 열가소성 폴리우레탄에 사용되는 폴리올은 R<sub>1</sub>이 폴리에스터계, 폴리에테르계, 아크릴 폴리올계 등을 사용할 수 있다.

폴리우레탄은 화학과 물리학의 발전과 더불어 경질 폼, 연질 폼, 필름, 연질과 경질의 엘라스토머, solid와 섬유 등과 같은 매우 다양한 물리적 성질들의 상품을 가능하게 하고 있다. 또한 폴리우레탄은 플라스틱 시장에서도 PE, PVC, PP, PS 등에 이어 다섯 번째로 많은 소비 시장을 가진 범용제품이 되었다. 이러한 폴리우레탄 산업은 국내에서도 1980년대까지 일상생활과 관련된 노동집약적 산업인 의류, 신발, 가방, 완구, 소파, 침대 등의 생활용품 소재산업 중심으로 발전하였으며 현재는 자동차, 전자, 토목, 조선 등 중화학 공업 소재로도 사용되면서 시장이 지속적으로 성장하고 있다. 최근 각국의 폴리우레탄 용도 개발은 더욱 복잡하고 특정화되어 우주 개발 기기는 물론 우수한 기계적 성질과 비교적 좋은 생체 적합성 때문에 혈액과 접촉하는 많은 기구(medical devices)나 이식물(implants) 등의 의료용 재료로도 많이 응용되고 있다.<sup>21-25)</sup>

폴리우레탄은 크게 우레탄 폼으로 알려져 있는 발포성 폴리우레탄과 비발포성 폴리우레탄으로 나누어지며, 대부분의 우레탄은 발포체로서 용도별로 여러 분야로 세분되어지며, 기타 수지들과 달리 용도와 특성에 맞게 제품을 생산할 수 있는 process 개발을 통해 다양한 형태의 제품을 생산할 수 있어 많은 분야에서 각광을 받고 있으며, 몰드 폼과 같이 제품의 형태에 구애받지 않고 원하는 형태로 성형할 수 있는 디자인의 자유성과 경질 폼의 최고의 단열 특성 등으로 특정 분야에서 타 수지로 대체될 수 없는 독자적인 분야를 구축하고 있다. 또한, 폴리우레탄은 폼, 도료, 접착제, 코팅제, 엘라스토머 등 다양한 용도로 사용되고 있다.

폴리우레탄 폼은 크게 연질, 반경질 그리고 경질로 구분되는데 연질 폼은 양호한 쿠션성, 기계적 강도(신율, 인장강도, 내마모성)가 좋고 open cell 구조를 가짐으로써 통기성이 좋아 여러 용도에 사용되고 있다. 반경질 폼은 통상 연질 폼과 경질 폼의 중간 압축강도 및 경도를 나타내 주로 충격에너지 흡수성을 이용한 응용분야에 널

리 사용된다. 경질 폼은 자체의 단열성, 경량성, 완충 등의 성질을 활용하여 단독 또는 타 재료와 혼합하여 단열재, 경량 구조재, 완충재 등으로 많이 쓰인다.<sup>26-27)</sup>

폴리우레탄 도료는 독일에서 시작하여 1960년경부터 상업적으로 응용되기 시작하였다. 이 도료는 이소시아네이트와 각종 활성 수소물과 반응하여 이루어지는 내구성, 내약품성, 내수성, 건조성, 도막성이 양호한 고분자 물질을 주제로 하여 만들어진 도료로서 점진적으로 그 사용범위가 다양하여, 여러 가지 형태로서 우리들의 일상생활에 많이 이용되고 있다. 폴리우레탄 도료는 일성분계와 이성분계로 분류되는 데 사실상 5종류로 분류하여 사용되어지고 있다. 일성분계에는 유연성, 습기경화, 블록화(열경화) 등이 있고, 이성분계의 경우 촉매경화, 폴리올 경화가 있다.

접착제는 이소시아네이트 함유화합물을 단독 또는 하이드로옥실기, 아미노기, 카아복실기 등을 함유한 이소시아네이트와 반응하기 쉬운 물질과 혼합하여 만든다.

실런트란 각종 부재간의 접합부나 틈새에 충전 또는 장착해서 줄 눈에 기밀성을 주는 것 외에 유리등에 대해서도 고정시키고 움직임이 있는 재료를 말한다. 특히 우레탄 실런트의 경우는 틈새 제거는 물론 피착제간의 접착제 기능과 고탄성의 물성을 동시에 가지고 있기 때문에 사용이 계속 증가하고 있다.

인공피혁 및 합성피혁은 열가소성 폴리우레탄 엘라스토머의 일종이다. 합성 피혁에는 건식법과 습식법이 있으며 습식법 중 3차원 구조의 부직포를 기포로 한 것이 인공피혁이다. 이 합성피혁은 구두, 가방, 스포츠 용품, 의류, 코팅, calender 등에 사용된다.

폴리우레탄 탄성체는 1940년대 초에 유럽에서 열경화성 폴리우레탄이 개발되고 1950년대에 열가소성 폴리우레탄이 개발된 이래 50여년이 지나는 동안 원료, 배합, 가공법 등이 현저하게 발전하여 현재는 인쇄롤, 철강용롤, 가스켓, solid tire 등 다양한 용도로 쓰이고 있으며 그 분류는 Table 1과 같다.<sup>28-29)</sup>

Table 1. Classification of polyurethane elastomers

Polyurethane elastomer	Mold elastomer	One-shot type Prepolymer type
	Thermoplastic elastomer	Injection molding, Calender, blow type, solution Film, powder
	Kneading elastomer	Press, extruding

그 중 구체상 폴리우레탄 분말 수지는 핫멜트 접착제, 가열 성형품, 중합 토너, 화장품 등의 고부가가치 산업에 사용되고 있다. 이러한 구체상 폴리우레탄 분말 수지를 제조하는 방법은 다음과 같다.

첫째, 폴리우레탄 엘라스토머를 낮은 온도, 무산소 조건에서 pulvarizer를 이용하여 갈아서 제조하는 방법.

둘째, 이소시아네이트 화합물만 녹일 수 있는 hydrocarbon 용매에서 polyaddition 하여 제조하는 방법.

셋째, 분자량이 8,000을 넘지 않는 NCO 말단 프리폴리머를 물에 분산시켜서 o/w 에멀젼을 만들어서 제조하는 방법이 있으며, 진구체상 폴리우레탄 분말수지는 프리 폴리머의 혼탁 중합방법으로 제조할 수 있다.

그러나, 폴리우레탄 비드의 기술현황은 이소시아네이트 말단 프리폴리머를 열 용융시켜 오리피스를 통하여 물속으로 가압 적하하여 폴리우레탄 비드를 만드는 방법도 있으나, 입자 직경의 제어가 곤란하다는 단점이 있다.

이소시아네이트 말단 프리폴리머를 혼탁 안정제를 포함하는 물속에 분산시킨 후, 가온 반응시켜 비드를 제조하는 수경화에 의한 방법은 말단 이소시아네이트의 가수 분해로 인해 가스 발생이 심하고, 다공성 비드가 생성되거나 입자 직경의 불균일화가 일어나기 쉽고 생산 수율이 저조한 단점이 있다.<sup>30-31)</sup>

폴리우레탄 비드는 높은 굴절율로 화장품 제형에 사용 시 soft-focus 효과를 주어 주름이 개선되어 보이는 효과가 있으며, 마스카라에 사용 시 부드러운 촉감으로 볼륨감을 주는 효과가 있으므로, 해외에서는 화장품 소재로 많이 사용되고 있다. 또한 플라스틱 표면 코팅제, PCM 도료 표면특성 개선제, 고급 자동차 refinish 표면 특성 개선제로 산업용으로도 많이 사용되고 있지만, 마이크론 크기의 폴리우레탄 비드 제조업체는 국내에 전무한 실정이다. 고분자 비드 중에서 높은 내용제성과 내마모성, 우수한 기계적 강도와 soft한 특성을 가지는 폴리우레탄 비드는 우수한 특성으로 인해 산업체에서 많은 요구가 있으나, 일본 제조업체에서만 독점적으로 생산되어 높은 가격으로 국내에 공급되어 사용에 많은 제약이 있는 실정이다.

이에 본 연구의 목적과 범위 및 방법으로,

- 1) 다양한 분자량의 polycaprolactonediol(PCD) 또는 polycaprolactonetriol(PCT)과 HMDI로 다양한 종류의 프리폴리머를 중합한 후 ①현탁 중합 방법으로 이소시아네이트 말단기를 갖는 프리폴리머에 소량의 유기 용매를 투입하여 점도를 낮추고, ②현탁 안정제가 포함된 물속에 교반, 분산시켜 에멀젼(emulsion)을 만들고 현탁 중합하는 2 단계 중합법으로 폴리우레탄 비드를 제조하고 분자량에 따른 비드의 물리적 성질을 비교하였다.
- 2) SEM(Scanning electron microscope), FT-IR(Fourier transform infrared spectroscope), TGA(Thermogravimetric analysis), DSC(Differential scanning calorimetry), MCTM(Micro compression testing machine) 등을 이용하여 제조한 비드의 물성을 측정하였다.
- 3) 분자량이 작은 1,3-propanediol을 첨가하여 내부의 가교밀도를 증가시키거나 수소결합을 증가시켜 비드가 쉽게 생성되도록 유도하고 생성된 비드 입자의 형성상과 열적특성을 조사하였다.
- 4) NCO 미반응에 의한 응집방지를 위하여 TEOS(Tetraethoxysilane)로 코팅하여 폴리우레탄 비드/실리카 복합물을 제조하였으며 그 물리적 특성을 조사하였다.

본 연구를 통해 ①수경화 공정을 개선하고 ②균일한 입도분포와 고수율의 폴리우레탄 비드 생산을 위한 공정을 개선함으로써 수입에 의존하고 있는 폴리우레탄 비드의 제조기술을 국내기술로 확보하고 화장품 및 산업용 소재로의 활용과 그간 일본에서 주로 수입하여 사용하였던 고가의 유기 필러인 폴리우레탄 비드를 국산품으로 대체함으로써 대체원료 개발 및 수입대체, 가격 경쟁력 제고 및 품질 향상 등 산업적 발전과 합성공정 개발 및 비드 제조공정 개발 등의 학문적 발전에 기여하고자 본 연구를 수행하였다.

## 2. 이 론

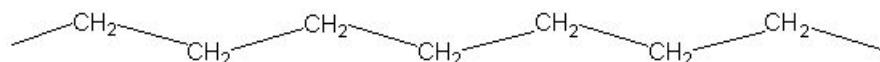
### 2-1. Hard and soft segment

#### 2-1-1. 고분자 사슬의 유연성

고분자가 부드럽거나 딱딱한 것은 고분자의 유리전이온도(glass transition temperature, Tg)와 관련이 있고, 이 유리전이온도는 고분자 사슬의 움직임, 즉 사슬의 유연성과 관련이 있다. 즉, 고분자의 유연성은 그 고분자의 사슬이 일반적인 탄소-탄소 사슬인 폴리에틸렌, 폴리에테르, 아미드와 방향족 고리가 있는 사슬 등 어떤 종류로 구성되는지 결정된다.

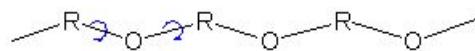
##### (a) 폴리에틸렌 사슬

탄소-탄소 결합은 자유롭게 회전할 수가 있으므로 탄소-탄소 결합을 한 사슬은 어느 정도 유연성을 지닌다.



##### (b) 폴리에테르 사슬

에테르 결합은 에틸렌의 탄소-탄소 결합보다 굽힘과 회전이 더 자유롭다.



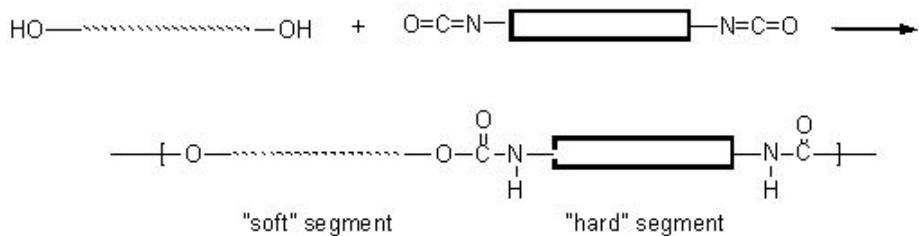
(c) 아미드와 방향족 고리

아미드결합과 방향족 구조 같은 고분자 사슬의 굽힘과 회전등을 억제한다.



2-1-2. 폴리우레탄 구조의 다양성

폴리우레탄의 제조에는 여러 성분이 들어가지만, 주성분인 폴리다이올과 다이이소시아네이트로부터 만들어진다고 볼 수 있고, 따라서 이것들의 성질에 따라서 폴리우레탄의 성질이 달라진다고 생각할 수 있다. 폴리다이올은 폴리에테르, 폴리에스터, 폴리에틸렌 등 일반적으로 유연한 구조를 가지고 있고 다이이소시아네이트는 경직된 구조를 가지고 있다. 폴리다이올의 유연성은 폴리다이올의 종류와 사슬의 길이 즉, 중합도 또는 다른 말로 해서 분자량에 따라서 유연성에 차이가 나게 된다. 다이이소시아네이트의 경직성은 다이이소시아네이트의 종류와 분자량의 변화에 따라서 그 경직성이 영향을 받게 된다. 그리고 우레탄 결합의 수소결합을 고려하면, 매우 다양한 유연성과 경직성을 가진 폴리우레탄을 제조할 수 있고 또 디자인을 할 수 있게 된다.



**soft segment** : 폴리에테르나 폴리에스터 다이올의 구조는 일반적으로 사슬이 유연하다.

**hard segment** : 방향족 고리 구조를 가진 다이이소시아네이트와 수소결합을 할 수 있는 우레탄 결합은 경직된 부분이다.

### 2-1-3. 수소결합 (Hydrogen bonds)

폴리우레탄에 존재하는 수소 결합은 다음과 같다.

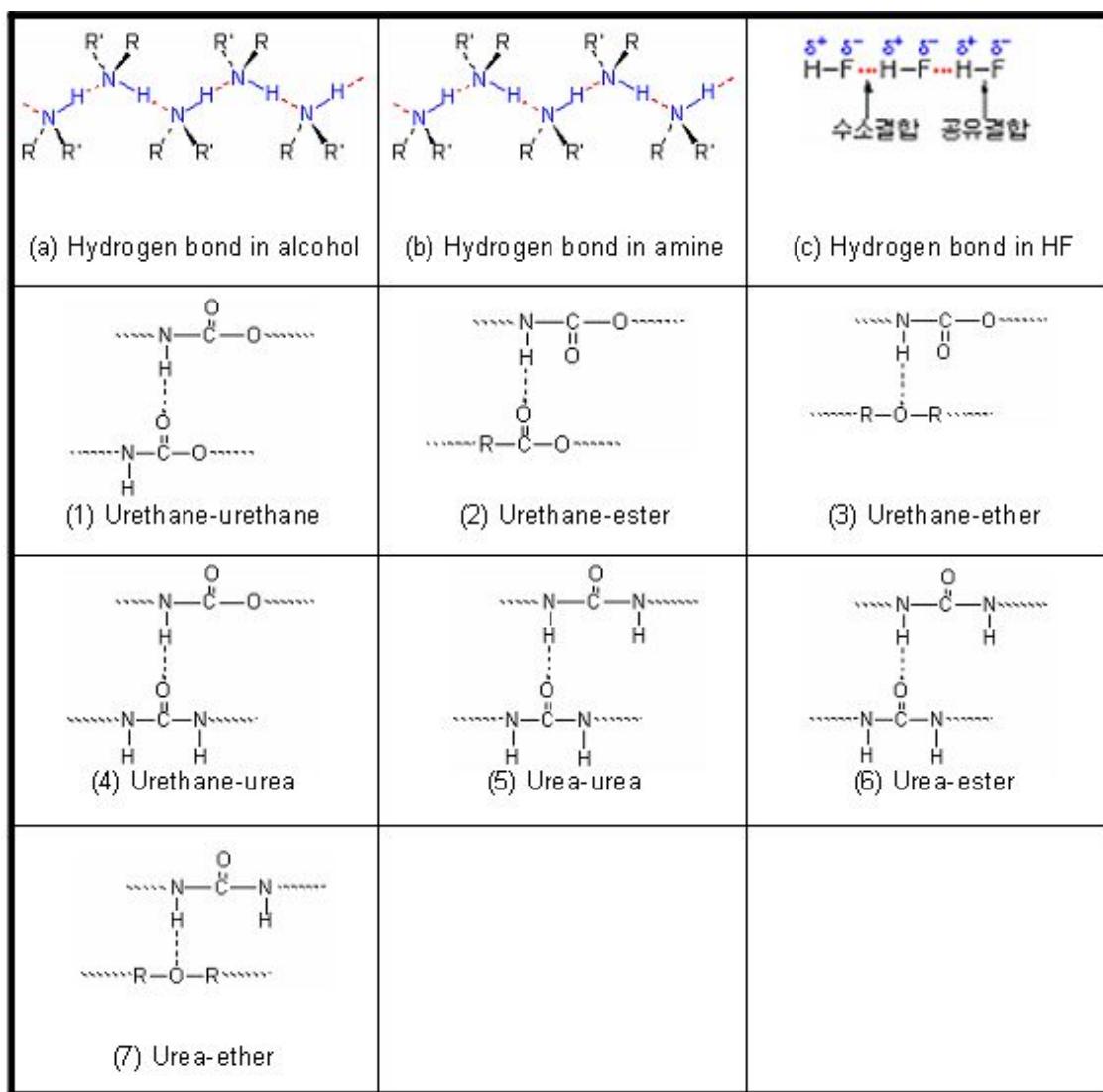


Figure 1. Hydrogen bonds in polyurethane.

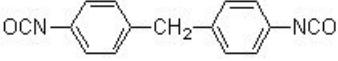
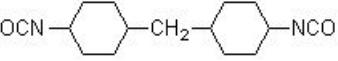
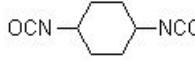
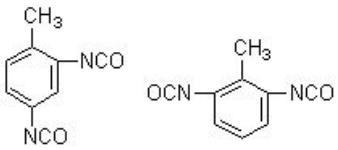
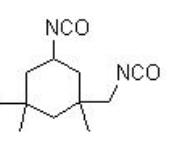
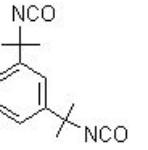
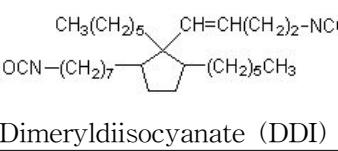
## 2-2. 폴리우레탄 구성 성분

폴리우레탄 주 구성 성분은 이소시아네이트(NCO), 폴리올, 가교제, 첨가물로 이루어지는데, 이 성분들의 종류와 배합비에 따라 다양한 종류의 폴리우레탄이 합성된다.

### 2-2-1. 다이이소시아네이트 합성

다양한 다이이소시아네이트 중 프리폴리머 중합에 사용되는 몇 가지 다이이소시아네이트의 구조와 이름을 Table 3에 정리하였다. 또한 프리폴리머 중합에는 TDI 와 MDI 가 가장 많이 사용이 되며, 다이이소시아네이트는 상온에서 오래 저장하면 dimer 와 trimer 가 생기므로, 4°C 이하에서 저장을 한다. 방향족 이소시아네이트(aromatic diisocyanate) 가 가장 많이 사용되고는 있지만, 빛에 장시간 노출되면 두 렇게 변하(황변)는 단점이 있어, 본 연구에서는 HMDI와 같은 지방족 이소시아네이트(aliphatic diisocyanate)를 사용하였다.

Table 2. Structures of different polyisocyanates

		
4,4' - Diphenylmethane diisocyanate (MDI)	4,4' - Dicyclohexylmethane diisocyanate (H <sub>12</sub> MDI)	trans - 1,4 - Cyclohexane diisocyanate (CHDI)
		
2,6 - and - 2,4 - Toluene diisocyanate (TDI)	Isophorone diisocyanate (IPDI)	Tetramethyl-1,3-xylene diisocyanate (TMXDI)
	Hexamethylene diisocyanate (HMDI) OCN-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -NCO	1,1,6,6,-Tetrahydroperfluoro-hexamethylene diisocyanate (THFDI)

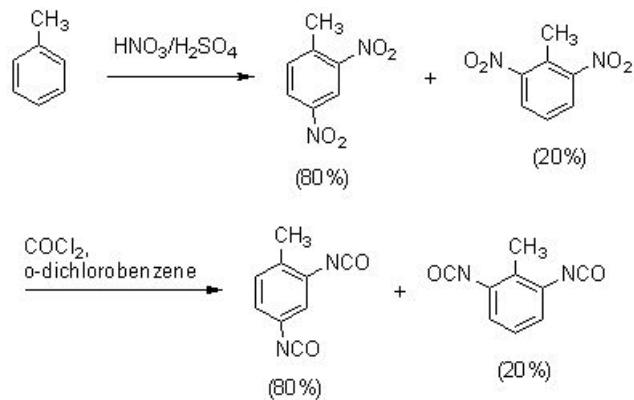
### 2-2-1-1. TDI 합성

한 종류의 이성질체만 존재하는 순수한 상태의 TDI도 있지만 TDI의 이성질체(isomer)인 2,4-TDI와 2,6-TDI의 혼합물 비에 따라서 다양한 종류의 TDI가 합성되고 용도에 따라 다양하게 사용된다.

보통 혼합비로 80:20 또는 65:35 가 이용된다.

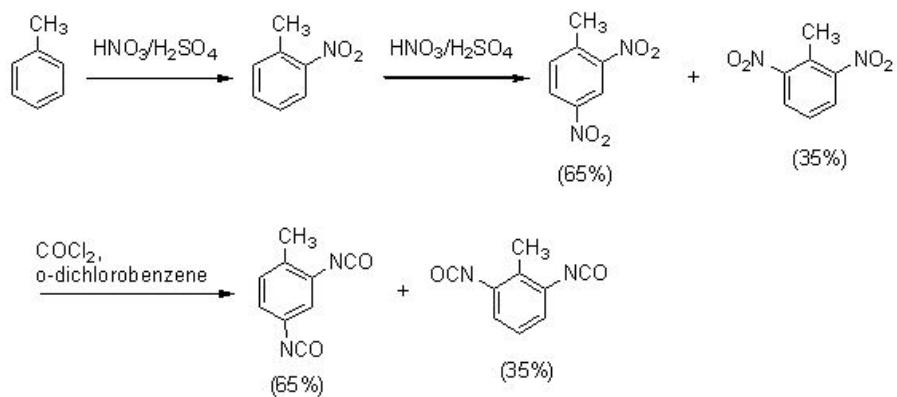
- ① 톨루엔을 니트로화 하면 2,4-다이니트로톨루엔 (2,4-dinitrotoluene)과 2,6-다이니트로톨루엔 (2,6-dinitrotoluene)이 80:20의 비율로 생성된다. 이 혼합물을 분리하지 않고 그대로 사용하고 포스센을 사용하여 TDI를 합성하면 TDI의 이성질체 혼합물

비는 2,4-TDI:2,6-TDI = 80:20 가 된다.



## ② *o*-Nitrotoluene 을 분리 정제하여 다이니트로화하는 경우

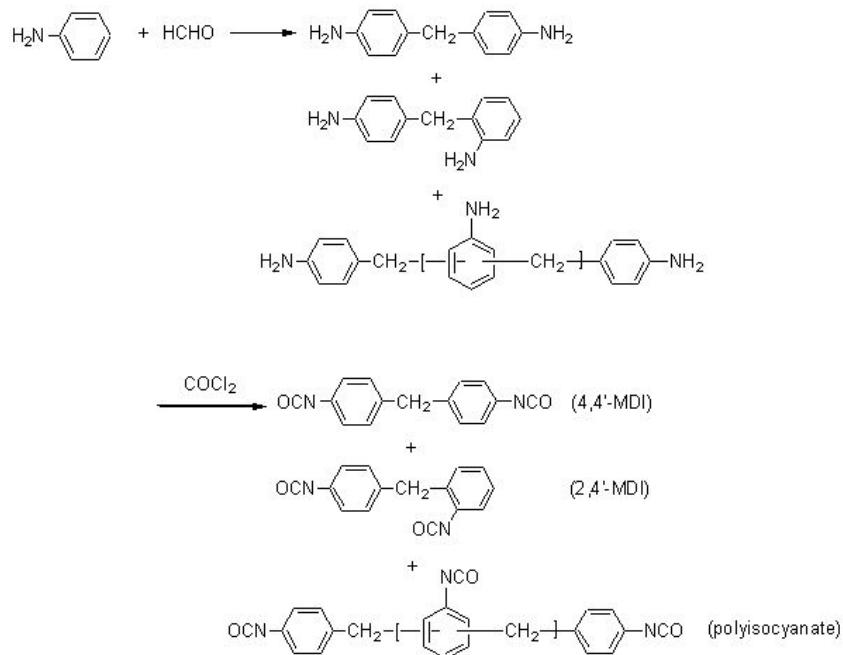
*O*-nitrotoluene을 분리한 다음 이것을 다시 니트로화하고 다이이소시아네트를 만들면, 2,4-TDI:2,6-TDI = 65:35 가 되는 TDI 이성질체 혼합물이 얻어지며 혼합물 비는 65:35 이다.



## 2-2-1-2. MDI의 합성과 성질

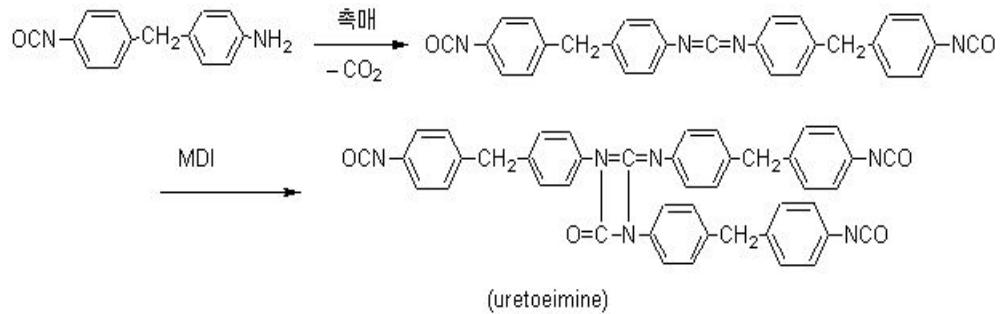
MDI는 TDI 보다 휘발성이 적어서 사용하기가 안전하지만, 순수한 상태로 얻기는 어렵고. 반응 조건에 따라 폴리이소시아네이트가 소량 생긴다. 전형적인 crude MDI는 55% 의 4,4'-MDI 와 2,4'-MDI, 20~25% 트리이소시아네이트, 그리고 나머지는 폴리이소시아네이트(polymeric MDI)로 구성되어 있다. 정제하는 정도에 따라서 여러 가지 등급이 있고, 정제 정도에 따라 평균 작용기 수 (functionality 수)도 변화하게 된다. 순수한 4,4'-MDI 는 용융점이 38 °C 이고 탄성체나 spandex 섬유 제조 등에 쓰인다.

MDI의 합성 단계는 다음과 같다. 먼저 아닐린과 폼알데히드를 산 촉매하에서 반응시키면 4,4'-diaminodiphenylmethane이 합성된다. 이것을 포스겐 가스와 반응시키면 MDI가 얻어진다.



### 2-2-1-3. Liquid (modified)-MDI

순수한 4,4'-MDI 는 용융점이 37~38 °C 인데 촉매하에서 일부 MDI 가 탄산가스를 발생하며 carbodiimide 로 변화한다. 이것이 MDI 와 더 반응하여서 사각형 고리 화합물, uretoeimine 으로 변화한다. 이 화합물은 MDI 에 녹고 따라서 MDI 의 용융점을 낮추어서 MDI 가 상온에서 액체상태로 존재하게 된다.



## 2-2-2. 다이올 및 폴리올의 종류 및 합성

우레탄 합성에 사용되는 폴리올의 종류는 다음과 같다.

Table 3. Some polyols

Polyol	Polyester polyol	Polypropylene glycol	
		PPG	Polyester polyol
		degeneration	PHD polyol Polymer degeneration PPG Amine degeneration PPG Ether degeneration PPG
		Polyethermethyleneglycol (PTMEG)	
	Polyester polyol	Polycondensation polyester polyol (Adipate type) Ring-opening polymerization polyester polyol (Lacton type)	
	Others	Polycarbonate polyol Polybutadiene polyol Acrylic polyol Flame retardant polyol	

- ① Simple  $\alpha,\omega$ -diol: 일반적인 다이올(diol)
- ② Polyester diol: 다이올과 다이카아복실산을 반응시켜서  $\alpha,\omega$ -diol인 폴리에스터를 합성한다.
- ③ Polyether diol: 산화 프로필렌이나 THF과 같은 고리 에테르를 개환 중합하여 만든다.

## 2-3. 폴리우레탄 제조공정

폴리우레탄 제조 방법은 두 가지이다. 모든 원료를 한 번에 투입하여 반응하는 one-shot process 와 양 말단을 NCO 또는 active hydrogen 으로 끝내는 프리폴리머를 중합한 뒤 사슬 연장하는 프리폴리머 공정이 있다.

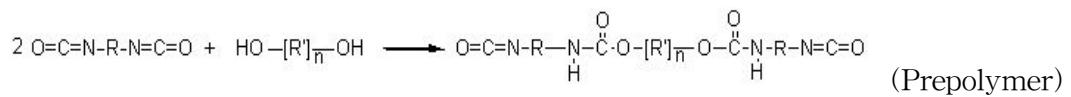
### 2-3-1. Prepolymer route(two-stage process)

수많은 폴리우레탄 엘라스토머가 NCO 말단 프리폴리머를 이용하여 얻어지는데, 이 방법은 반응성이 작은 폴리올조차도 촉매 없이 완전히 반응 시킬 수 있고, 의도적인 구조를 제조할 수 있으며, 원하는 평균 분자량의 분포를 제한시킬 수 있다.

첫 단계로 폴리올과 다이이소시아네이트를 반응시켜 중간체인 프리폴리머를 중합 한다. 폴리올과 다이이소시아네이트의 몰비에 따라 NCO 말단 또는 OH 말단의 프리폴리머를 중합할 수 있다. NCO 말단 프리폴리머는 active hydrogen과 반응시킬 수 있기 때문에 기술적으로 매우 중요한데, 이 프리폴리머는 사슬연장제와 반응시켜 최종의 큰 분자량을 갖는 고분자를 형성한다. 일반적으로 프리폴리머의 중합에는 긴 chain의 폴리올인 폴리에스터다이올, 폴리에테르다이올 등을 사용할 때 적당 하며, 폴리올과 과잉의 이소시아네이트를 투입하여 NCO 말단의 프리폴리머를 제조하고, 말단 NCO 의 함량에 의해 계산된 양의 사슬 연장제를 첨가하여 긴 사슬의 폴리머를 제조한다.<sup>31)</sup> 반응의 정도 확인은 특별한 장비 없이 용이하게 측정할 수 있는 dibutylamine(DBA) 역적정법이 가장 널리 사용된다.<sup>32)</sup>

Prepolymer process는 폴리우레탄 chain의 다양한 chain 단위의 분산의 조절이 가장 좋은 방법이며, 분자량 측정의 척도인 점도의 조절을 가능하게 해 준다. 점도의 조절은 요구되는 점도에 도달하면 polyaddition 반응은 mono functional chain

terminater를 첨가함으로써 반응을 조절한다.



### 사슬 연장제

다이이소시아네이트 + 폴리올 ---> Prepolymer -----> PU

NCO 말단 프리폴리머의 사슬 연장이 수분산 후에 이루어지므로, 프리폴리머의 점도를 희석제로 감소시키지 않고도 원하는 수준의 분자량을 제어하는 것이 가능하다. 또한 낮은 점도의 프리폴리머는 합성 시 반응 온도 제어 및 흐름 성질이 좋으며 물분산시 우수한 콜로이드 안정성과 수십 나노 크기의 작은 입도 크기를 갖는다.

#### 2-3-2. One-shot process

폴리올, 다이이소시아네이트, 사슬 연장제와 촉매 등의 모든 구성 성분을 모아서 한 번에 혼합하여 동시에 반응시켜 폴리우레탄을 제조하는 방법이다. 이 방법은 강열한 발열 반응으로서 폴리올과 다이이소시아네이트가 매우 유사한 반응성을 갖는 것이 요구된다.

Polyol + Diisocyanates → Polyurethane

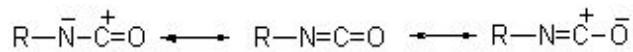
이런 one-shot process에 용매를 사용하지 않고 촉매를 사용하면 반응이 매우 빠

르며, 우레탄 폼의 제조에 사용되는데, 발포제, 난연제 등과 혼합하여 2~30분 만에 이루어진다.

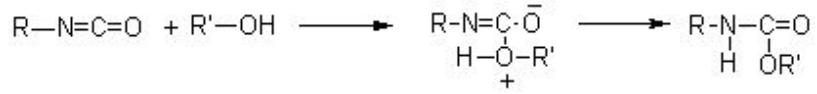
## 2-4. 폴리우레탄 생성 메카니즘

### 2-4-1. 우레탄 생성 메카니즘

이소시아네이트의 공명 구조를 보면, 이소시아네이트기의 탄소 원자가 전자가 부족한 상태를 나타낸다.

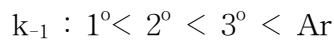
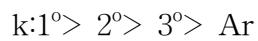
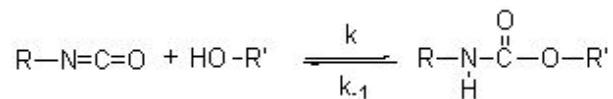


이소시아네이트기의 전자가 부족한 탄소 원자에 친핵체인 알코올이 첨가 반응을 한다. 즉, 알코올에서 비공유 전자쌍을 가진 하이드로옥실기의 산소 원자가 전자가 부족한 탄소원자에 전자쌍을 제공하여 결합이 형성된다. 따라서, 우레탄을 형성하는 반응은 친핵성 첨가반응 (nucleophilic addition) 이다.



### 2-4-2. 알코올과 페놀의 반응성 (Reactivity of alcohol and phenol)

이소시아네이트는 1차 알코올과 가장 빠르게 반응하고 2차 알코올과는 1차보다 조금 느리게, 그리고 3차 알코올과는 상당히 느리게 반응한다.



이소시아네이트는 폐놀류와 매우 느리게 반응하며, 촉매 존재 하에서 반응이 이루어진다. 폐놀과 이소시아네이트로부터 만들어진 우레탄은 불안정하여서 100 °C 부근이나 그 이하에서 열에 의해 가역반응이 일어난다.

#### 2-4-3. 이소시아네이트의 반응

이소시아네이트는 반응성이 매우 크며, 이것의 반응 특성과 반응성에 대해 알아보았다.

##### 2-4-3-1. 이소시아네이트 기의 반응성 차이

같은 분자내에 있는 다이이소시아네이트의 알코올에 대한 반응성은 서로 다르므로, 실제 생산에서는 각 이소시아네이트의 비가 얼마인지 아는 것이 중요하다.

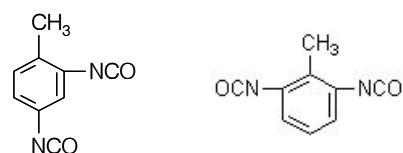


Figure 2. 2,4-TDI and 2,6-TDI.

2,4-TDI: 2번 탄소 원자에 붙어있는 이소시아네이트기와 4번 탄소 원자에 붙어있는 이소시아네이트기의 반응성은 다르다.

2,6-TDI: 2 번과 6번의 이소시아네이트는 대칭이므로 반응성은 다르다. 한 이소시아네이트가 반응하면 나중에 반응하는 이소시아네이트기는 그 반응성에 영향을 받는다.

Table 4. Reactivity of isocyanates with 2-ethoxy ethanol

	Isocyanates	Velocity constants	
		$k_1$	$k_2$
1	2,4-TDI	42.5	1.6
2	2,6-TDI	5	2
3	1,5-NDI	6.1	-
4	MDI	16	8.6
5	HDI	0.2	-
6	p-XDI	3	-
7	DCHMDI	0.3	-

#### 2-4-3-2. 이소시아네이트의 반응성/ 활성 수소를 가지고 있는 화합물과의 반응

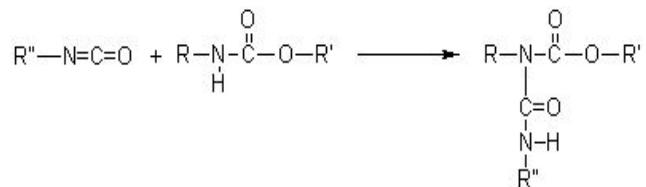
이소시아네이트는 반응성이 매우 크고 특히 활성 수소를 가지고 있는 화합물들과는 쉽게 반응한다. 즉, 알코올 이외에도 아민, 아미드, 우레아, 우레탄, 물, 카아복실산, 에폭사이드 등과 반응한다.

이 반응들의 반응식은 아래와 같다. 여기서, 아민과 우레아는 수분이 존재하면 생길 수 있는 작용기들이고 우레탄 결합들은 우레탄 결합 생성 과정 중 생성되는데, 이들의 상대적 반응성은 다음과 같다.

- a) aliphatic  $\text{NH}_2$  > aromatic  $\text{NH}_2$  > primary OH > water >  
secondary OH > tertiary OH > phenolic OH > COOH  
 b)  $\text{RNHCONHR} > \text{RCONHR} > \text{RNHCOOR}$

① 이소시아네이트와 우레탄과의 반응

이소시아네이트는 우레탄 결합의 활성 수소와 반응하여서 allophanate 결합을 형성 한다. 이 반응은 가교결합의 한 형태가 된다.



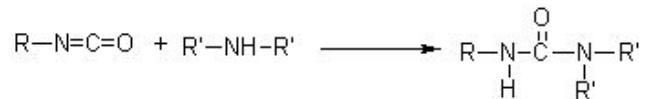
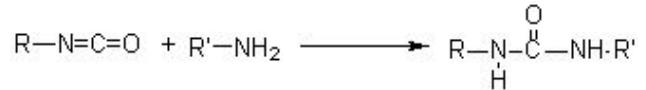
② 이소시아네이트와 물과의 반응

이소시아네이트는 물과 반응하여 아민을 만들고 탄산가스를 방출한다.



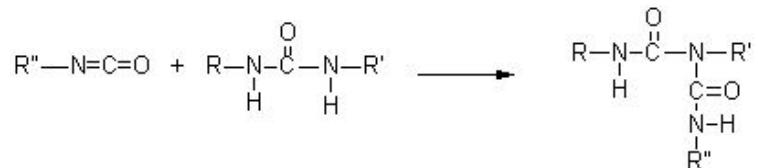
③ 이소시아네이트와 아민과의 반응

이소시아네이트와 일차 및 이차 아민이 반응하면 요소결합이 생긴다. 생긴 요소결합에서 존재하는 활성 수소는 다시 이소시아네이트와 반응한다.



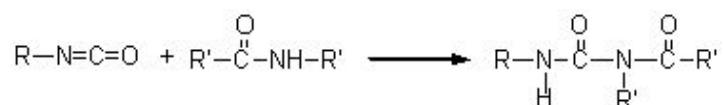
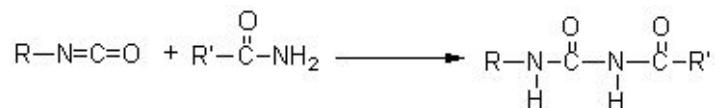
#### ④ 이소시아네이트와 우레아와의 반응

요소 결합의 활성 수소는 이소시아네이트와 반응하여 biuret 결합을 형성하고, 이 결합은 가교 결합의 한 형태가 된다.

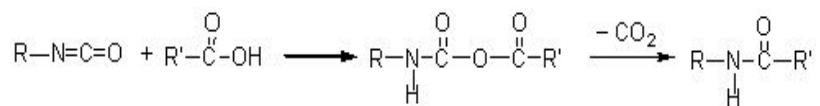


## ⑤ 이소시아네이트와 아미드와의 반응

이소시아네이트는 일차 및 이차 아미드와 반응하여 아실아마이드(acylamide)를 만든다.

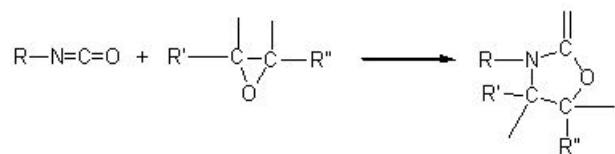


#### ⑥ 이소시아네이트와 카아복실산과의 반응



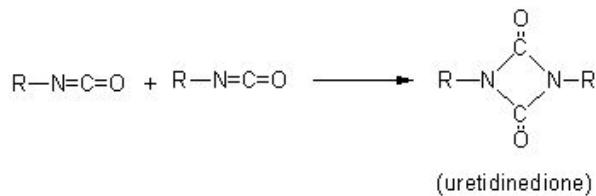
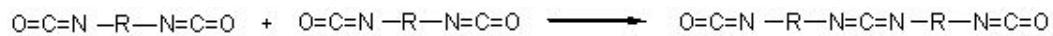
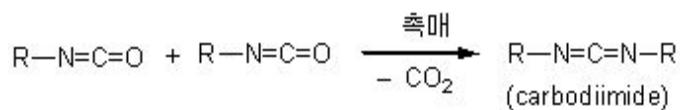
## ⑦ 이소시아네이트와 에폭사이드와의 반응

이소시아네이트는 에폭시 결합과 반응하여서 2-oxazolidone 고리를 형성한다.

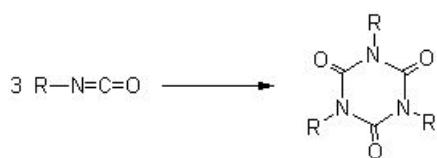


(8) 이소시아네이트의 화합

(a). Dimerization of Isocyanate



(b). Trimerization of Isocyanate



#### 2-4-4. 가교 결합 반응 (Crosslinking reactions)

- (1). Polyols: 3개 이상의 하이드로옥실기를 포함하는 폴리올 사용한다.
- (2). Polyisocyanates: 3개 이상의 이소시아네이트기를 포함하는 폴리이소시아네이트 사용한다.
- (3). Excess diisocyanates
  - (a) Reaction with urethane group (allophanate):  
이소시아네이트와 우레탄과의 반응
  - (b) Reaction with substituted ureas (biuret):  
이소시아네이트와 우레아와의 반응

### 2-5. 폴리우레탄 촉매

폴리우레탄은 그 생성 과정에 여러 종류의 반응, 즉, 우레탄 생성 반응, 발포 반응, 가교결합 반응 및 고리 형성 반응 등이 일어나는데, 이 반응들의 속도를 조절함으로써 고분자의 구조를 조절할 수 있다. 고분자의 구조는 결국 물성에 영향을 미치게 되므로, 촉매의 적절한 사용으로 고분자의 물성을 조절해야 한다.

폴리우레탄 생성 중에 일어나는 반응

- ① 우레탄 생성 반응
- ② 요소 결합 생성 반응
- ③ 발포 반응
- ④ 가교결합 반응
- ⑤ 고리형성 반응 - isocyanurate 생성 반응

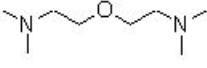
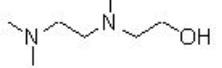
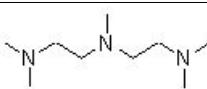
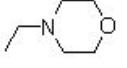
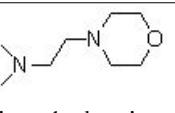
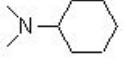
## 2-5-1. 촉매의 종류

- ① 3차 아민 (tertiary amine)
- ② 비양성자성 염 (aprotic salt)
- ③ 유기금속 화합물

### ① 3차 아민

- a). 3차아민이 우레탄 합성 촉매로 가장 많이 이용 (Table 5 참조).
- b). 아민은 보통 dipropylene glycol 에 녹인 상태로 공급.
- c). 아민은 우레탄 생성과 밸포반응을 촉진, 고리형성에는 비활성.
- d). Triethylene diamine (TEDA)와 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane<sup>o</sup> 가장 많이 사용.

Table 5. Structures of some tertiary amine catalysts

		
1,4-Diazabicyclo [2.2.2]octane	Bis(2-dimethylaminoethyl) ether	Trimethylaminoethylethanol amine
		
N,N,N',N",N"-Pentamethyl diethylenetriamine	N,N'-Dimethylethanolamine	Dimethylaminopropylamine
		
N-Ethylmorpholine	N,N-Dimethylaminoethyl morpholine	N,N-Dimethylcyclohexyl amine
		
2-Methyl-2-azanorbornane		

② 비양성자성 염 (aprotic salt)

4차암모늄과 알카리 금속의 카복시산 염-고리형성 반응을 촉진



③ 유기금속 화합물

a). 유기주석 화합물 (organotin)이 가장 많이 사용.

b). 이중에서도 dialkyltin dicarboxylate

예: dibutyltin dilaurate  $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2Sn[CH_3(CH_2)_{10}COO]_2$

stannous octoate  $Sn[C_7H_{15}COO]_2$

dibutyltin diacetate  $(CH_3CH_2CH_2CH_2)_2Sn[CH_3COO]_2$

dibutyltin dimercaptide ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ )<sub>2</sub>Sn[SC<sub>12</sub>H<sub>25</sub>]

- c). 아민 촉매에 비해서 우레탄 반응에 더 선택적.
- d). 단점 - 물이 있거나 온도가 높으면 활성을 잃음.

### 3. 실험

#### 3-1. 시약

폴리우레탄 프리폴리머 중합과 비드 제조에 사용한 시약은 Table 6과 같다.

Table 6. Chemicals used for the synthesis of polyurethane prepolymer and polyurethane bead

	Reagent	Manufacturer	Remark
Polyol	Polycaprolactonediol(PCD)	Aldrich	Mn 300, 530, 830, 1000, 1250, 2000
	Polycaprolactonetriol(PCT)	Aldrich	Mn 300, 900
	Polypropylene glycol(PPG)	Aldrich	Mn 1000
	1,3-Propanediol(PD)	Aldrich	-
Isocyanate	2,4-Toluene diisocyanate(TDI)	Wako	-
	Hexamethylene diisocyanate(HMDI)	Wako	-
Stabilizer	Methyl cellulose	Aldrich	Mn 430,000
	Polyvinylalcohol(PVA)	Aldrich	Mn 65,000
Catalyst	Dibutyltin dilaurate(DBTDL)	Lancaster	-
Solvent	Toluene, Methylene chloride, Ethyl acetate, Butyl acetate Cyclohexane, Dioxane	Daejung	-

### 3-2. 실험장치 및 기기

본 연구에서 사용한 프리폴리며 중합 반응 장치는 질소 분위기 하에서 온도를 조절 할 수 있도록 온도 조절기가 부착된 oil bath, 질소가스 주입부, 환류 냉각기로 이루어진 500ml 3-necked kettle를 사용하였고, 환류 냉각기 부분에는 수분에 의한 경화 방지를 위해 칼슘관을 설치하였다.

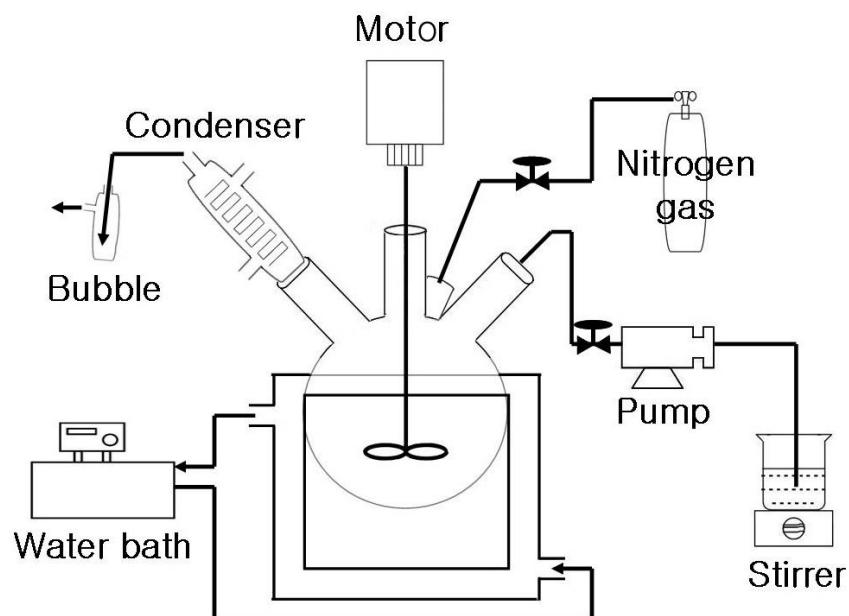


Figure 3. Schematic diagram of suspension polymerization system.

### 3-3. 프리폴리머 중합 및 비드 제조법

본 연구에서 사용한 프리폴리머 중합 반응 장치는 온도 조절기가 부착된 oil bath, 질소가스 주입구, 환류 냉각기로 이루어진 500ml 3-necked 반응 장치를 사용하였고, 환류 냉각기 부분에는 수분에 의한 경화 방지를 위해 칼슘관을 설치하였다.

중합 반응은 발열 반응이며 반응시작 30분 후부터 반응액의 점도도 상승하므로 균일한 반응을 위하여 300rpm으로 강하게 교반하였다.

플라스크에 다양한 분자량의 PCD 또는 PCT을 각각 0.1mol, HMDI를 0.2mol, DBTDL을 촉매로 0.5mol씩 가하여 다양한 종류의 프리폴리머를 중합하였다.

프리폴리머를 중합하기 위해 질소가스로 충분히 건조시킨 500ml 플라스크에 폴리올을 넣고 0.1 torr의 고진공에서 120°C로 가열하면서 1시간 탈수하였다.

상온으로 냉각시킨 다음 톨루엔을 첨가 점도를 조절한 후 0.2mol HMDI를 넣고 150rpm으로 교반하면서 질소 분위기를 유지시켰다.

0.5mol의 DBTDL을 촉매로 천천히 적하한 다음 70°C에서 4시간 반응시켜 프리폴리머를 중합하였고, 반응의 종말점은 di-n-butylamine(DBA)로 역적정하여 확인하였다.

폴리우레탄 비드 제조는 교반기 부착 250ml 플라스크를 사용하였고, 2wt% 메틸셀룰로오스 혼탁액에 프리폴리머를 20g 가하고 호모믹서로 7,000rpm으로 상온에서 1~2분 교반하면서 원하는 크기의 액적 제조 후, 65°C로 승온 15시간 반응한 후 폴리우레탄 비드를 제조하였다.

비드는 물로 2회 세척하고 여과하여 고형분을 40°C 진공오븐에서 20시간 건조하였다. 메틸셀룰로오스 이외의 혼탁안정제로 PVA를 사용하였고 반응 종결 후 차아염소산나트륨(NaHOCl)을 첨가하여 PVA를 분해한 후 폴리우레탄 비드만 회수하였다. Fig. 4에 폴리우레탄 비드의 합성 공정도를 간략하게 나타내었다.

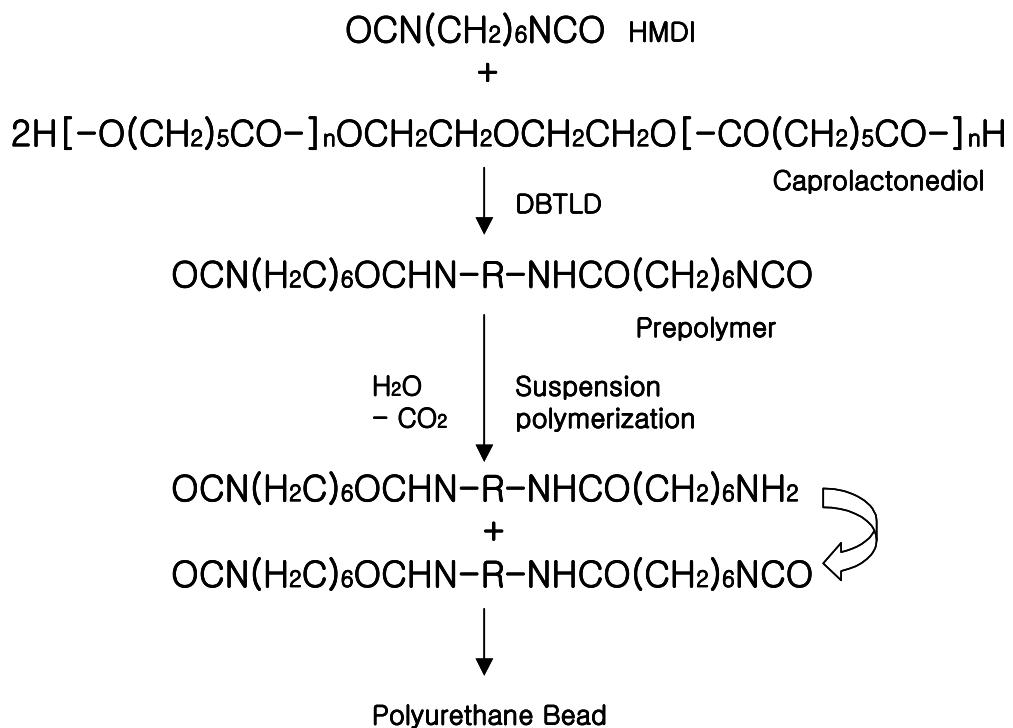


Figure 4. Synthesis of polyurethane bead.

### 3-4. 분석 방법

#### 3-4-1. NCO 정량 시험법<sup>32)</sup>

반응의 종말점을 확인하기 위하여 di-n-butylamine(DBA)을 이용 역적정하였다.

- ① 300cc 공냉 삼각플라스크에 시료 약 1g 정도를 전자저울로 정확히 취한다.
- ② 탈수 초산에칠 약 15ml를 매스페펫으로 가하여 시료를 용해한다.
- ③ 1N Di-n-Butylamine 10ml를 피펫으로 정확히 가하여 잘 흔들어 혼입한다.
- ④ 실온에서 20분 이상 방치한 후 메탄올 약 30~50ml를 매스실린더로 가한다.
- ⑤ 0.1% 브롬페놀블루(B.P.B) 지시약을 약 7~8 방울 적하한다.
- ⑥ 0.5N-HCl 수용액으로 적정하여 자색으로부터 황색으로 변하는 시점을 종점으로 하여 그때의 적정량을 읽는다.

#### [ 계산식 ]

$$NCO = (B-T) \times F \times 4.202 \times 0.5 / S$$

T : 본시험에서 0.5N-HCl 알콜용액 소비량(ml)

B : 공시험에서 0.5N-HCl 알콜용액 소비량(ml)

F : 0.5N HCl 알콜용액 농도계수

S : 시료량

#### [ 시약제조 ]

1N Di-n-Butylamine

Di-n-Butylamine(표준시약)129g을 Toluene에 희석하여 1000ml가 되게 한다.

주의사항으로 시료를 플라스크에 주입할 때 플라스크의 기벽에 닿지 않도록 하고, 시료를 완전히 녹인 후 1N Di-n-Butylamine을 넣고 20분 이상 실온에서 방치 시킨다.

### 3-4-2. 입자 크기 및 표면 분석

입자를 채취하여 필터링 한 후 건조하여 분말을 얻었고 입자의 크기 및 표면성질은 Shimadzu사의 scanning electron microscope(SEM:SS-550)으로 조사하였다.

### 3-4-3. 입자의 입도 분포

입자를 필터링 한 후 건조하여 분말을 얻고 IPA에 1wt%(g/g)로 희석하여 Beckman사의 입도분석기(Beckman Coulter:LS13320)를 이용 입자의 입도분포를 측정하였다.

### 3-4-4. 구조 확인

각 반응 단계별 중합 생성물의 합성 유무를 확인하기 위하여 Bruker 사의 FT-IR(Fourier transform infrared spectroscopy : IFS66/105S/MPA)을 사용하였다. 이때 시료는 KBr pellet법을 이용하여 과장범위  $4000\sim400\text{ cm}^{-1}$  확인 주사회수 32, resolution은  $4\text{ cm}^{-1}$ 로 하여 스펙트럼을 분석하였다.

### 3-4-5. 열적 특성 분석

합성된 폴리우레탄의 열적 특성을 관찰하기 위하여 SEICO INST. 사의 Seiko Exstar 6000(DSC6100)을 사용하였다.  $25\sim800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 scanning 속도로, 질소 조건 하에 두 번 scanning 하여 시료의 열적 특성을 분석하였다.

열적 안정성을 분석하기 위하여 SEICO INST. 사의 Seiko Exstar 6000

(TG/DTA 6100)을 사용하였다. (-)100~250 °C의 온도범위에서 10 °C/min의 승온 속도로 질소 하에 열분해 온도를 측정하였다.

#### 3-4-6. 내 황변 시험

내 황변 시험은 프리폴리머를 톨루엔에 희석한 후 2wt% 메틸셀룰로오스 혼탁액에서 7,000rpm으로 3분간 유화하여 혼탁시키고, 사슬 연장제를 첨가하여 1시간 상온 교반 후 70°C에서 15시간 경화시킨 후 입자를 분리하였다. 분리한 입자에 NaOCl 10ml를 가하고 1시간 교반 후 황변 유무를 육안으로 확인하였다.

## 4. 결과 및 고찰

폴리우레탄 비드 제조를 위해 다양한 분자량의 폴리올과 방향족, 지방족 이소시아네이트를 이용하여 프리폴리머를 합성하였고, 이 프리폴리머를 이용하여 폴리우레탄 비드를 제조하였다.

### 4-1. 방향족 이소시아네이트를 이용한 폴리우레탄 비드 제조

120°C의 진공에서 1 시간 동안 교반하여 수분을 제거한 폴리올인 PPG(Mn 1000)와 1,3-PD를 250ml, 3-neck round flask에 투입한 후 톨루엔을 첨가하여 점도를 조절하고 2,4-TDI를 섞은 다음 교반하면서 유기 금속촉매인 DBTDL을 질소 분위기 하에서 천천히 혼합액에 가한다. 상온에서 약 30분 정도 교반한 뒤 70°C로 승온시켜 4시간 반응시켰다. 고형분량 60~70wt%인 프리폴리머를 중합하였다. 이때, 폴리우레탄의 hard segment의 비를 1,3-PD의 함량으로 조절하여 프리폴리머를 중합하였으며, 그 조성을 아래의 Table 7에 나타내었으며 PU라 칭하였다.

Table 7. Recipe for polyurethane prepolymer

Pre polymer	TDI(g)	PPG(g) Mn 1,000	1,3-PD(g)	Toluene(g)	Solid content(%)	% NCO
PU	6.96	20(100mol%)	-	8.99	74.99	6.23
PU-90	6.96	18(90mol%)	0.15(10mol%)	8.40	74.93	6.69
PU-80	6.96	16(80mol%)	0.31(20mol%)	7.56	76.51	7.22
PU-70	6.96	14(70mol%)	0.46(30mol%)	7.14	75.00	7.14
PU-60	6.96	12(60mol%)	0.61(40mol%)	6.53	74.98	9.14

\* PU-90: Number is PPG mol%

상기 조건으로 중합한 다양한 프리폴리머로부터 폴리우레탄 비드를 제조하였다. 폴리우레탄 비드 제조는 프리폴리머 6g에 톨루엔 1.8g을 첨가한 후, 1~2wt% 메틸셀룰로오스 혼탁액 21g에 프리폴리머를 30분간 적하하면서 교반하였다. 적하 후, 상온에서 90분 동안 교반을 시키고 65°C까지 승온(10°C/min) 15시간 반응시켰다.

1관능 폴리올로 제조한 폴리우레탄 비드는 건조 후 손으로 힘을 가했을 때 부서지는 정도의 가루형태를 얻을 수 있었고, 형성된 비드는 너무 소프트하여 힘을 가하였을 때 비드가 덩어리로 뭉쳐지는 현상이 발생하였다.

메틸셀룰로오스 농도는 1wt% 보다 2wt%로 하였을 때 비드의 평균 크기가 각각 25~30 μm, 14~16 μm로 2wt%의 농도에서 원하는 비드의 크기를 얻을 수 있었고, 그 이상의 농도에서는 메틸셀룰로오스를 제거하는데 어려움이 있었으므로 혼탁액 농도를 2wt%로 하였다.

입도분포는 IPA 20ml에 비드를 1g 넣고 회석한 후, Beckman Coulter 입도 분석기를 이용하여 입자의 입도분포를 측정하였다.

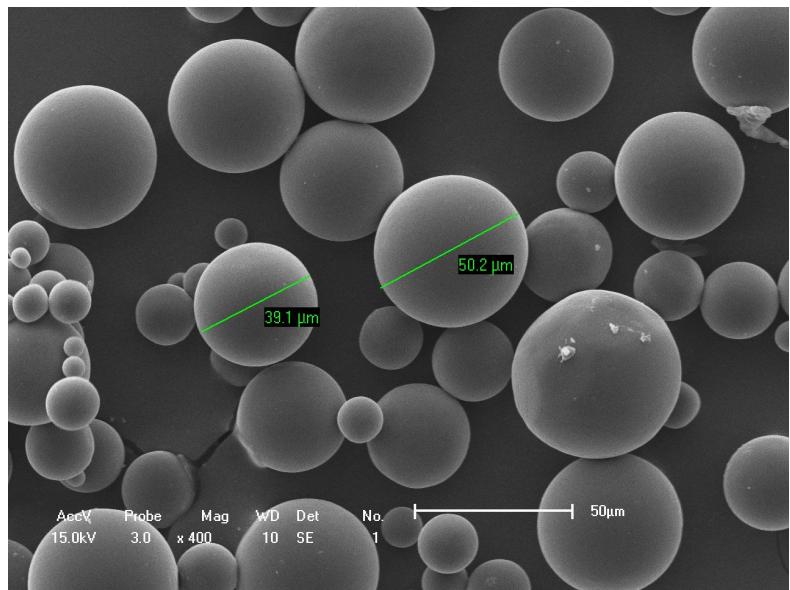


Figure 5. SEM image : PU-90.

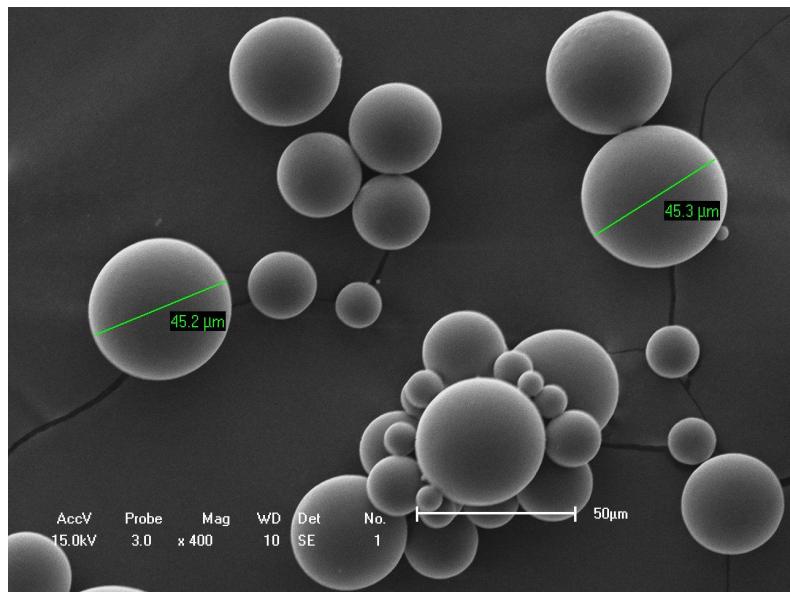


Figure 6. SEM image : PU-80.

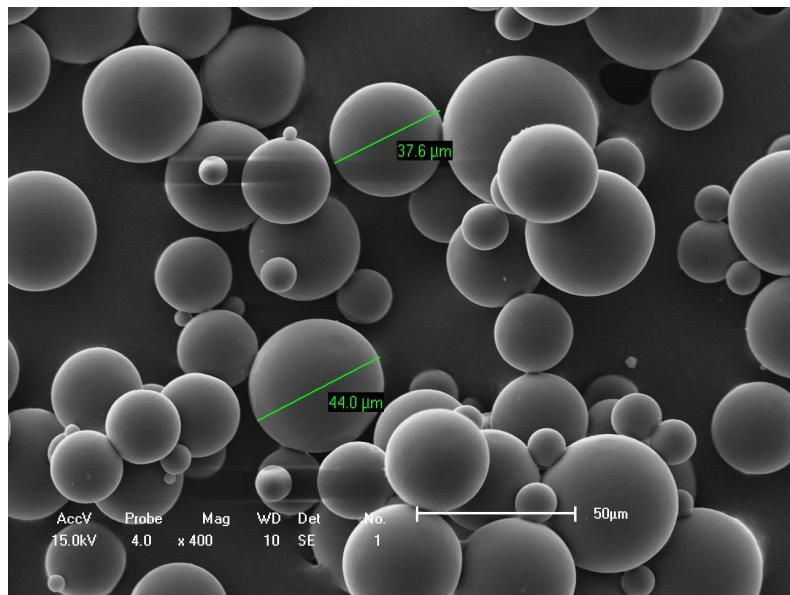


Figure 7. SEM image : PU-70.

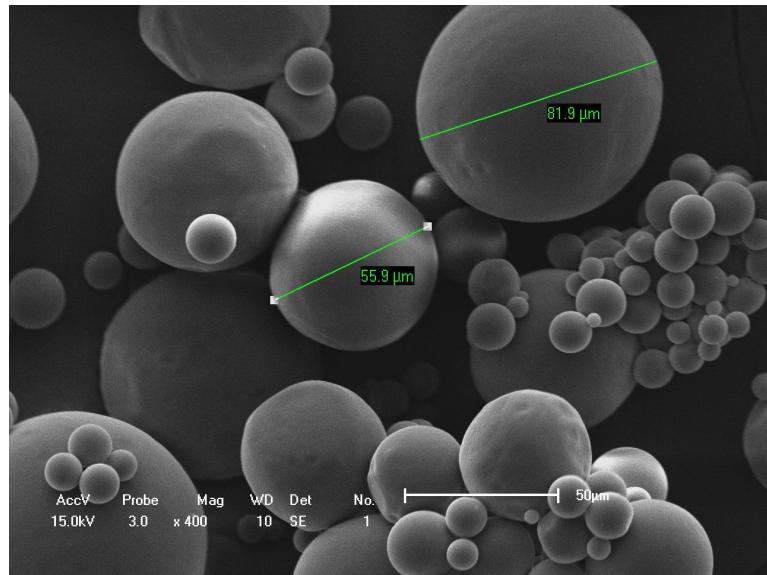


Figure 8. SEM image : PU-60.

#### 4-1-1. 1,3-PD로 blend된 폴리우레탄 비드 열분석

중합한 비드와 타사 제품의 물성을 비교하고자 현재 시판 사용되는 폴리우레탄 비드 C400T의 Tg와 열분해 온도를 측정하였다. C400T 분석결과 Tg는  $-15.39^{\circ}\text{C}$ 였고  $56.45^{\circ}\text{C}$ 에서 뚜렷한 Tm을 보였다.

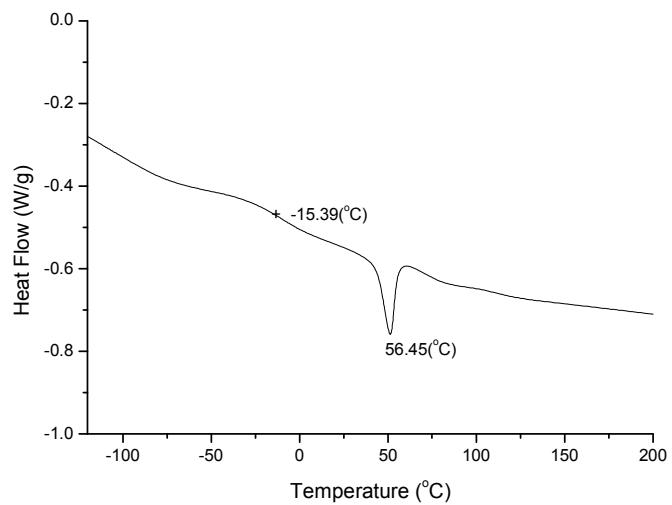
본 연구에서 합성한 폴리우레탄 PU-80의 경우 Tg가  $-21.89^{\circ}\text{C}$ , Tm이  $43.57^{\circ}\text{C}$ 이었다.

녹는점의 면적, 즉 열용량을 비교했을 때 C400T는  $20.31 \text{ J/g}$ 인 반면 PU-80은  $9.7 \text{ J/g}$ 으로 상대적으로 결정성 부분의 함량이 적었다.

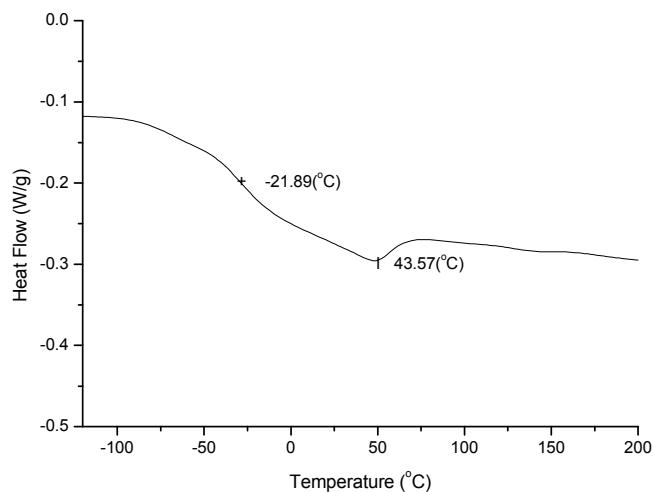
본 연구에서 합성한 폴리우레탄 비드의 Tg가  $-20^{\circ}\text{C}$  이상일 경우 폴리우레탄 비드의 감촉이 거칠어지는 문제가 발생하였고, 이러한 폴리우레탄 비드를 화장품 원료로 사용 할 경우 문제가 발생되기 때문에 감촉을 개선하면서 Tg 값을 높이는 방향으로 연구방향을 정하였다. 따라서, Tg를 약  $6^{\circ}\text{C}$ 가량 높이고 Tm 또한 약  $10^{\circ}\text{C}$ 정도 높이는 것이 필요하며 이는 폴리올의 분자량을 낮춰 hard segment의 비를 상대적으로 높이거나 또는 가교를 통한 hard segment 부여, 비드 중합 시 ethylene glycol과 같은 다이올을 첨가하여 분자량을 높이면 Tg와 Tm의 상승효과를 얻을 수 있을 것이라 생각하였고, 1관능 폴리올 사용 시 제조한 비드가 너무 소프트하여 힘을 가할 경우 뭉쳐지는 현상이 발생하였으므로 이를 개선하기 위하여 1관능 폴리올 대신 2, 3관능 폴리올을 사용하여 문제점을 개선하는 연구를 수행하였다.

Table 8. Thermal properties of polyurethane bead vs. C400T

	C400T	PU-80
Tg( $^{\circ}\text{C}$ )	$-15.39$	$-21.89$
Tm( $^{\circ}\text{C}$ )	$56.45$	$43.57$
$\Delta H(\text{J/g})$	$20.31$	$9.7$



(a)



(b)

Figure 9. DSC diagram : (a)C400T vs (b)PU-80.

#### 4-1-2. 내 황변 시험

방향족 이소시아네이트의 경우 비드의 형성은 잘 되었지만, 황변의 문제가 발생하였다. 화장품 소재로 폴리우레탄 비드 사용 시 황변은 최종 제품에 영향을 미치게 된다.

내 황변 시험 결과를 Table 9에 정리하였다. Diamine을 사슬 연장제로 사용한 경우 황변 현상이 없었는데, 이는 우레아의 강한 결합 에너지 때문이라고 생각된다.

Table 9. The results of yellowing test by NaOCl

Chain extender	Yellowing test
Ethylene glycol	X
Propanediol	X
Ethylenediamine	O
1,6-diamino hexane	O
Mono ethanolamine	X

O : Normal(white powder), X : Abnormal(yellow powder)

## 4-2. 지방족 이소시아네이트와 2관능성 폴리올을 이용한 폴리우레탄 비드 제조

본 연구에서는 분자량이 각각 530, 830, 1000, 1250, 2000인 PCD와 HMDI를 반응시켜 프리폴리머를 중합하였고, 혼탁중합 방법으로 폴리우레탄 비드를 제조하였고 열분석을 통해 비드의 물리적 특성을 분석하였다.

### 4-2-1. 2관능성 폴리우레탄 프리폴리머 중합

본 연구에서 사용한 프리폴리머는 질소가스로 충분히 건조시킨 500ml 플라스크에 분자량 530의 PCD를 각각 0.1mol, HMDI 0.2mol, 촉매로 0.5mol의 DBTDL 을 가하여 상온에서 30분간 교반하고 70°C에서 4시간 반응시켜 프리폴리머를 중합하였고, 반응의 종말점은 DBA로 역적정하였다. 이때, 폴리올의 점도를 조절하기 위하여 PCD에 툴루엔을 혼합하였다.

### 4-2-2. 2관능성 폴리우레탄 비드 제조

폴리우레탄 비드 제조는 250ml 교반기 부착 플라스크에 2wt% 메틸셀룰로오스 혼탁액에 상기 프리폴리머를 20g 가하고 homogenizer로 교반하면서 원하는 크기의 액적 제조 후, 상온에서 1시간 교반하고 65°C에서 15시간 반응시켜 폴리우레탄 비드를 제조하였다.

비드는 물로 2회 세척한 후 40°C 진공오븐에서 20시간 건조하여 PU530을 제조하였다.

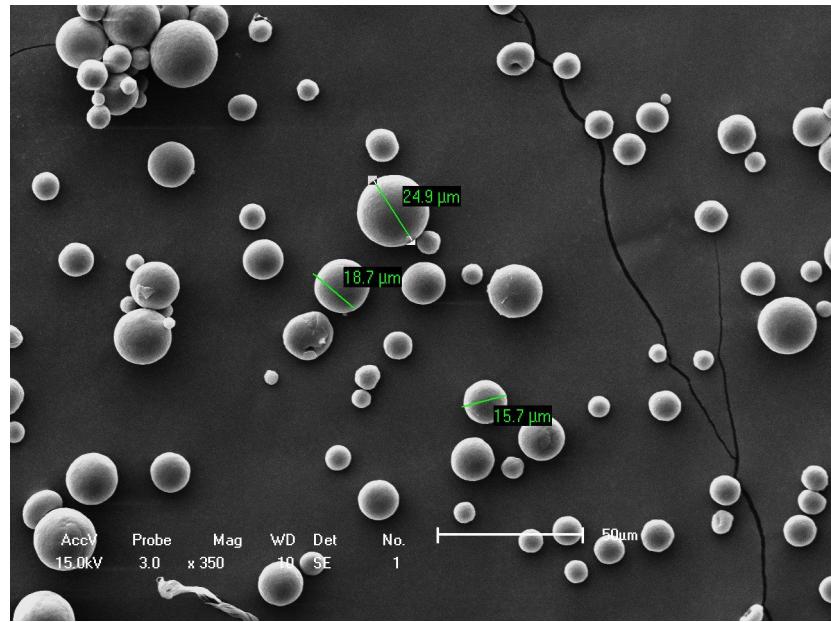


Figure 10. SEM image: PU530.

상기와 같은 조건으로 PCD를 문자량별로 합성한 후 우레탄 비드를 제조하였고 물성을 분석하였다.

#### 4-2-3. 2관능성 폴리우레탄 비드 물성 분석

문자량이 각각 530, 830, 1000, 1250, 2000인 PCD를 이용하여 다양한 프리폴리머를 중합하였고 이 프리폴리머들을 이용하여 여러 종류의 폴리우레탄 비드를 제조하였다.

Table 9에서 보듯이 문자량이 증가하면 비드의 Tg가 낮아지는 경향을 보였다. 문자량의 증가에 따라 대체로 Tg는 -40~-46°C 영역을 나타내었다. 그리고 문자량이 1000 이상인 1250과 2000의 PCD에서는 프리폴리머 자체의 점도가 20,000cps 이상으로 증가하여 비드 제조에 어려움이 있었다.

합성한 비드와의 물성을 비교하고자 현재 시판 사용되는 폴리우레탄 비드 C400T의 Tg와 열분해 온도를 측정하였다.

Table 10에서 보듯이 C400T의 경우 Tg는 -15.39 °C이고 Tm은 56.45 °C였다. 본 실험에서 합성된 폴리우레탄 비드의 물성 분석 결과, 대체로 -40°C~-46°C의 Tg를 보여서 C400T 제품보다 낮은 값을 나타내었고, PCD의 문자량이 증가할 수록 Tg가 낮은 값을 나타내었다.

합성된 폴리우레탄 비드의 Tg가 -20°C 이상일 경우 폴리우레탄 비드의 촉감이 거칠어지는 문제가 발생하였고, 이러한 폴리우레탄 비드를 화장품 원료로 사용 할 경우 제품 도포 시에 제품의 발림성에 문제가 발생되기 때문에 감촉을 개선하면서 Tg 값을 높이는 방향으로 연구방향을 정하였다.

PCD의 문자량이 530 이하인 경우는 합성된 프리폴리머가 쉽게 물에 풀어져 비드를 제조할 수 없었고, 문자량이 1000 이상인 PCD(Mn 1250)과 2000인 PCD의 경우 프리폴리머 중합 후 점도가 너무 높아서(20,000 cps 이상) 비드의 제조에 어려움이

있었다.

이상의 결과를 다음의 Table 10에 정리하였다.

Table 10. Thermal properties of polyurethane beads from different polydiols

No.	sample	Tg (°C)	Tm (°C)	$\Delta H$ (J/g)	Decomposition temperature(°C)
1	C400T	-15.39	56.45	20.31	300
2	PU 530	-40.25	51.84	14.94	267
3	PU 830	-45.14	46.81	14.68	303
4	PU 1000	-53.10	36.35	21.02	300

\* C400T:polyurethane bead(Negami, Japan)

\* PU530:Number is PCD molecular weight

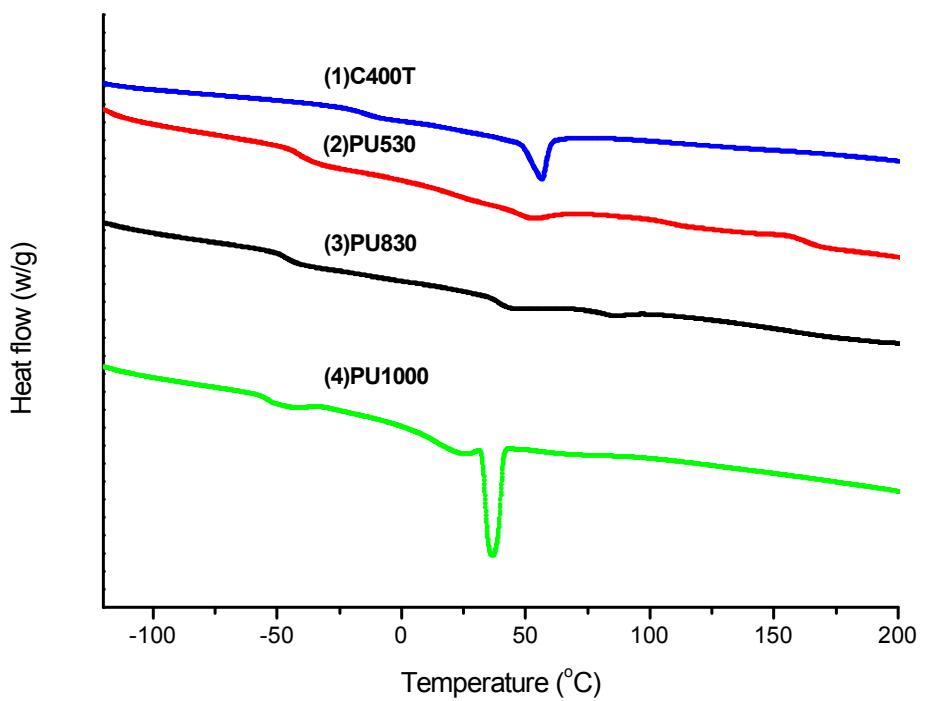


Figure 11. DSC thermograms of polyurethane beads ;  
(1)C400T, (2)PU530, (3)PU830, (4)PU1000.

#### 4-2-4. 두 종류의 폴리올을 사용한 2관능성 폴리우레탄 프리폴리머 중합

PCD(Mn530) 47.7 g과 1,3-PD(0.1mol%) 0.76 g을 0.1torr의 고진공에서 120°C로 가열하면서 1시간 탈수하였다.

상온으로 냉각시킨 다음 톨루엔을 27.37g 가하여 점도를 조절한 후 HMDI 33.64 g을 첨가하고, DBTDL 0.31 g을 적하하면서 교반 70 °C에서 4시간 반응시켜 프리 폴리머를 중합하였다.

이 물질은 이소시아네이트 10.7 %를 함유한 것으로 분석되었고, 계산된 수평균 분자량 (Mn)은 785 이었다.

#### 4-2-5. 폴리올 blend된 2관능성 폴리우레탄 비드 제조

폴리우레탄 비드 제조는 250 mL 교반기가 부착된 플라스크에 2 wt% 메틸셀룰로 오스(Me90-SH) 혼탁액에 프리폴리머를 20g가하고 homogenizer로 7,000rpm으로 교반하면서 원하는 크기의 액적 제조 후, 상온에서 1시간 교반하고 65°C에서 15시간 반응시켜 폴리우레탄 비드를 제조하였다.

비드는 물로 2회 세척한 후 40°C 진공오븐에서 20시간 건조하여 우레탄 비드 (PU-5301 / PU-5302)를 얻었고 그 결과를 Table 11에 정리하였다.

Table 11. Recipe for polyurethane beads

PU bead	Prepolymer : PCD(Mn530) +0.1 mol% 1,3-PD								
	H <sub>2</sub> O (g)	Me90 -SH(g)	Prepoly -mer(g)	Rpm	time (min)	Temp. (°C)	Time (hr)	Prepoly- mer/H <sub>2</sub> O	Particle size (μm)
Pu- 5301	140	2.8 (2wt%)	20	7,000	3	65	15	1/7	11.7-30.4
PU- 5302	200	4 (2wt%)	20	7,000	3	65	15	1/10	20.0-33.2

#### 4-2-6. 폴리올 blend된 2 관능성 폴리우레탄 비드 물성 분석

① Pu-5301: (프리폴리머/물 = 1/7; rpm=7,000)

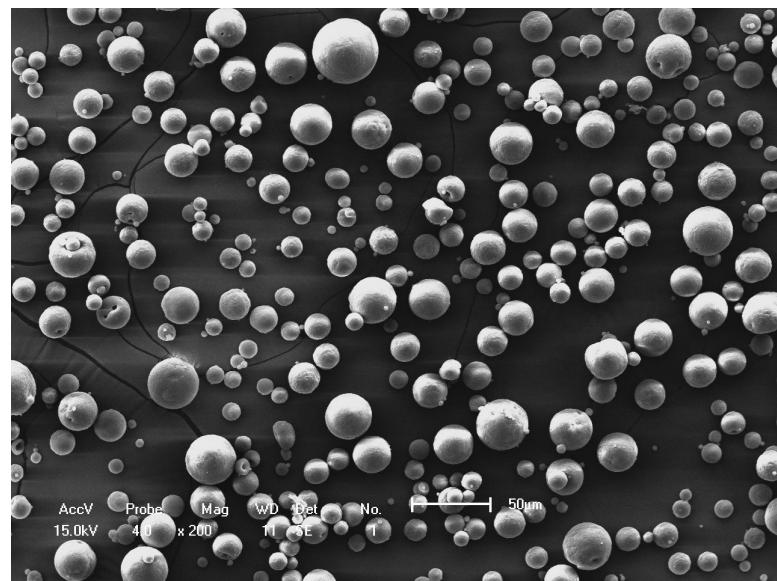


Figure 12. SEM image : pu-5301.

분석결과 평균 입자 크기는 11~30 $\mu\text{m}$ 의 범위인 입도 분포가 넓은 형태로 제조되었으며, 만들어진 입자 표면은 다소 거칠었다.

또한 열적 특성 분석결과 Tg는 -36.18 °C로 PCD(Mw 530)보다 Tg가 5 °C 상승하였고, Tm은 45.81, 75.5, 86.83 °C 였다.

② Pu-5302: (프리폴리머/물 = 1/10; rpm=7,000)

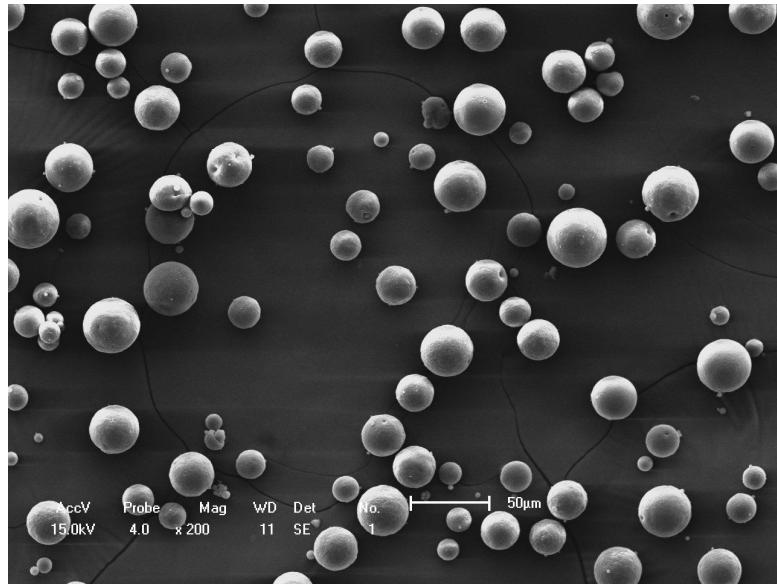


Figure 13. SEM image : pu-5302.

분석결과 평균 입자 크기는 20~33 $\mu\text{m}$ 의 범위인 입도 분포가 넓은 형태로 제조되었으며, 만들어진 입자 표면은 다소 거칠었다.

또한 열적 특성 분석결과 Tg는 -36.12 °C로 PCD(Mw 530)보다 Tg가 5 °C 상승하였고, Tm은 45.19, 77.86, 87.78 °C 였다.

PCD(Mn 530)과 분자량이 작은 1,3-PD를 사용하여 프리폴리머를 중합하고, 폴리우레탄 비드를 제조하였다.

분석결과  $T_g$ 가  $-36.18^{\circ}\text{C}$ 로 약  $5^{\circ}\text{C}$  정도 상승함을 볼 수 있었으며,  $T_m$  값은 45.81, 75.5,  $86.83^{\circ}\text{C}$ 으로 나타났으며, 제조한 폴리우레탄 비드의 입자표면은 역시 다소 거칠고 울퉁불퉁한  $11\sim30\mu\text{m}$  범위의 입자를 얻을 수 있었다.

표면이 거칠어진 원인은 반응이 빨리 진행되어 액적 안에 있는 이산화탄소가 액적에서 빨리 빠져나오고, 그 과정에서 입자의 겉 표면이 경화되고 미처 빠져나오지 못한 일부 이산화탄소가 액적 내에 남아있기 때문에 입자의 표면이 불균일한 것으로 생각한다.

#### 4-2-7. 입자크기 조절과 진구상 비드 제조를 위한 분산기술

입자 크기 및 형태에 영향을 주는 요인으로 교반속도, 혼탁안정제 종류 및 농도 등이 있지만, 프리폴리머의 점도를 조절하는 유기용매도 입자의 형성에 큰 역할을 한다.

즉 유기용매의 용해성 parameter에 따라서 입자의 형성과 크기가 큰 영향을 받기 때문이다.

본 연구에서는 폴리우레탄 비드 제조 시 유기 용매의 효과를 연구하였다. 본 연구에 사용된 프리폴리머는 PCD에 1,3-PD를 혼합하여 사용하였다.

#### 4-2-8. 폴리올 blend 된 2 관능성 프리폴리머 중합

PCD(Mn 530) 75.5g과 1,3-PD 0.57g을 0.1torr의 고진공에서  $120^{\circ}\text{C}$ 로 가열하면서 1시간 탈수하였다. 상온으로 냉각시킨 다음 각각의 용매를 첨가하여 점도를 조절한 후 HMDI 50.46g을 첨가하고, DBTDL 2g을 적하하면서 교반  $70^{\circ}\text{C}$ 로 승온하고 4시

간 반응하여 프리폴리머를 중합하였다. 이 물질은 이소시아네이트 8.27%를 함유한 것으로 분석되었고, 이로 계산한 계산된 수평균 분자량(Mn)은 1015 였다.

#### 4-2-9. 사슬연장된 2관능성 폴리우레탄 비드 제조

폴리우레탄 비드 제조는 250 mL 교반기 부착 플라스크에 2 wt% 메틸셀룰로오스(Me90-SH) 혼탁액에 상기 프리폴리머를 각각의 용매로 희석하여 혼탁액에 첨가하고 homogenizer로 11,000rpm으로 교반하면서 원하는 크기의 액적 제조 후, 상온에서 150rpm으로 1시간 교반하고 65°C에서 15시간 반응시킨 후 폴리우레탄 비드를 제조하였다.

비드는 물로 2회 세척한 후 40°C 진공오븐에서 20시간 건조하여 우레탄 비드를 회수하였다. 마찬가지로, 다른 용매를 사용하여 같은 조건하에서 입자의 생성과 입자 형태를 비교하여 보았다 (Table 12).

Table 12. Recipes for polyurethane bead using solvents

No.	Pre polymer(g)	Methyl cellulose (g)	Additional solvent(g)	Agitation (rpm)	Temp. condition (°C/h)
1			MC (1.2)		
2			EA(1.2)		
3	6	2wt % (80)	Dioxane(1.2)	11,000rpm /3min and 150rpm	65°C/15h
4			THF (1.2)		
5			DCE (1.2)		
6			Toluene (1.2)		

\* MC : Methylene chloride, EA : Ethyl acetate, DCE : Dichloroethane, THF : Tetrahydrofuran

실험결과 methylene chloride의 경우는 반응 중 용매가 빨리 휘발되기 때문에 입자들의 응집이 더 심해짐을 볼 수 있었으며, ethyl acetate의 경우는 같은 조건에서 더 작은 입자가 형성되었으며, dioxane의 경우는 구형이 아닌 감자 형태로 입자가 형성됨을 볼 수 있었다. 또한, THF와 DCE의 경우 입자의 일부분이 타원형인 비드가 발견되었으며, 입자의 내부가 침몰한 형태도 발견되었다.

톨루엔의 경우 상기의 용매들보다 입자의 형태 및 응집 현상이 덜 심한 형태로 비드가 형성되었다.

입자의 크기가 불균일한 것은 폴리우레탄의 경우 모노머가 존재하지 않고, 폴리머에서 폴리머로의 중합이 일어나는 것이므로 반응을 제어하는 것이 쉽지 않고, 중합된 프리폴리머의 점도가 입자의 크기를 결정하는 중요한 역할을 하게 된다.

중합된 프리폴리머의 점도가 높으면 높을수록 유화 후 입자분포가 비대칭적인 분포를 이루어 원하는 크기의 비드를 얻을 수가 없었다.

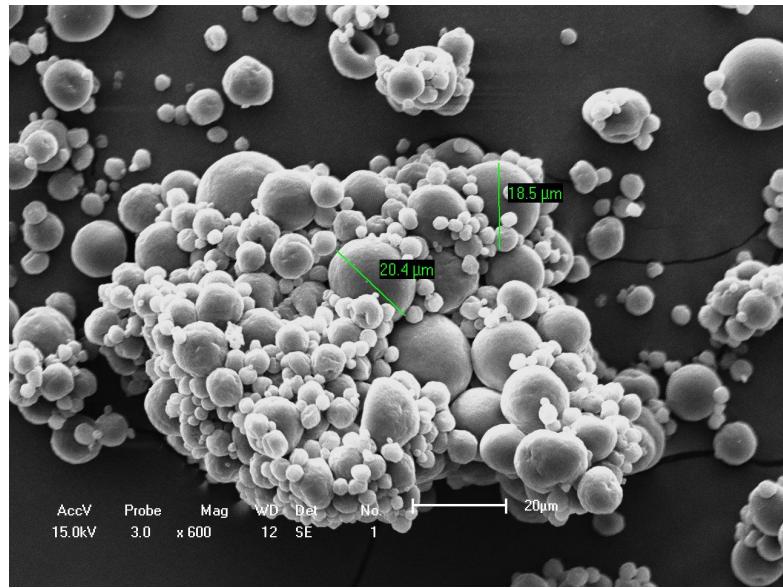


Figure 14. SEM image : No. 1(Methylene chloride).

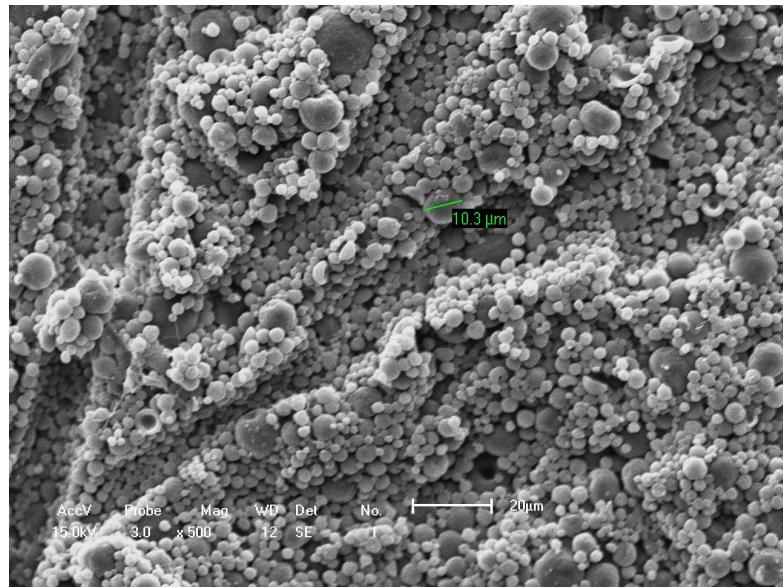


Figure 15. SEM image : No. 2(Ethyl acetate).

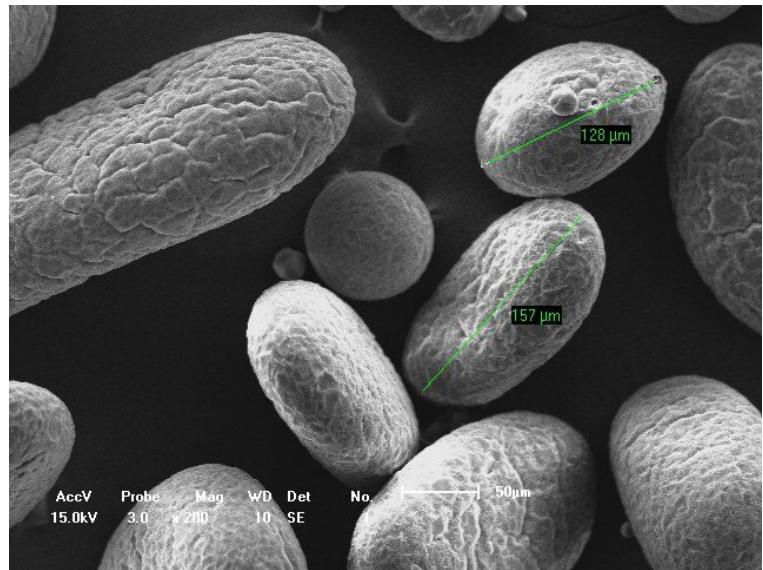


Figure 16. SEM image : No. 3(Dioxane).

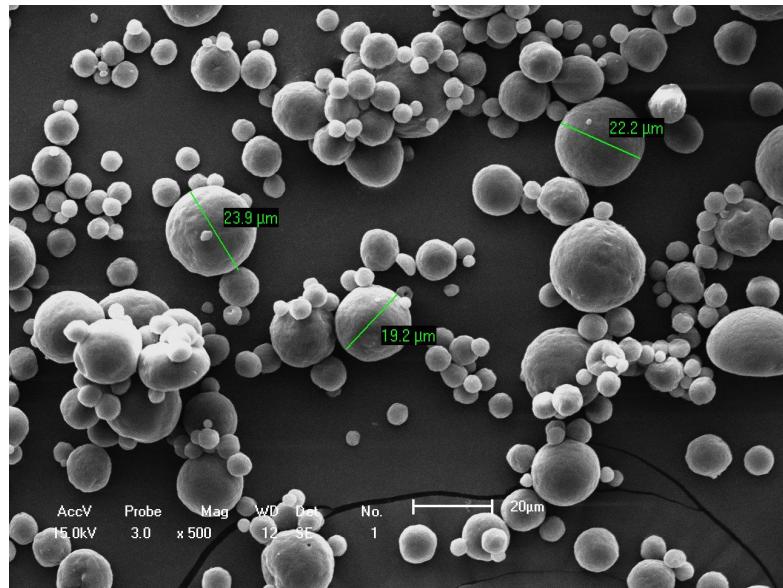


Figure 17. SEM image : No. 4(THF).

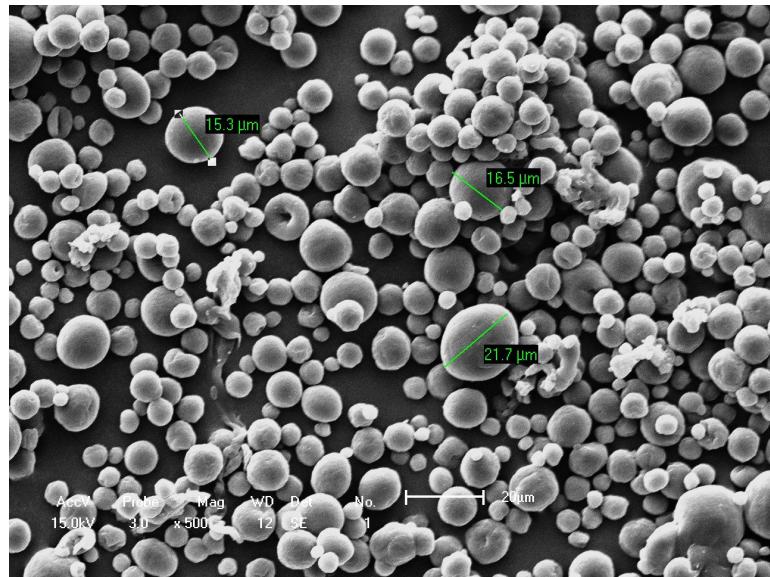
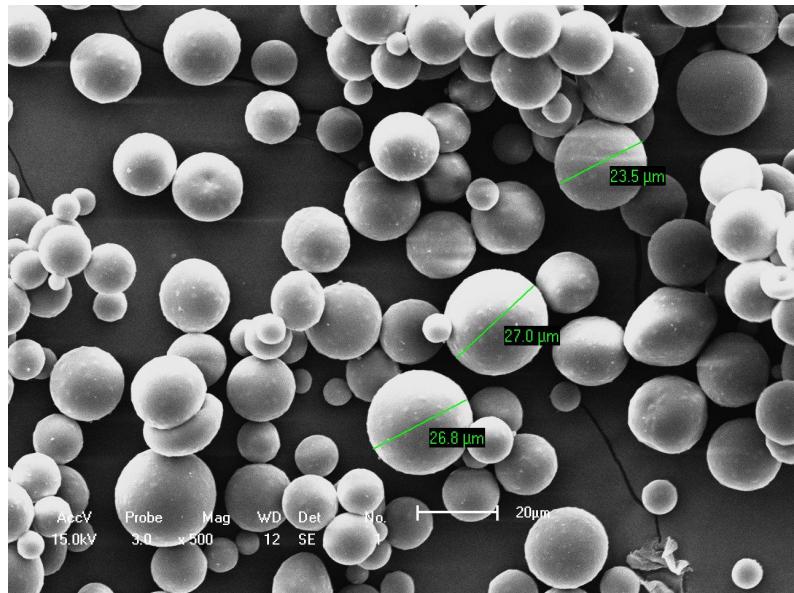


Figure 18. SEM image : No. 5(Dichloroethane).



Figur19. SEM image : No. 6(Toluene).

#### 4-2-10. 메틸셀룰로오스 농도에 따른 2관능성 폴리우레탄 비드 제조

250 mL 교반기 부착 플라스크에 3 wt% 농도의 메틸셀룰로오스 혼탁액 80g에 프리폴리머(PCD530+1,3PD) 8g을 첨가하고 11,000 rpm에서 3분 교반, 60 °C에서 15시간 반응시킨 후, 90°C까지 승온 1시간 반응하여 미반응을 종결하고자 하였다. 그 다음, 실온까지 냉각하여 비드를 침전시키고 상등액을 버리고 여과하여 얻은 고형분을 40°C의 진공오븐에서 20시간 건조하여 우레탄 비드를 제조하였다. 마찬가지로, 다른 분산매질을 사용하여 같은 조건하에서 입자의 생성과 입자 형태를 비교하였다 (Table 13).

Table 13. Recipe for polyurethane bead using methyl cellulose with its concentration change

No.	Pre-polymer (g)	Suspension (80g)	Reaction conditions	
		Methyl cellulose concentration(wt%)	Agitation rpm	Temperature (300rpm/°C/h)
1		3.0	11,000/ 3	
2		2.5	11,000/ 3	
3	10	3.0	11,000/ 5	60°C/15h/90°C/1h
4		2.5	11,000/ 5	
5		1.0	11,000/ 5	
6		2.0	11,000/ 5	

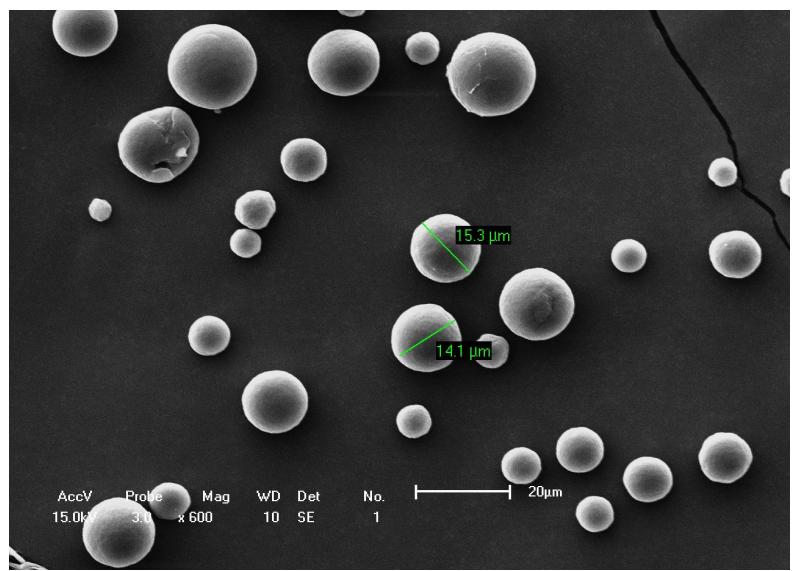


Figure 20. SEM image : No. 1.

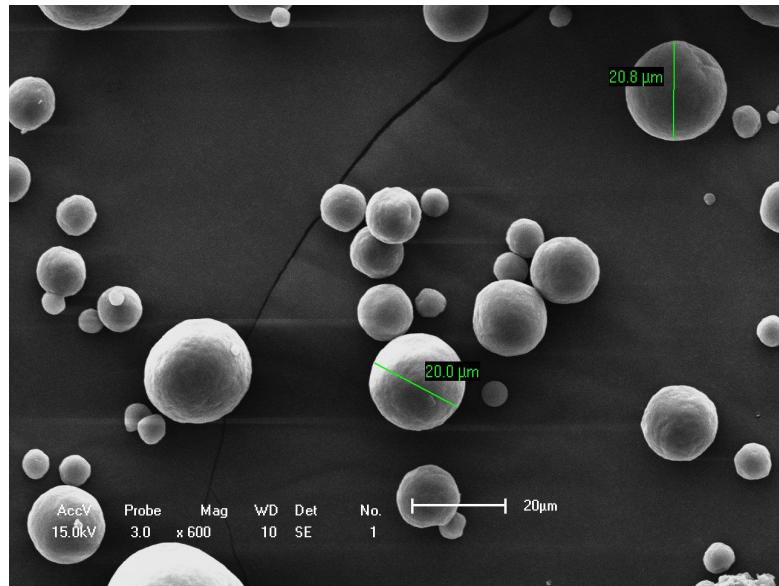


Figure 21. SEM image : No. 2.

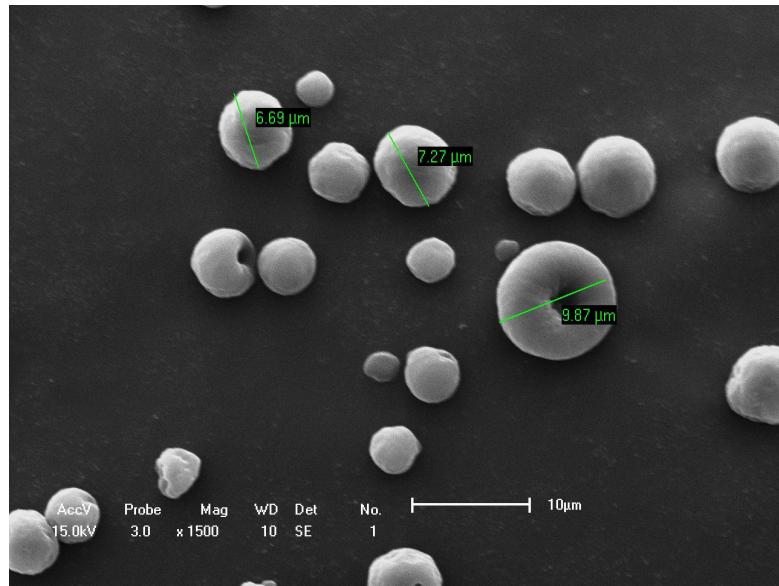


Figure 22. SEM image : No. 3.

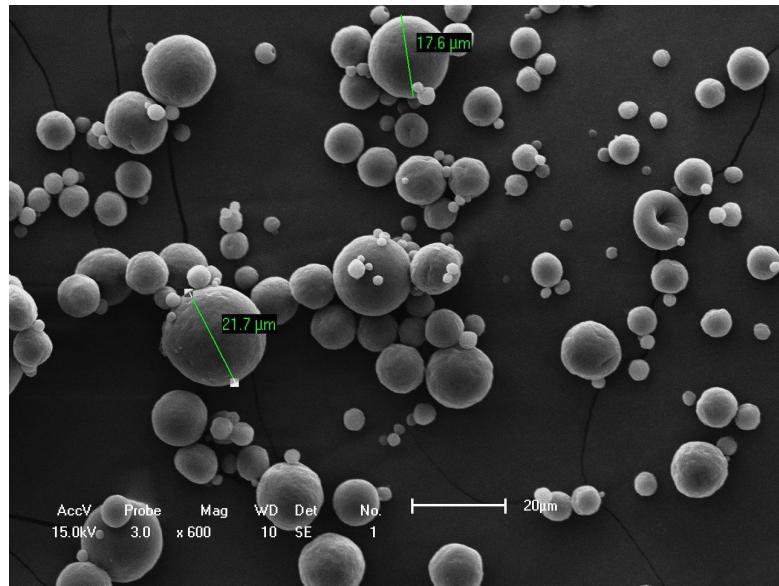


Figure 23. SEM image : No. 4.

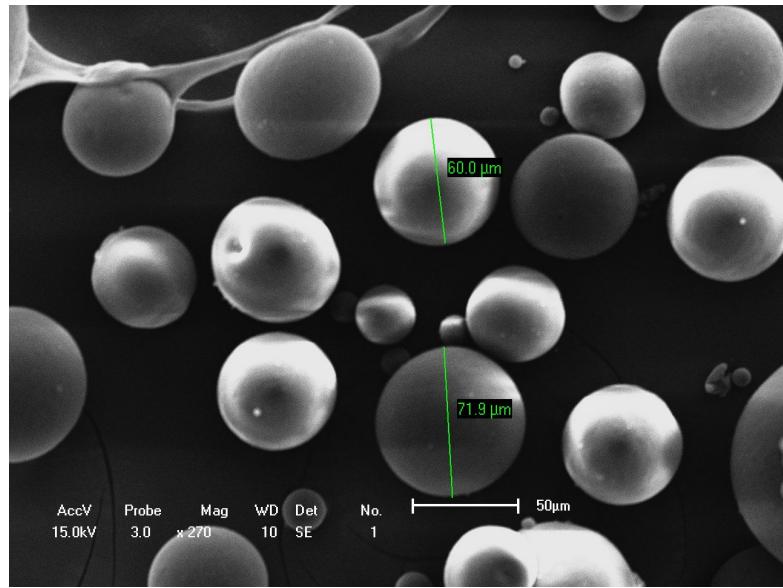


Figure 24. SEM image : No. 5.

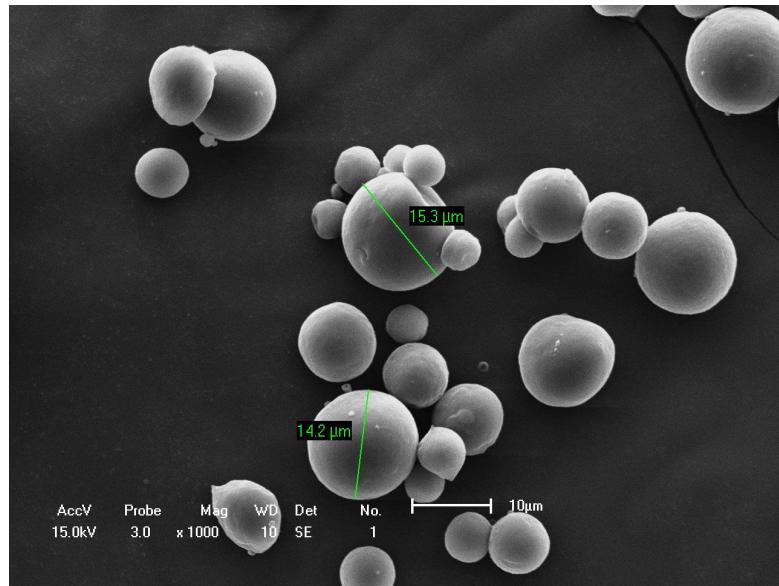


Figure 25. SEM image : No. 6.

이상의 실험 결과를 볼 때, 합성한 폴리우레탄 비드는 전체적으로 구형을 이루고 있었고, 40 마이크론 이상의 크기도 간혹 보였다. 40~50 마이크론 크기가 전체적으로 약 10% 정도를 차지하는 걸 볼 수 있었다.

결론적으로 HMDI와 PCD로 중합된 프리폴리머의 경우, 구형의 비드를 얻기가 쉽지 않았으나, PCD에 1,3-PD을 첨가하고 프리폴리머를 중합시킨 경우 수경화에 의해 구형의 비드를 얻을 수 있었다. Methyl cellulose의 농도 변화에 의한 입자의 형성과 크기 비교 결과 2~3%의 농도변화를 주어도 입자분포가 균일해지지 않는 것을 볼 수 있었다.

#### 4-3. 지방족 이소시아네이트와 3관능성 폴리올을 이용한 폴리우레탄 비드 제조

본 연구에서는 PCT와 HMDI를 반응시켜 프리폴리머를 중합하였고, 혼탁중합 방법으로 폴리우레탄 비드를 제조하였고 열분석을 통해 비드의 물리적 특성을 분석하였다.

##### 4-3-1. PCT(Mn 300)을 이용한 프리폴리머 중합

PCT(Mn 300) 3g을 0.1torr의 고진공에서 120°C로 가열하면서 1시간 탈수하였다. 상온으로 냉각시킨 다음 톨루엔을 2.28g 가하여 점도를 조절한 후 HMDI 5.046g을 첨가하고, DBTDL 0.18g을 적하하면서 상온에서 1시간 교반 70 °C에서(점도 상승되어 톨루엔 2g 추가) 4시간 반응시켜 프리폴리머를 중합하였다. 그러나, PCT(Mn 300)의 프리폴리머는 점도 상승에 의해 딱딱하게 굳어지는 경우가 대부분이었으므로 실험을 중단하였다.

#### 4-3-2. PCT(Mn 900)을 이용한 폴리우레탄 비드 제조

본 연구에서 사용한 프리폴리머는 PCT 27g을 0.1torr의 고진공에서 120°C로 가열하면서 1시간 탈수하였다. 상온으로 냉각시킨 다음 톨루엔을 12.6g 가하여 점도를 조절한 후 HMDI 15.137g을 첨가하고, DBTDL 0.275g을 적하하면서 교반 70 °C에서 프리폴리머를 중합하였다. 이때 반응 초기에 점도가 8,000cps 이상으로 상승하여 톨루엔 6g을 추가한 후 4시간 반응하여 프리폴리머를 중합하였다.

폴리우레탄 비드 제조는 250ml 교반기 부착 플라스크에 2wt% 메틸셀룰로오스 혼탁액에 상기 프리폴리머 6g을 톨루엔 1.8g으로 희석하여 혼탁액에 가하고 호모믹서로 7,000rpm으로 교반하면서 원하는 크기의 액적 제조 후, 상온에서 1시간 교반하고 65°C에서 15시간 반응시킨 후 폴리우레탄 비드를 제조하였다.

비드는 물로 2회 세척한 후 40°C 진공오븐에서 20시간 건조하여 폴리우레탄 비드 PU900을 제조하였다(Fig. 26).

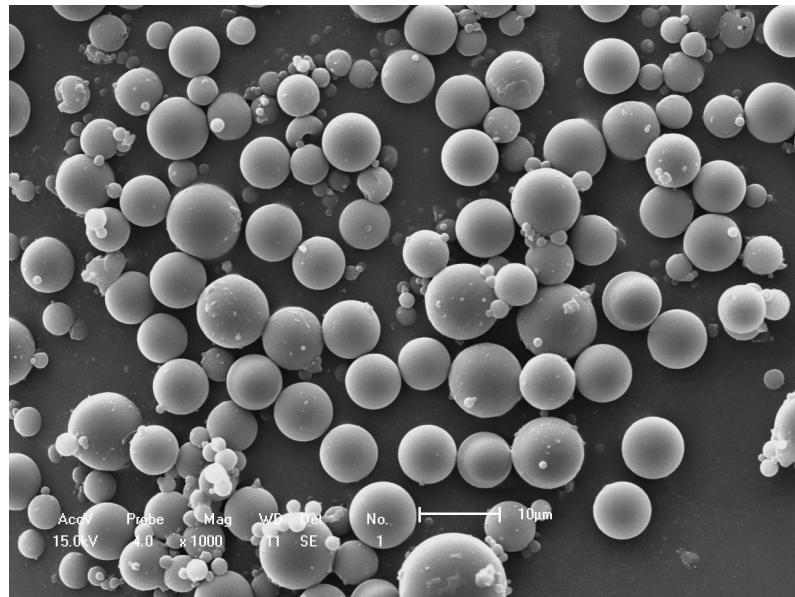


Figure 26. SEM image : PU900.

폴리우레탄 비드의  $T_g$ 를 높이고 매끈한 표면을 가지는 비드를 제조하기 위해 3관능성, 즉 트리올인 분자량 300과 900인 PCT로 프리폴리머를 중합하고 폴리우레탄 비드를 제조하였다. PCT(Mn 300)으로 중합한 프리폴리머의 경우 점도가 상승하여 딱딱하게 굳어지는 경우가 대부분이었다.

이에 반해 PCT(Mn 900)을 이용한 경우, 프리폴리머의 점도 상승도 없었으며 제조한 폴리우레탄 비드도 표면이 매끄럽고 입자 형성도 잘 되었지만, 미 반응 NCO에 의한 건조 후 입자의 응집과 필터링 문제가 발생하였다. 이런 문제를 해결하기 위해 1,3-PD 또는 PPG(polypropylene glycol) 같은 사슬연장제를 사용 미 반응을 해결하고자 하였다.<sup>31)</sup>

#### 4-3-3. 3관능성 폴리우레탄 비드의 열분석 및 구조 확인

C400T의 경우  $T_g$ 는  $-15.39\text{ }^\circ\text{C}$ 이었고  $56.45\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 뚜렷한  $T_m$  피크를 보였지만, HMDI 와 PCT(Mn 900)의 조성물을 갖는 폴리우레탄 비드는 대체로  $-23.62\text{ }^\circ\text{C}$ 에서  $T_g$ 를 보여서 PCD(Mn 830)을 사용하였을 경우보다  $23\text{ }^\circ\text{C}$  정도 높았지만, C400T 보다  $8\text{ }^\circ\text{C}$  낮은 값을 나타내었다(Fig. 27).

각 반응 단계에서 생성된 중합체의 구조와 최종적으로 합성된 폴리우레탄의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR 스펙트럼 분석을 하였으며, 그 결과를 다음의 Fig. 28 과 Fig. 29에 나타내었다.

Fig. 28은 일정 조성비의 PCT와 HMDI를 4시간 반응 후 중합한 프리폴리머의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것으로, 반응이 진행됨에 따라 우레탄 결합의  $-COO$  피크가 약  $1700\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 나타났고,  $-OH$ 기에 의한 특성피크가  $3300\text{~}3500\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 N-H 신축진동 피크와 중첩되어 나타났으며, 미 반응 이소시아네이트 피크가  $2200\text{ cm}^{-1}$  부근에서 나타났고, 이는 미 반응 NCO 가 다량 함유되어 있는 예비 중합체로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 29는 예비 중합체의 반응 후 생성된 폴리우레탄 비드의 FT-IR 스펙트럼 결과로,  $2200\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나던 이소시아네이트 피크가 사라지고, 약  $3300\text{ cm}^{-1}$  부근에서 -OH기에 기인한 흡수피크가 반응 후 약간 감소하는 것을 확인할 수 있었다.<sup>33-35)</sup>

하지만 우레탄 특성피크인  $3300\sim3500\text{ cm}^{-1}$ 에서 N-H 신축진동에 의한 피크와 중복되기 때문에 피크의 intensity 변화는 크게 나타나지 않은 것을 확인할 수 있었다.

이상의 결과에서 보는 바와 같이 HMDI와 PCT의 특성피크인  $2880\sim2890\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-H에 의한 신축진동 피크가 나타났으며, 우레탄의 특성피크인  $3300\sim3500\text{ cm}^{-1}$ 에서 N-H 신축진동에 의한 피크, 약  $1700\text{ cm}^{-1}$  부근에서 -COO피크가 나타난 것으로 보아 폴리우레탄이 합성된 것을 확인할 수 있었다.<sup>36-38)</sup>

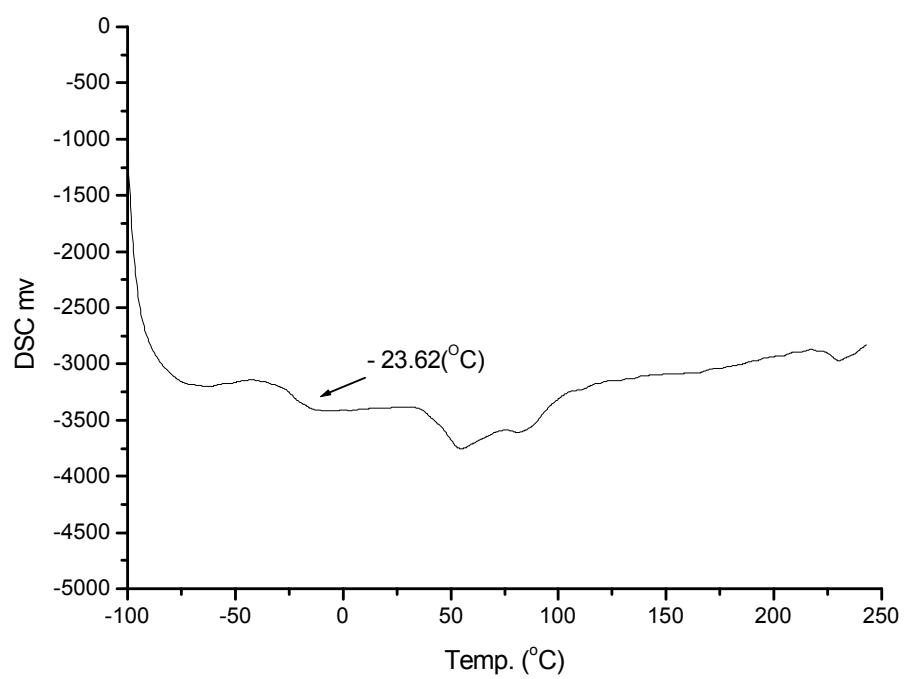


Figure 27. DSC thermograms of polyurethane bead(PCT, Mn 900).

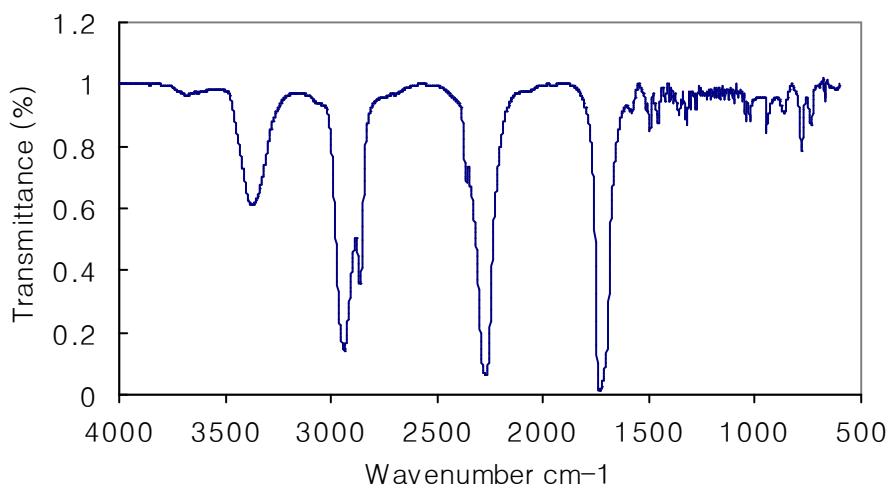


Figure 28. FT-IR spectra of prepolymer synthesized from polycaprolactonetriol(Mn 900), HMDI.

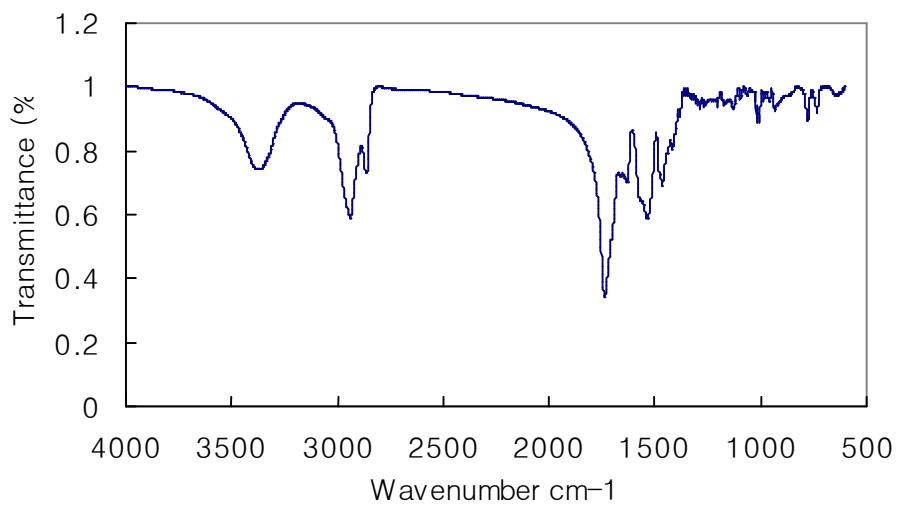


Figure 29. FT-IR spectra of polyurethane bead synthesized from polycaprolactonetriol(Mn 900), HMDI.

폴리카프로락톤트리올(PCT, Mn 900) 프리폴리머로 합성한 폴리우레탄의 열 안정성을 알아보기 위한 TGA 분석 결과는 Fig. 30에서 보는 바와 같이 중량 감소율은 300°C까지 서서히 감소하였고, 이후 급격한 열분해가 발생하였다.

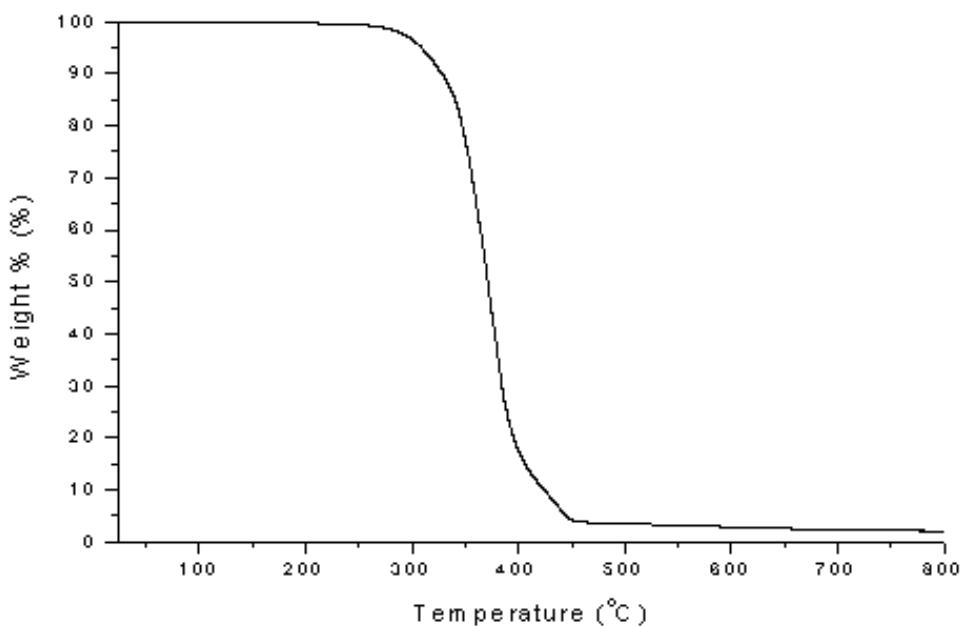


Figure 30. Thermogravimetric curve for polyurethane bead(PCT, Mn 900).

#### 4-3-4. 1,3-PD로 blend된 PCT(Mn 900)을 이용한 폴리우레탄 비드 제조

본 연구에서는 미반응 NCO에 의한 건조 후 입자의 응집과 필터링 문제를 해결하기 위해 1,3-PD를 사슬 연장제를 사용하여 미반응 문제를 해결하고자 하였다. 상기 실험에서 사용한 프리폴리머는 PCT(Mn 900)과 HMDI로 중합된 프리폴리머를 사용하였고, 혼탁 안정제로는 2wt% 농도의 메틸셀룰로오스를 사용하였다.

상기의 프리폴리머를 사용한 폴리우레탄 비드 제조를 다음 Table 14에 나타내었다.

Table 14. Recipe for polyurethane beads

Prepolymer(g)	Toluene (g)	Suspension(g)	Initial agitation conditions	Polymerization conditions	Bead
6 g	2	80	500 rpm, dropping 30min	100 rpm, 60°C/15hr	PUB-1
			11,000 rpm 3 min	200 rpm, 60°C/15hr	PUB-2
			500 rpm, dropping 30min	1,3-PD(0.76 g) 100 rpm, 60°C/15hr	PUB-3
			11,000 rpm 3min	1,3-PD(0.76 g) 200 rpm, 60°C/15hr	PUB-4

사슬 연장제로 1,3-PD를 사용한 경우 호모믹서를 작동시키기 전, 즉 프리폴리머를 유화하기 전에 혼탁액과 미리 섞어 반응을 시작하였다. 하지만 액적에 함유된 톨루엔의 소수성 때문에 혼탁액에 분산되어있는 사슬 연장제가 액적 내부까지 확산되지 못해 내부의 가교반응이 진행되지 않았다. 이러한 문제의 해결을 위해 다이아

민류나 저분자량의 다이올류의 사슬 연장제를 사용하였으나, 이를 모두 친수성으로 물속에 분산되어 비극성 용매가 함유되어 있는 입자내부로 침투 확산되기 어려워 실제로 사슬 연장을 시키기가 어려웠고, 입자가 생성되더라도 미반응 프리폴리머에 의해 폴리우레탄 비드가 건조 시 필름화 되거나 응집되는 경우가 빈번하게 발생하였다.

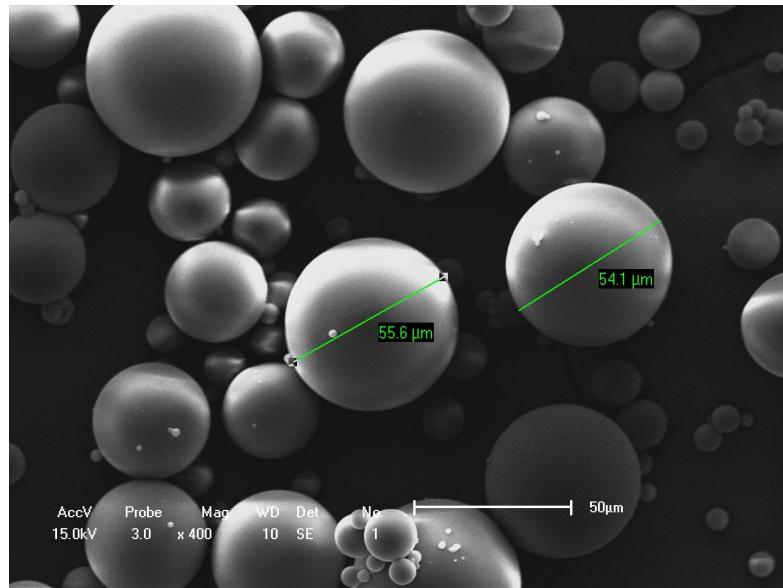


Figure 31. SEM image : [PUB-1].

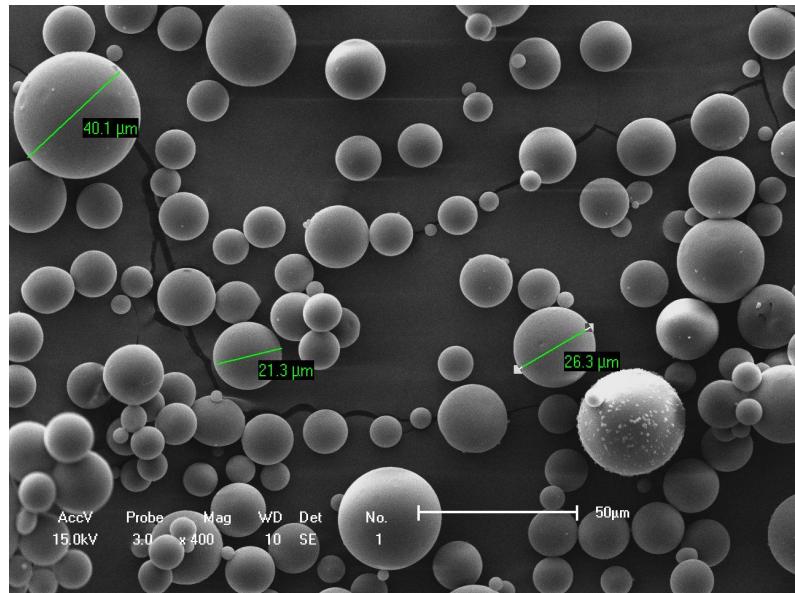


Figure 32. SEM image : [PUB-2].

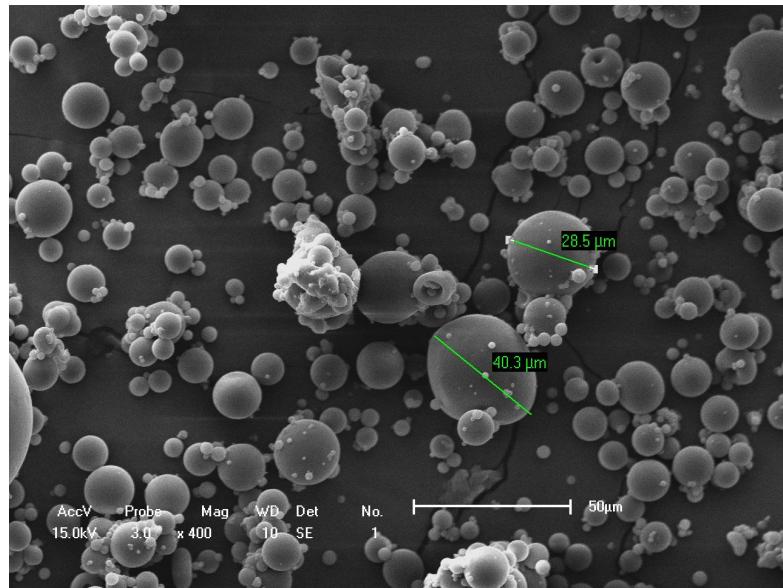


Figure 33. SEM image : [PUB-3].

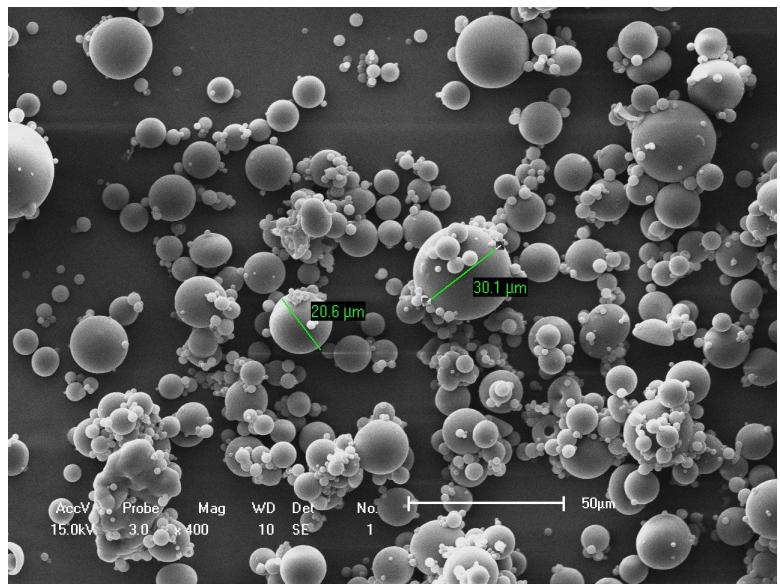


Figure 34. SEM image : [PUB-4].

#### 4-3-5. PPG(Mn 1000)로 blend된 PCT(Mn 900)을 이용한 폴리우레탄 비드 제조

본 연구에서는 미반응 NCO에 의한 건조 후 입자의 응집과 필터링 문제를 해결하기 위해 PPG(Mn 1000)를 사슬 연장제로 사용하여 미반응 문제를 해결하고자 하였다.

상기 실험에서 사용한 프리폴리머는 PCT(Mn 900)과 HMDI로 중합된 프리폴리머를 사용하였다.

#### 4-3-6. PCT(Mn 900)-PPG(Mn 1000) 프리폴리머 중합

본 연구에서 사용한 프리폴리머는 PCT 9g과 PPG 15g을 0.1torr의 고진공에서 120°C로 가열하면서 1시간 탈수하였다. 상온으로 냉각시킨 다음 톨루엔을 10g 가하여 점도를 조절한 후 HMDI 16.28g을 첨가하고, DBTDL 0.35g을 적하 교반하면서 70 °C에서 3시간동안 프리폴리머를 중합하였다.

#### 4-3-7. PCT(Mn 900)-PPG(Mn 1000) 폴리우레탄 비드 제조

폴리우레탄 비드 제조는 250ml 교반기 부착 플라스크에 2wt% 메틸셀룰로오스 혼탁액에 상기 프리폴리머를 6g을 톨루엔 2g으로 희석하여 혼탁액에 가하고 호모믹서로 7,000rpm으로 교반하면서 원하는 크기의 액적 제조 후, 상온에서 1시간 교반하고 65°C에서 15시간 반응시켜 폴리우레탄 비드를 제조하였다.

비드는 물로 2회 세척한 후 40°C 진공오븐에서 20시간 건조하여 우레탄 비드를 얻었다(Fig. 35).

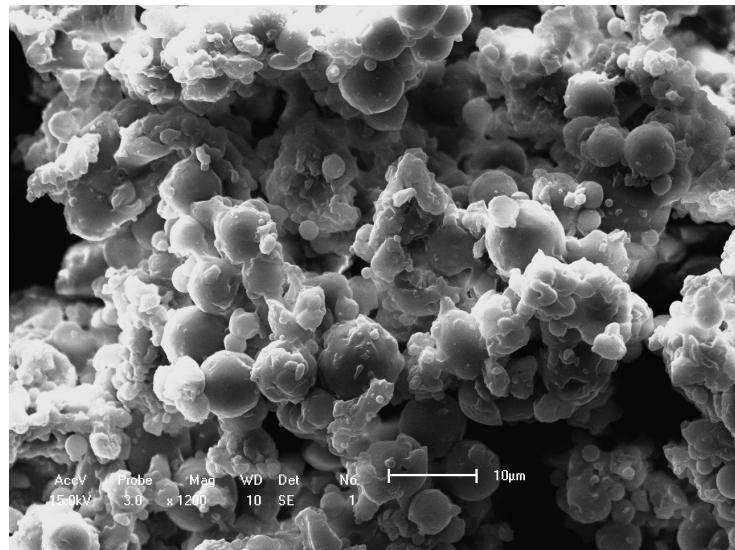


Figure 35. SEM image : PU900-PPG1000.

사슬연장제로 PPG를 사용한 경우 합성된 비드 입자들이 서로 응집되어 괴형상화되는 현상이 발생하여 한 덩어리를 이루었고, PCD에 사슬연장을 한 경우보다 더 심한 입자들 응집이 발생하였다.

합성된 비드는 Fig. 35에서 보듯이 입자들이 서로 엉켜서 한 덩어리를 이루었다.

#### 4-3-8. 폴리비닐알콜을 사용한 PCT(Mn 900) 폴리우레탄 비드 제조

메틸셀룰로오스를 혼탁안정제로 사용한 경우 균일한 입도 분포를 얻지 못하였으며, 반응 후 비드의 정제 시 혼탁안정제의 점도 때문에 비드를 회수하는데 문제가 되었다. 또한 메틸셀룰로오스의 분해를 위해 효소를 이용하였지만, 반응액에 첨가되어 있는 툴루엔과 높은 온도의 영향으로 효소가 활성을 잃는 문제가 발생하였고, 메틸셀룰로오스와 효소의 가격이 고가인 관계로 대량 생산 시 가격 경쟁력이 뒤떨어져 혼탁 안정제를 고분자 비드 생산에 범용으로 사용되는 PVA로 변경하였다.

PVA를 혼탁 안정제로 사용한 경우는 반응 종결 후 차아염소산나트륨(NaHOCl)을 첨가하여 PVA를 분해한 후 폴리우레탄 비드만 회수하였다.

본 연구에서는 프리폴리머를 호모믹서로 액적을 형성 시킨 후 상온에서 1시간 정도 150rpm으로 교반 하면서 반응을 시켰으며, 이 후 온도를 승온시켜 반응을 개시하였다. 반응은 60°C에서 약 15시간 정도 반응을 진행하였으며, 중온 반응 후 온도를 다시 승온시켜 80°C에서 1시간 반응시킨 뒤 미반응을 종결시키는 방향으로 실험을 실시하였다. 입자회수는 반응종결 후 차아염소산나트륨을 반응액의 5%(v/v)가하여 PVA를 분해하였다. Fig. 36에서 보는 것처럼 입자는 대체적으로 구형이 만들어졌으며, PVA의 농도가 6 wt% 인 경우 약 10~15 μm의 균일한 입자들이 형성되었다.

Table 15. Recipe for polyurethane bead with PVA concentration change

No.	Prepolymer(g)	PVA(100 g)	Agitation rpm/min	Temperature (150rpm/°C/h)
1	20	6 wt%	7,500/3	60°C/15h/80°C/1h
2	20	4 wt%	7,500/3	60°C/15h/80°C/1h
3	20	1 wt%	7,500/3	60°C/15h/80°C/1h

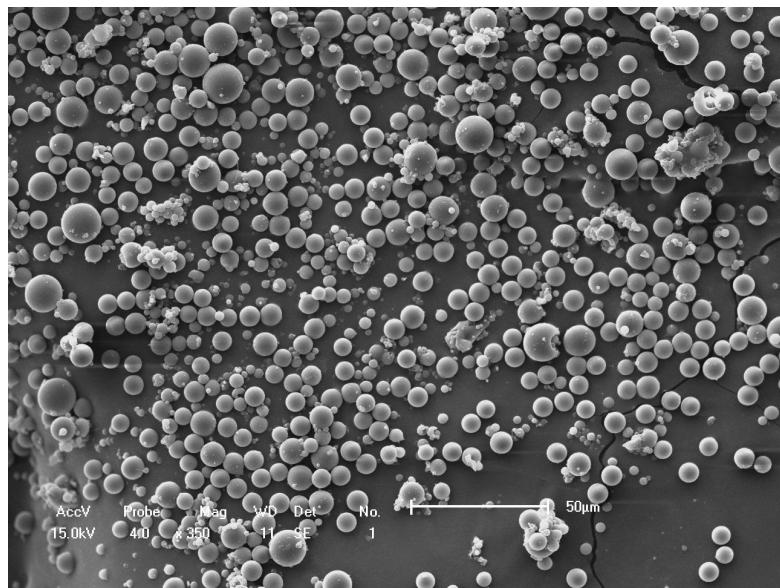


Figure 36. SEM image : PCT900+6%PVA.

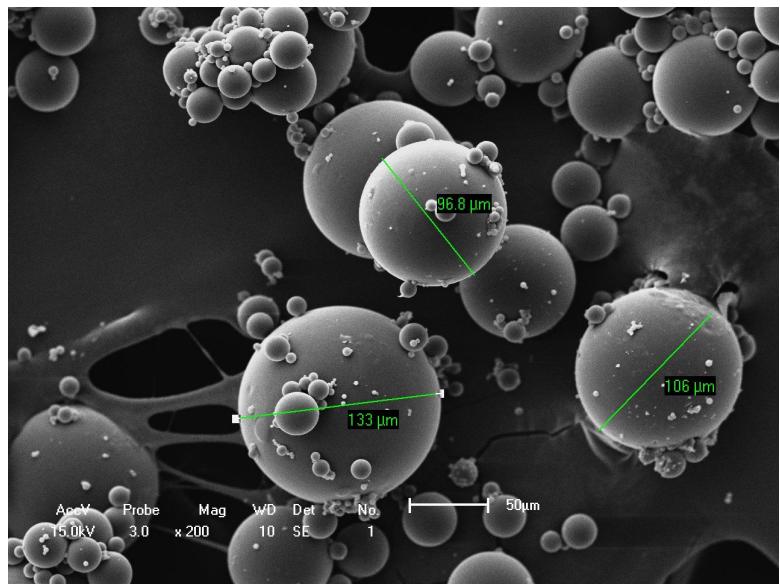


Figure 37. SEM image : . PCT900+4%PVA.

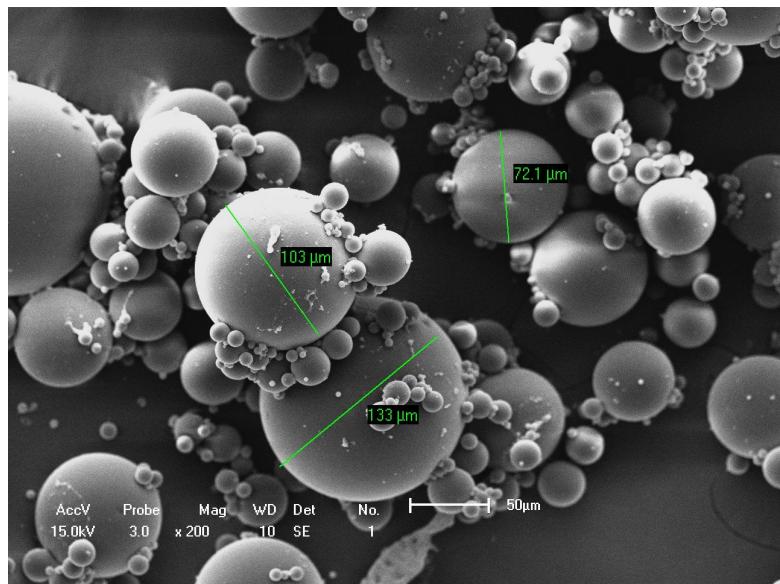


Figure 38. SEM image : PCT900+1%PVA.

## 4-4. 미반응 NCO 문제 해결을 위한 방법

### 4-4-1. 사슬 연장제 변화에 의한 폴리우레탄 비드 제조

미반응 NCO에 의한 건조 후 입자의 응집과 필터링 문제를 해결하고자 폴리올에 분자량이 작은 폴리올을 blending시키고 저분자량의 다이올류를 사슬 연장제로 사용하였으나, 이들 모두 친수성으로 물속에 분산되어 비극성 용매에 함유되어 있는 입자내부로 침투 확산되기 어려워 사슬 연장을 시키기가 어려웠다. 이에 프리폴리머 중합 시 사슬 연장제를 첨가하여 입자 크기와 입자의 내부에서 가교반응을 효과적으로 진행 중합반응을 일으켜 경화를 촉진함에 본 연구의 목적이 있다.

본 연구의 프리폴리머는 아래와 같이 중합하였다.

#### [프리폴리머 I] 중합

HMDI와 PCT(Mn 900)을 질소 분위기의 건조 상태가 유지된 반응조에 투입한 후 교반하면서 70°C에서 4시간 반응시켜 폴리우레탄 프리폴리머를 중합하였다. 이 때 촉매로 0.1 mol%의 DBTDL을 1wt%의 톨루엔을 희석제로 첨가하였으며, 반응 중 반응물의 점도가 상승하면 톨루엔을 첨가하되, 최종 톨루엔의 농도가 약 30wt%가 되도록 프리폴리머를 중합하였다.

#### [프리폴리머 II] 중합

상기[프리폴리머 I]에 diol(PCT(Mn 900)의 1/2 당량: 예; butandoil=Mw 90)을 서서히 가하고 반응시켜 사슬 연장된 [프리폴리머 II]를 중합하였다.

Table 16에 다양한 종류의 사슬 연장제에 의한 프리폴리머 중합을 요약하였다.

Table 16. Recipe for prepolymer II by different chain-extending in prepolymer I

[NCO/OH]	HMDI(mol)	PCT900(mol)	Diol(mol) chain-extending
2			-
1.5	0.36	0.12	0.06 (Bisphenol A)
			0.06 (1,4-butandiol)
			0.06 (1,3-propandiol)
			0.06 (ethyleneglycol)

상기 프리폴리머 중합결과 반응 초기에 폴리올과 트리올이 사슬 연장되어 프리폴리머의 점도가 30,000cps 이상으로 상승되었고 전부 경화되어 비드를 제조할 수 없었다.

#### 4-4-2. 비극성 용매를 이용한 폴리우레탄 비드 제조

소수성이 강한 톨루엔 대신 비극성 용매를 이용 보다 쉽게 액적 안으로 사슬 연장을 하기 위해 butyl acetate를 이용하여 프리폴리머를 중합 폴리우레탄 비드를 제조하였다. 이때 Brij 58이라는 중간계 비이온 계면활성제를 사용하였다.

실험조건은 6wt% PVA 혼탁 안정액 150g에 Brij 58 계면활성제를 3.25g 투입하고 열을 가하여 계면활성제를 완전히 용해시켰다. 프리폴리머 20g을 첨가하고 호모믹서를 이용 원하는 크기의 액적을 만들었다.

실험결과 acetate가 혼탁액 속에 풀려서 초기에는 액적이 형성되고 안정했지만 mechanical stirrer의 shear stress에 의해 액적이 깨지면서 프리폴리머가 서로 엉키면서 교반봉에 감기는 현상이 나타났다.

반응액을 현미경으로 관찰해본 결과 깨진 액적에서 나온 프리폴리머가 random 한 형태로 굳어져 서로 엉켜있음을 볼 수 있었다.

프리폴리머 용매로는 소수성이 강한 용매를 사용해야 한다는 결과를 알 수 있었다.

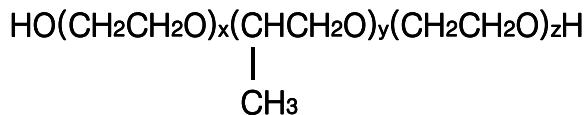
#### 4-4-3. 계면활성제를 이용한 폴리우레탄 비드 제조

##### 4-4-3-1. 고분자 계면활성제를 이용한 유화중합에 의한 폴리우레탄 비드 제조

상기의 실험에서 폴리올을 직접 사슬 연장하거나, 혹은 친수성이 강한 용매를 사용 프리폴리머를 중합하였지만 두 방법 모두 미반응을 해결하기에는 적합하지 않았다. 이에 사슬 연장제가 더 쉽게 침투할 수 있게 표면장력을 감소시키는 방향으로 연구의 방향을 정하였다.

실험에 사용된 프리폴리머는 PCT(Mn 900)과 HMDI, 용매로 톨루엔을 사용하여 중합된 프리폴리머를 실험에 사용하였다.

본 연구에서는 고분자 계면활성제인 poloxamer 407을 이용하여 폴리우레탄의 액적을 형성하여 보았다. Poloxamer 407은 polyoxyethylene, polyoxypropylene block 폴리미로 일반적 구조식은 Fig. 39와 같다.



in which the average values of x,y and z are respectively 98,67 and 98

Figure 39. Structure of poloxamer 407.

이 고분자 계면활성제는 양쪽에 친수성기를 가지고 있는 고분자 계면활성제 중에서도 강한 친수성을 나타내는 제품이다.

본 반응에서는 6wt% PVA 혼탁 안정액 200g에 고분자 계면활성제인 poloxamer 407을 3g 첨가하고 열을 가해 완전히 용해시킨 후, 프리폴리머 20g을 가하여 교반 시킨 후 승온하였다.

이 때, 아민 결합을 하면서  $\text{CO}_2$  가스가 발생함을 볼 수 있었으며, 반응은 약 70°C에서 1시간 30분 반응이 진행되었을 때 가스발생이 중단되었다.

실험 후 차아염소산 나트륨을 이용하여 PVA를 분해하였으며, 필터링 후 가루를 건조시켰다.

실험결과 건조 후 육안으로 확인 결과 이전 반응과는 달리 고무판 형태의 응집성 물질은 얻어지지 않았으나, SEM 분석 결과 Fig. 40에서 보는 것처럼 관찰 결과 응집된 입자들이 곳곳에서 발견되는 현상을 볼 수 있었다.

#### 4-4-3-2. 고분자 계면활성제와 유화중합에 의한 폴리우레탄 비드 제조

위의 결과를 토대로 PVA 대신 계면활성제만으로 액적을 형성시켜 폴리우레탄 비드를 제조하여 보았다.

우선 중류수 200g에 고분자 계면활성제인 poloxamer 407 2g을 첨가한 후 가열하여 완전히 계면활성제를 용해시킨다. 이 후 프리폴리머 20g을 첨가한 후 3,000 rpm에서 3분정도 유화를 시켰다.

실험결과 액적이 깨지면서 입자가 엉기는 현상이 발생하였다. 이는 이 고분자 계면활성제만으로는 액적을 안정하게 유지할 수 없다는 걸 의미하였다.

이전의 실험결과와 마찬가지로 액적이 깨지는 현상은 계면활성제의  $-(\text{CHCH}_2\text{O})-$ 에 결합된 산소와 물속의  $-\text{OH}$ 가 먼저 반응하여 액적이 풀리는 현상이 발생하기 때문에 액적이 깨지는 것으로 판단되었다. 또한 액적의 크기가 큰 것들은 깨진 액적

들이 서로 결합을 하여 더 큰 액적을 형성하는 듯 하며, 계면활성제의 몰수가 작을 수록 그 현상이 심함을 볼 수 있었다. 적어도 20~30 mol이 되는 계면활성제를 사용하면 액적의 깨짐을 방지할 수 있을 것이라 생각하였다.

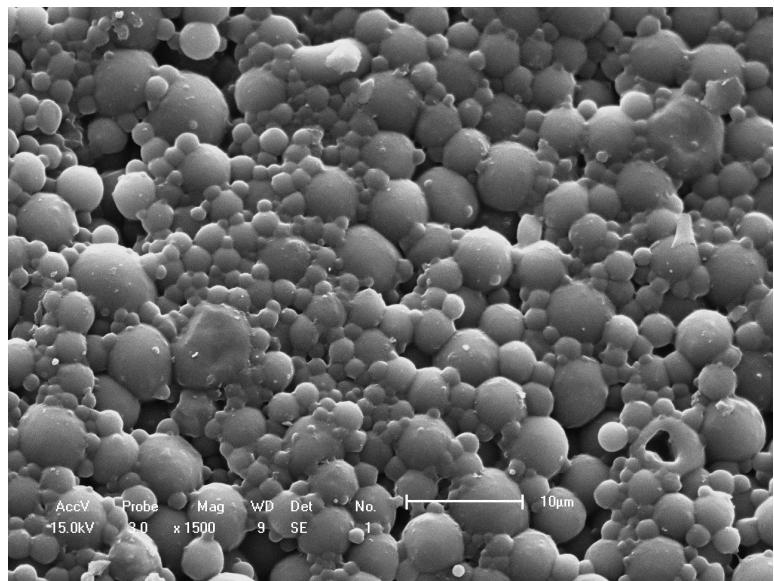


Figure 40. SEM image : poloxamer 407.

#### 4-4-3-3. 음이온 계면활성제를 이용한 폴리우레탄 제조

본 연구에서는 표면장력을 감소시킬 목적으로 음이온 계면활성제를 사용하였다. 음이온 계면활성제인 SLS(Sodium lauryl sulfate)를 2.0g 첨가한 6wt% PVA 혼탁 안정액 150g에 프리폴리머 20g을 첨가하여 용액 (A)를 제조하였다. Cosmol 222(diisostearyl malrate) 4.0g 과 고분자 계면활성제인 poloxamer 407 1.0g을 혼합하여 열을 가하여 완전히 녹인 용액 (B)를 제조하였다. 3,000 rpm, 3분 동안 유화기를 이용 용액 (A)를 유화하면서 용액(B)를 첨가하였다.

실험결과 계면활성제가 완전히 혼합되지 않고(가열되어진 용액(B)와 용액(A)의 온도차로 인한 계면활성제의 결정화 때문에) 반응하여 프리폴리머가 엉킴 현상이 발생하였으므로 반응을 종결하였다.

이에 고분자계면활성제를 제외하고 음이온 계면활성제만을 사용하여 폴리우레탄 비드를 제조하였다.

우선 6wt% PVA 혼탁안정액 200g에 음이온 계면활성제인 SLS 2.0g을 첨가한 후 약 50°C에서 가열하여 계면활성제를 완전히 용해시킨 후, 프리폴리머 20g을 첨가 3,000 rpm, 3분 동안 유화기를 이용하여 유화를 시키면서 cosmol 222 0.5g을 첨가하였다.

이 역시 액적이 깨지면서 프리폴리머들이 엉키는 현상을 일으키며 그대로 결정화 되기 때문에 반응을 종결하였다.

#### 4-4-4. Silica sol을 이용한 폴리우레탄 비드 제조

본 연구에서는 혼탁 안정제로 사용한 메틸셀룰로오스와 폴리비닐알콜 대신 실리카졸을 이용하여 혼탁 안정제의 역할과 함께 합성한 우레탄 표면을 코팅하여 문제점을 해결하고자 하였다.

실리카졸은 증류수/염산/에탄올/TEOS를 2/0.01/7/1의 몰 비율로 제조하여 실험에 사용하였다. 실리카졸은 물과 염산, 에탄올을 우선 혼합한 후 dropping funnel에 tetraethoxysilane(TEOS)를 넣고 질소가스 분위기 하에서 적하하여 상온에서 2시간 반응시켜 실리카졸을 합성하였다. 합성된 폴리우레탄 비드를 10wt% 농도로 dimethylacetamide에 용해시킨 후 150g의 실리카졸에 넣고 유효를 하였다. 이때 계면활성제로 sodium lauryl sulfate를 1 wt% 첨가 60°C에서 24시간 반응하였다.

실험결과 반응 후 입자가 바닥에 조금 침전하는 현상이 발생하였으며, 입자의 필터링은 쉽게 이루어졌다. 건조 후 입자가 조금 수분을 함유한 것처럼 느껴졌으며, SEM 분석에서 볼 수 있는 것처럼 입자의 응집이 심하였으며, 불균일한 입도 분포를 보였다. 불균일한 입도 분포는 혼탁안정액의 농도가 너무 낮아 액적 형성 시 작은 장력에 의해 불균일한 액적이 생성된 것으로 보인다. 또한 sol coating 이 제대로 되지 않아 Fig. 42에서 보는 것처럼 보면 실리카 입자들이 비드 내부에 함유되어 있는 것을 발견할 수 있었다.

이상의 결과로부터 sol coating 액을 만들어서 코팅하는 것보다는 반응 후 필터링된 우레탄 비드를 에탄올에 분산시킨 후 암모니아 또는 염산을 넣어 알칼리, 또는 산성 분위기 하에서 TEOS를 넣어가며 얇게 박막 코팅하는 쪽으로 연구 방향을 수정하였다.

Fig. 41에 silica-water 시스템의 pH의 영향을 요약하였다.<sup>39)</sup>

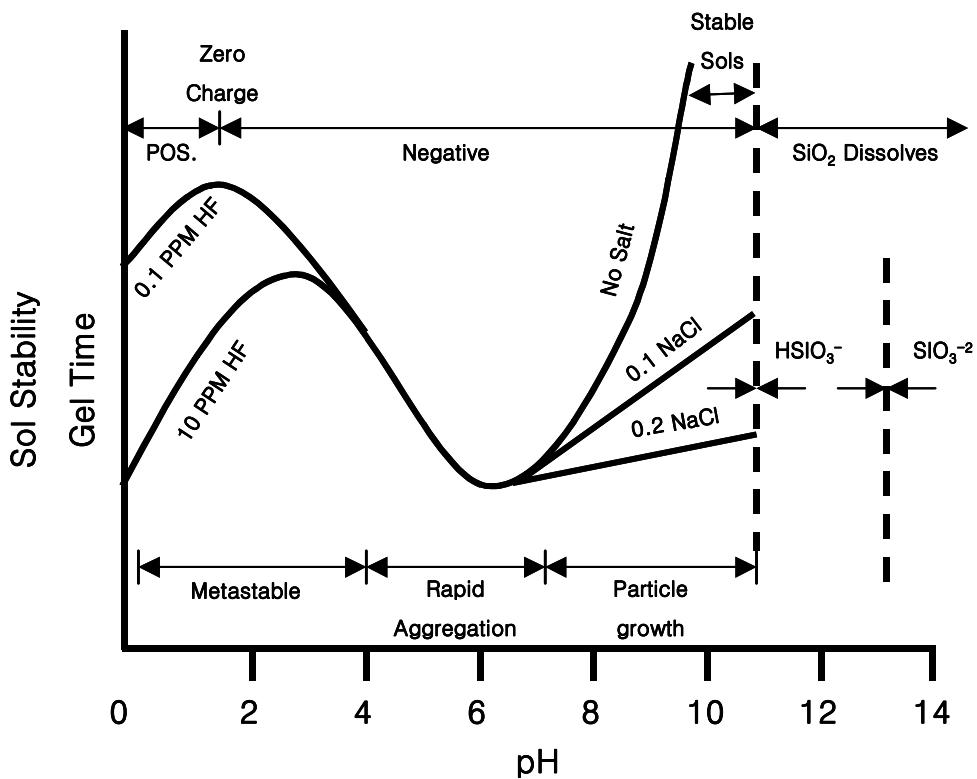


Figure 41. Effects of pH on sol solubility in the  
colloidal silica-water system.

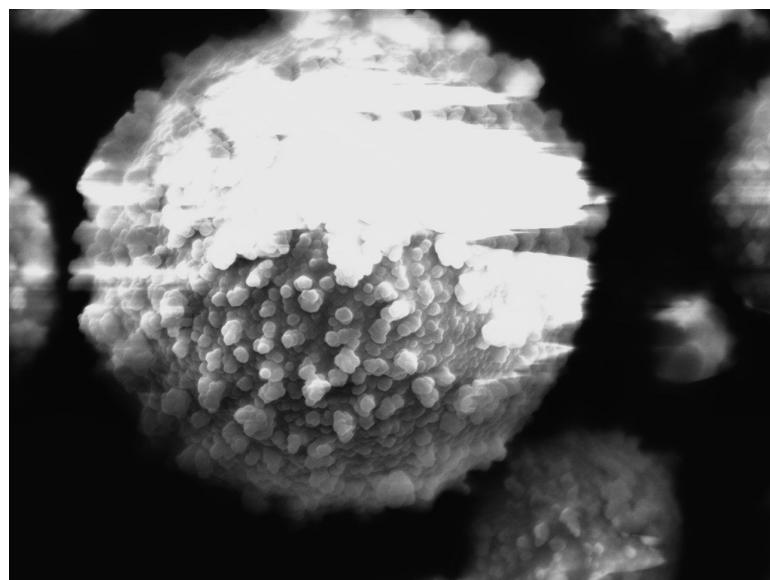
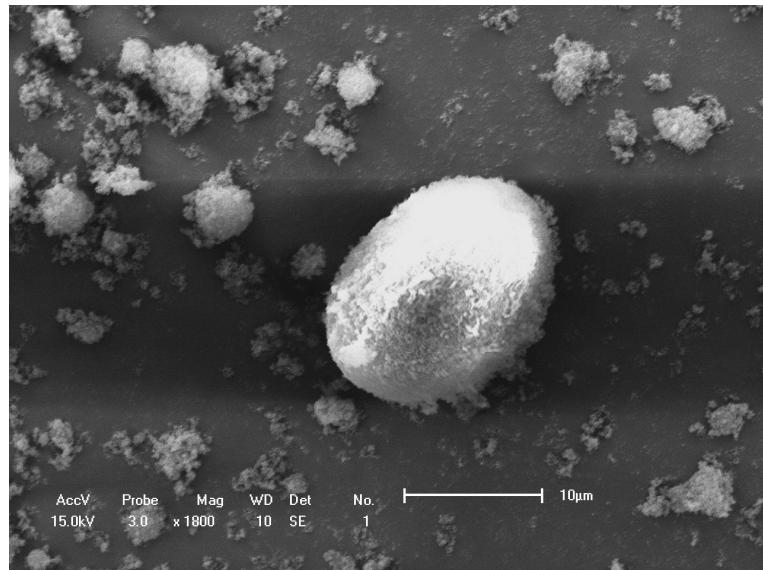


Figure 42. SEM image : silica sol coating.

#### 4-4-5. 폴리우레탄 비드/실리카 복합물 제조

본 연구의 가장 큰 문제점인 액적 안으로 사슬 연장제가 침투되지 않아 미 반응이 발생하여 건조 후 입자의 응집과 필터링의 문제를 방지하고자 폴리우레탄 비드 합성 후 실란계 -OH 가 붙은 TEOS를 폴리우레탄 비드와 반응시켜 입자의 응집 현상 방지와 부드러운 감촉을 줄 수 있을 것이라 생각하였다.<sup>40-45)</sup>

폴리우레탄 비드 제조는 250 mL 교반기 부착 분리형 플라스크에 6wt% PVA 혼탁액에 프리폴리머 20 g을 가하고 호모믹서로 7,000 rpm으로 교반하면서 원하는 크기의 액적 제조 후, 상온에서 1시간 교반하고 65°C로 승온시킨 뒤 15시간 반응시킨 후에 차아염소산나트륨을 첨가하여 PVA를 분해한 후 폴리우레탄 비드만 회수하였다.

폴리우레탄/실리카 복합물은 반응이 끝난 여과물을 필터링하여 물과 에탄올(1:9) 용액에 분산 교반하고, TEOS를 적하하면서 40°C에서 4시간 반응시킨 후 건조하여 폴리우레탄/실리카 복합물을 제조하였고 입자의 모양과 형상을 확인하였다. 이때 HCl을 촉매로 가하여 pH를 조정 반응을 개시하였다.<sup>46-47)</sup>

각 반응 단계에서 생성된 중합체의 구조와 최종적으로 합성된 폴리우레탄의 구조를 확인하기 위하여 FT-IR 스펙트럼 분석을 하였으며, 그 결과를 다음의 Fig. 45에 나타내었다.

Fig. 43(a)는 일정 조성비의 PCT와 HMDI를 4시간 반응 후 합성한 프리폴리머의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것으로 Fig. 43(a)에서 보는 바와 같이 반응이 진행됨에 따라 우레탄 결합의 -COO 피크가 약 1700  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 나타나고, -OH기에 의한 특성피크가 3300~3500  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 N-H 신축진동 피크와 중첩되어 나타나며, 미반응 이소시아네이트 피크가 2200  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 나타났고, 이는 미반응 NCO가 다량 함유되어 있는 예비 중합체로 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Fig. 43(b)는 예비 중합체의 반응 후 생성된 폴리우레탄 비드의 FT-IR 스펙트럼

결과로 Fig. 43(b)에서 보는 바와 같이  $2200\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나던 이소시아네이트 피크가 사라지고, 약  $3300\text{ cm}^{-1}$  부근에서 -OH기에 기인한 흡수피크가 반응 후 약간 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 우레탄 특성피크인  $3300\sim3500\text{ cm}^{-1}$ 에서 N-H 신축진동에 의한 피크와 중복되기 때문에 피크의 intensity 변화는 크게 나타나지 않은 것을 확인할 수 있었다.

이상의 결과에서 보는 바와 같이 HMDI와 PCT의 특성피크인  $2880\sim2890\text{ cm}^{-1}$ 에서 C-H에 의한 신축진동 피크가 나타났으며, 우레탄의 특성피크인  $3300\sim3500\text{ cm}^{-1}$ 에서 N-H 신축진동에 의한 피크, 약  $1700\text{ cm}^{-1}$  부근에서 -COO피크가 나타난 것으로 보아 폴리우레탄이 합성된 것을 확인할 수 있었다.

그리고, Fig. 43(c)의 결과에서 보듯이 기존의 우레탄구조에는 없었던  $1000\sim1100\text{ cm}^{-1}$ 에서 Si-O-C 피크가 확인됨으로써 폴리우레탄에 TEOS가 결합된 폴리우레탄/실리카 복합물이 생성된 것을 볼 수 있었다.<sup>48-51)</sup> 또한, SEM 조사결과 TEOS처리 전 입자들은 응집이 심하게 나타났으나, 처리 후 입자들은 응집현상이 개선된 것을 볼 수 있었다. TEOS 반응에 사용된 에탄올의 경우 톨루엔과 혼합되어 NCO 미반응에 사슬 연장제의 역할을 하면서, TEOS 반응의 용매로 작용하는 두 가지 역할을 수행하였다.<sup>52-54)</sup>

PCT900 프리폴리머로 제조된 폴리우레탄 비드의 TEOS 코팅 전과 후의 특성을 비교하기 위한 TGA 열중량 분석 결과는 Fig. 44에 수록하였다. 보는 바와 같이 TEOS로 코팅하지 않은 폴리우레탄 비드의 중량 감소율은  $300^\circ\text{C}$ 까지 서서히 감소하였고, TEOS로 코팅 처리한 비드는  $400^\circ\text{C}$ 까지 서서히 감소하였고, 이후 급격한 열분해가 발생하였다.

Fig. 45에서 HMDI와 PCT900으로 합성하여 TEOS 처리하지 않은 폴리우레탄 비드의 열적인 특성을 분석한 결과  $T_g$ 가  $-23.62^\circ\text{C}$ 로서 PCD를 사용했을 경우보다  $23^\circ\text{C}$  높았으나, C400T 제품( $T_g=-15.39^\circ\text{C}$ )보다  $8^\circ\text{C}$  낮은 값을 나타냈다. 하지만 TEOS로 처리한 비드의  $T_g$ 가  $-30.7^\circ\text{C}$ 로 TEOS로 코팅하지 않은 비드보다 높은 값

을 나타내었다.

Fig. 46의 SEM 분석결과에서는 TEOS처리 전 입자들은 응집이 심하게 나타났으나, 처리 후 입자들은 응집현상이 개선된 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 47의 입도분석 결과 평균 17  $\mu\text{m}$ 의 입자가 만들어졌음을 확인할 수 있었다.

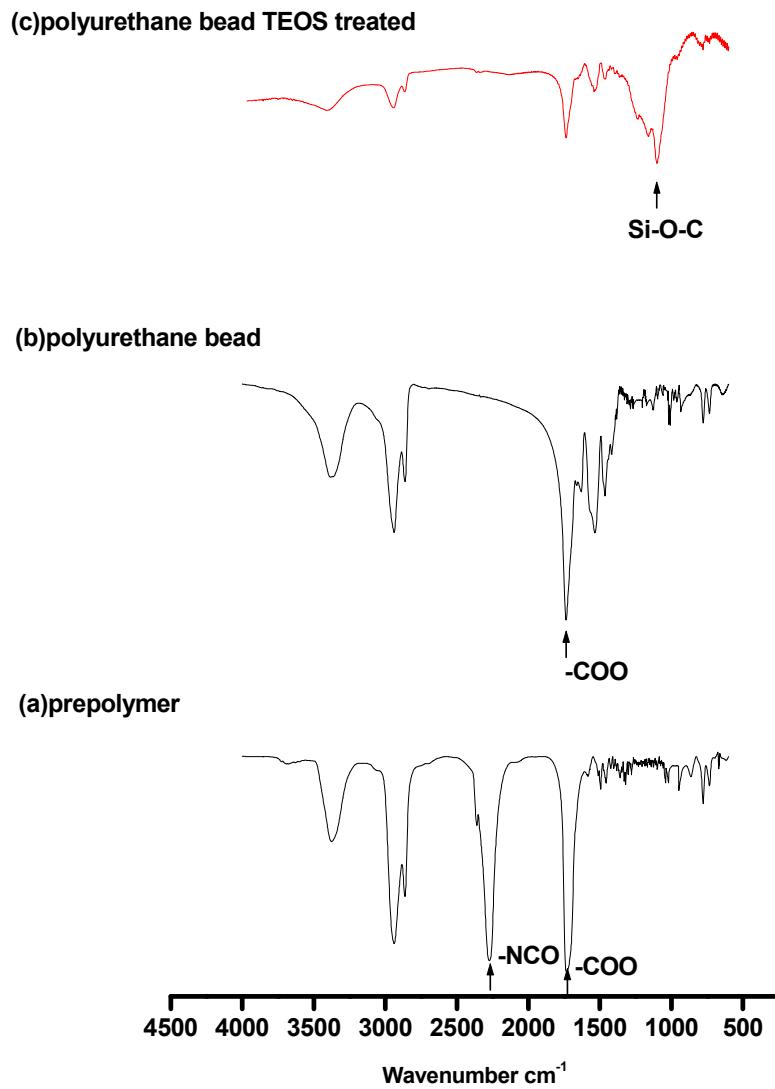


Figure 43. FT-IR spectra of polyurethanes synthesized from polycaprolactonetriol (Mn 900), HMDI.

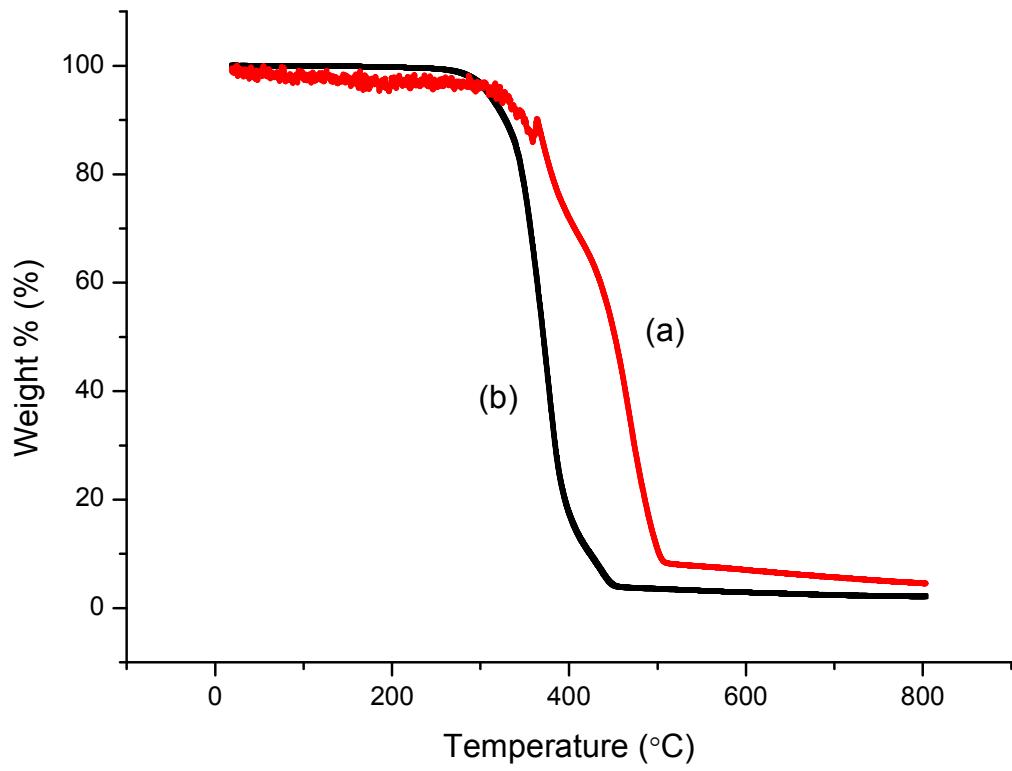


Figure 44. Thermogravimetric curve of polyurethane bead from PCT900.  
: (a) TEOS coated and (b) original.

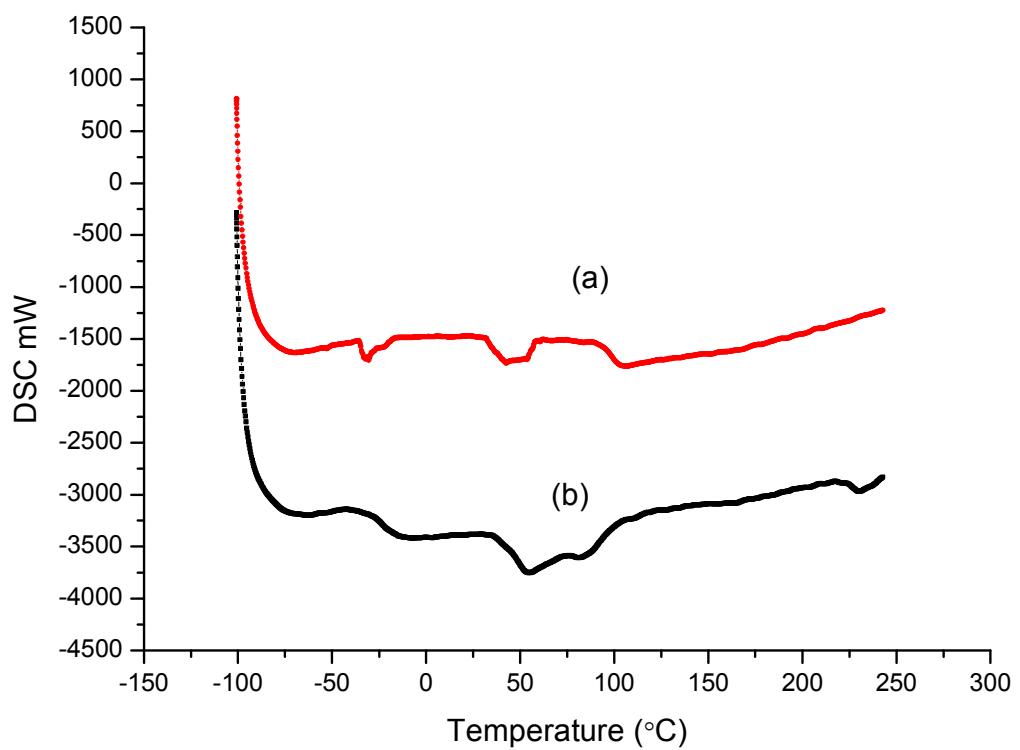
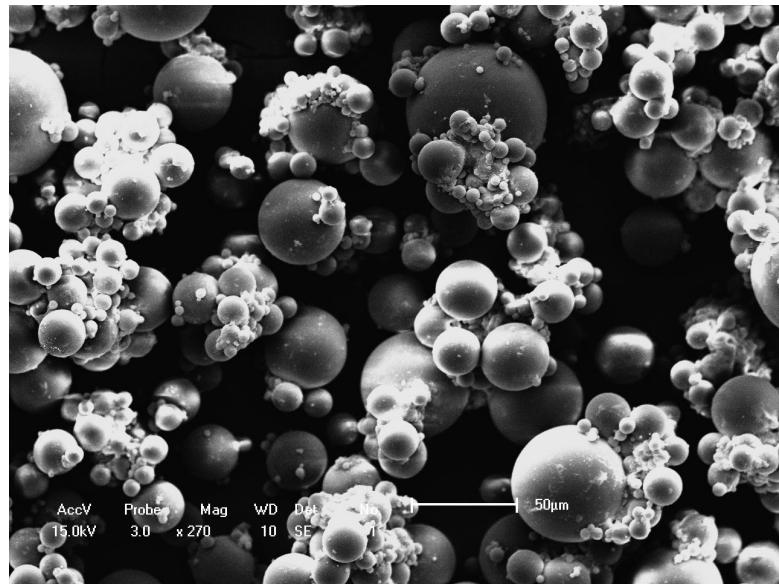
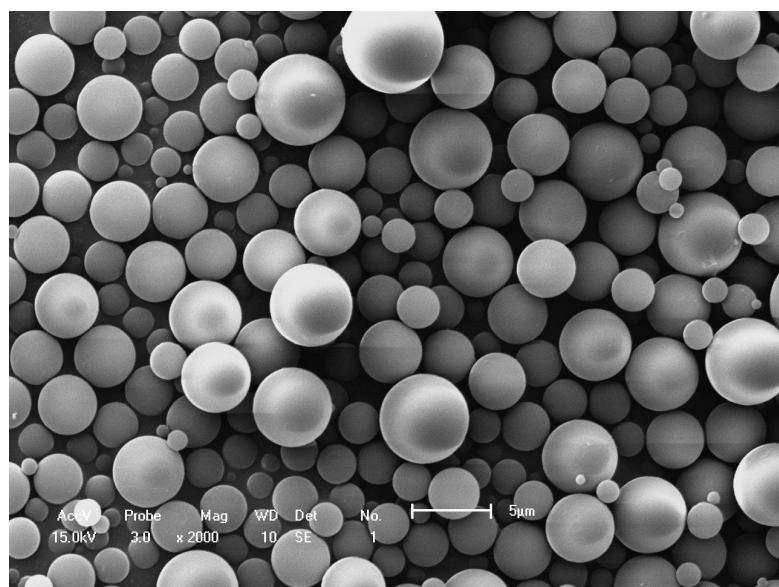


Figure 45. DSC thermograms curve of polyurethane bead from PCT900.

: (a) TOES coated and (b) original.



(a)



(b)

Figure 46. Polyurethane beads from PCT900 : (a) original and (b) TEOS coated.

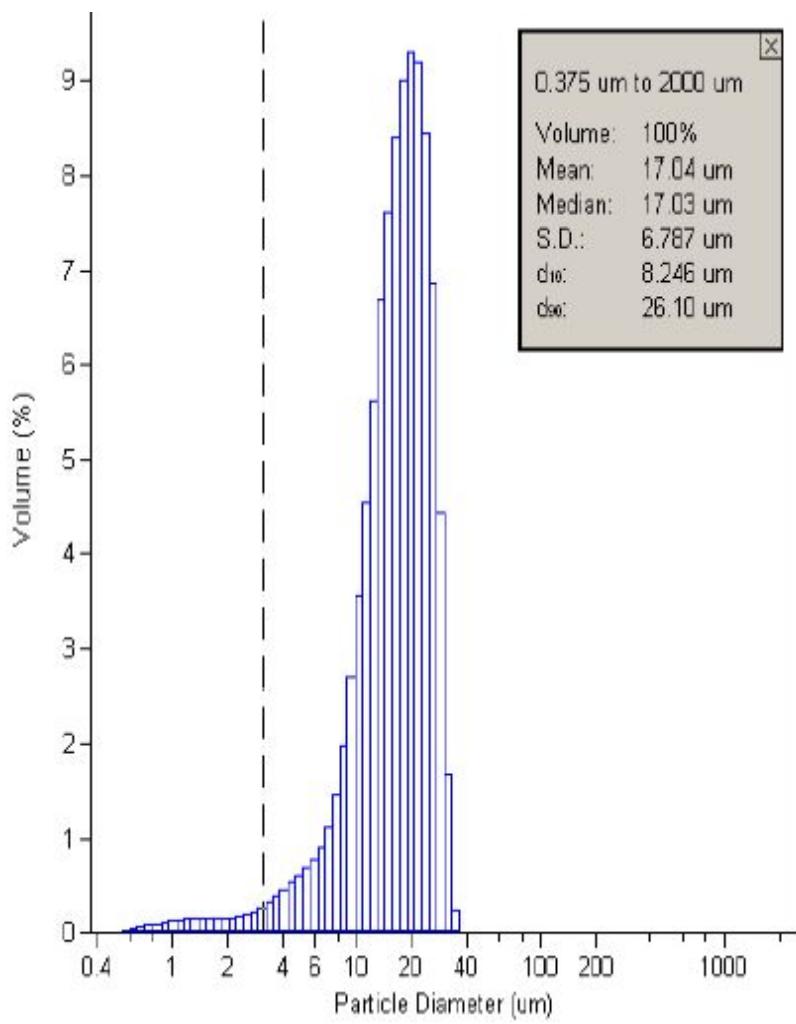


Figure 47. Particle size distribution of polyurethane beads from PCT900

: TEOS coated.

#### 4-4-6. 폴리우레탄 비드와 다른 고분자 비드와의 압축탄성을 비교

본 연구에서 합성된 폴리우레탄 비드의 soft한 정도를 점탄성 측정기를 이용하여 측정하였으며, 이를 다른 고분자 비드인 PMMA, nylon 비드와 비교하였다. 비교를 위해 사용한 고분자 비드는 nylon-6 비드로 nylon 칩을 formic acid에 녹인 후 재 결정하는 방식으로 만든 구형의 10 $\mu\text{m}$ 의 비드를 사용하였고, PMMA 비드는 MMA를 혼탁중합 방법으로 합성한 15 $\mu\text{m}$ 의 구형 비드를 본 실험에 비교 대상으로 사용하였다.

##### 4-4-6-1. 압축 탄성률

###### 가. 개요

압축 탄성률은 고분자 비드가 압착되어 찌그러지는 정도를 나타내는 것으로 micro-particle에 일정 정도 구상 입자가 힘을 받아 변형되는 정도인 바, 점탄성 측정기 (Micro compression tester)로 측정하였다.



MCTM(Micro Compression Testing Machine, Shimadzu, Japan)

Figure 48. MCTM image.

#### 나. 10% 압축 탄성율(K value)

10% 압축 탄성율은 수식 (1)에 의해 계산할 수 있다.

Fig. 49는 MCTM을 이용하여 압축시험의 한 일례로 시료가 파괴되기 전에 전체 시료의 직경에서 10%의 변형(S)이 일어났을 때, 그 점의 하중(F)를 측정함으로써 압축 탄성율(K value)을 계산할 수 있다.

$$K = \left( \frac{3}{2^{1/2}} \right) (F) (S^{-3/2}) (R^{-1/2}) \quad (1)$$

F: 10% 변형시 하중, S: 10% 변형 변위, R: 시료 반경

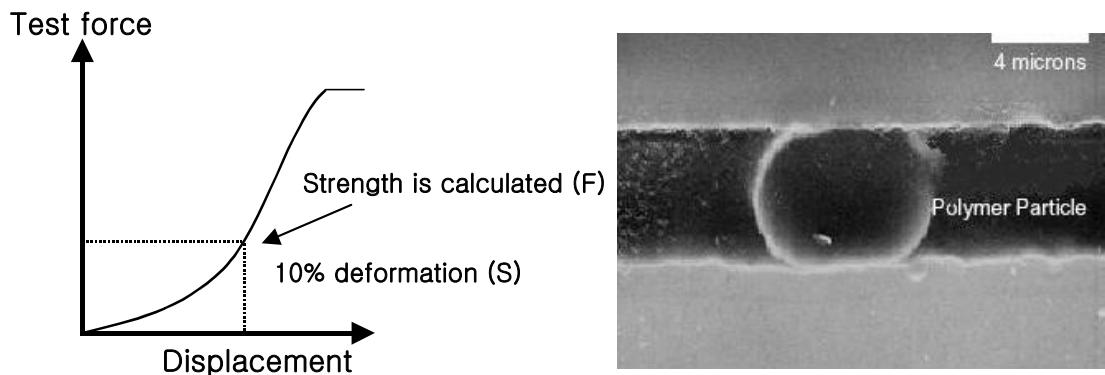


Figure 49. MCTM Compression test.

합성된 폴리우레탄 비드의 압축탄성율을 MCTM으로부터 측정하였고 식1에 대입하여 폴리우레탄 비드의 압축탄성율을 계산하였다.

압축탄성율 측정은 시료를 compression rod와 plate 사이에 두고 일정한 힘을 이용해 시료의 변형을 일으켜 물질 자체의 강도를 측정하는 것으로, 본 연구에서는 서로 다른 각각의 비드를 5회씩 측정한 평균값으로 계산하였으며, 측정결과 폴리우

레탄 비드의 압축탄성율은 2.4로 매우 soft한 비드로 합성되었음을 확인하였다.

수치가 작을수록 아주 작은 힘으로도 비드의 변형을 가져올 수 있어 그 만큼 soft 하다는 것을 의미하며, Fig. 51에서 PMMA의 경우 그 수치가 250으로 압축탄성율 측정 후 비드가 깨지는 현상이 현미경으로 관찰되어 비드 자체가 굉장히 hard한 것을 볼 수 있었다.

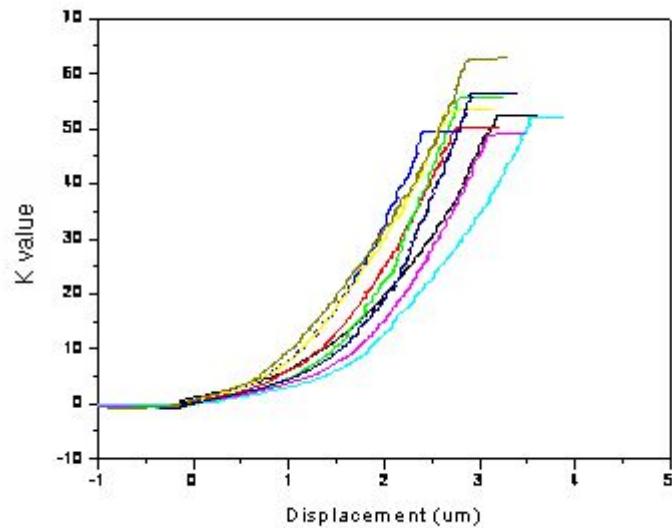


Figure 50. K value of polyurethane bead.

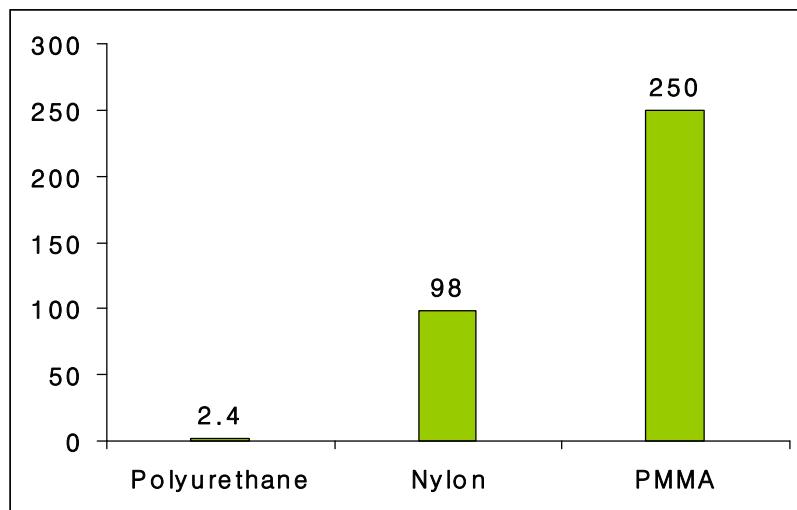


Figure 51. 10% deformation K value.

#### 4-4-7. 수경화 개선 공정에 의한 폴리우레탄 비드 제조

일본특허 공개 제1993-230220에는 이소시아네이트(A) 말단 프리폴리머와 유화제와 보호콜로이드(B)의 성분 중량비(A)/(B)가 150/100~350/100의 범위로 혼합 후, 희석수를 첨가하고 수중에서 경화 반응을 진행하는 방법으로 생산성 향상과 보호콜로이드의 사용량을 절감하고자 하였으나 생산 수율부분에서 만족스럽지 못한 결과를 나타내었다.

또한, 일본특허 공개 제1993-230221에는 이소시아네이트 말단 프리폴리머(A)와 유화제와 보호콜로이드(B)의 성분 중량비 (A)/(B)가 150/100~350/100의 범위로 혼합 유화한 후, 온수에 첨가하고 단숨에 경화 반응을 행하는 방법으로 생산성 향상을 유도하였으나, 탄산가스와 용제의 증발에 의한 발포가 현저하고 적가 속도 조절 시 강제 혼탁시킨 프리 폴리머가 적가 도중에 응집이 일어나기 쉬워 입자가 불균일해 지는 문제가 발생하였다.

일본특허 공개 제1993-230222에는 이소시화네이트화 분산시키고 통상의 교반기를 이용하여 반응 경화시키고 구상의 미립자를 제조하는 방법 등을 공지하고 있으나, 용제의 과다한 사용은 환경과 공정에 바람직하지 않은 것으로 판단되었다.

일본특허 공개 제1993-230223에는 이소시아네이트 말단 프리폴리머를 물에 대한 용해도가 1~50%인 용제에 녹여 이를 유화제, 보호 콜로이드를 첨가한 수중에 3000~4000rpm으로 유화 분산시키고 가열 경화시켜 30μm 이하의 구상의 미립자를 제조하는 방법이 공지되어 있으나, 이도 공지된 방법들과 같이 수경화에 의한 탄산가스와 용제의 증발에 의한 발포되는 일이 현저하여 불리한 문제가 나타났다.

즉, 통상의 혼탁증합에 의해 말단에 이소시아네이트를 갖고 있는 폴리우레탄 폴리폴리머를 용매에 녹여 점도를 조절한 후, 상기 프리폴리머를 혼탁 안정제가 용해된 극성용매(주로 물)에서 교반시켜 일정한 크기의 구형의 입자를 갖는 혼탁액을 형성시키고 물에 의한 수경화 방법으로 폴리우레탄 비드를 제조하는 공정은 이소시

아네이트 말단 프리폴리머에 의한 탄산가스와 용제의 증발에 의한 발포가 현저하여 공정이 매우 불리하고 저수율로 생산성 저하의 문제점이 있다.

이에 본 연구에서는 종래의 불균일한 입자형성 및 다공화, 입자 크기제어의 곤란성, 이소시아네이트 가수분해로 인한 다량의 가스발생 및 생산성 저하 등의 문제를 해결하기 위해 연구한 결과, 폴리올과 유기 폴리이소시아네이트로부터 프리폴리머를 제조한 후, 상기 프리폴리머를 혼탁 안정제가 용해된 극성용매(주로 물)에서 교반시켜 구형의 폴리우레탄 비드 액체를 형성시킨 후 중합하여 폴리우레탄 비드를 제조하고, 에탄올 용매 하에서 사슬연장 및 표면에 TEOS 코팅을 하여 평균입도 17  $\mu\text{m}$  크기의 좁은 입자 분포를 가지는 구형의 폴리우레탄 비드를 제조할 수 있었으며, 생산 단가 측면에서도 기존 제품과 비교하여 약 16% 이상의 원 재료비 절감 효과를 기대할 수 있었다. Fig. 52에 폴리우레탄 비드 합성 최적 공정을 간략하게 정리하였다.

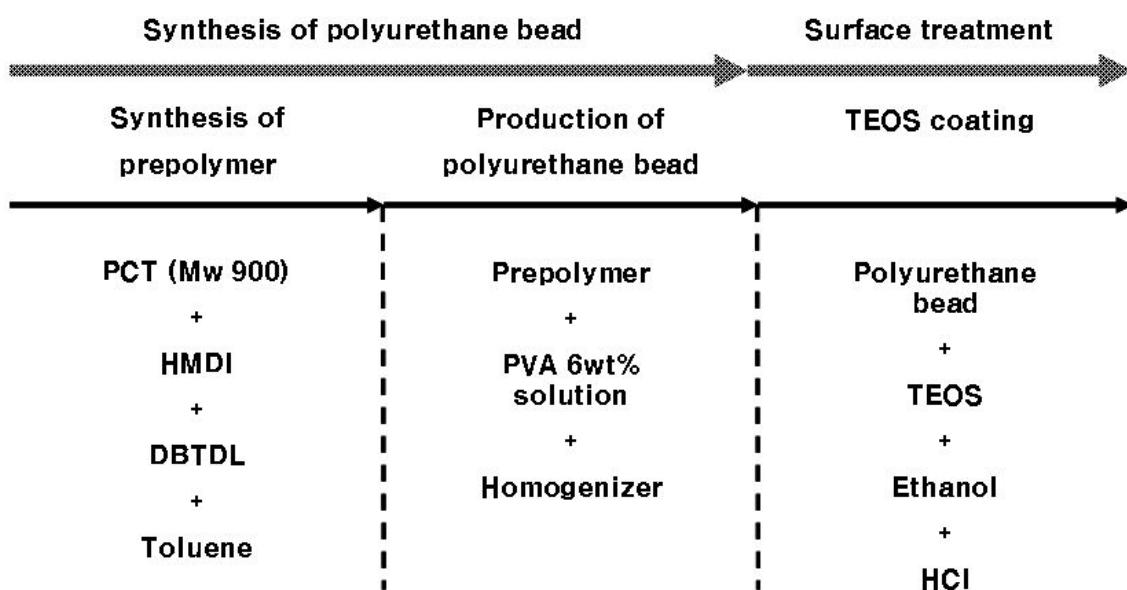


Figure 52. Schematic diagram of polyurethane bead synthesis.

## 5. 결론

본 연구에서는 지방족과 방향족 이소시아네이트와 다양한 분자량의 폴리에스터 계 폴리올인 폴리카프로락톤다이올과 폴리카프로락톤트리올을 이용하여 다양한 프리폴리머를 중합하고, 이 다양한 종류의 프리폴리머를 이용하여 다양한 종류의 폴리우레탄 비드를 2단계 혼탁중합 반응을 통하여 제조하였다.

본 연구를 통해 얻은 결과는 다음과 같다.

1. HMDI와 다양한 분자량의 폴리카프로락톤다이올로 프리폴리머를 중합 폴리우레탄 비드를 제조한 결과 수평균 분자량이 530인 경우 비드의 형성이 가장 잘 되었지만, 그 이상의 분자량을 가진 경우에는 폴리카프로락톤다이올과 HMDI 만을 사용한 대부분의 경우 프리폴리머가 중합되지 않고 물에 풀어져서 비드로 얻기 힘들었다.
2. 분자량 530의 폴리카프로락톤다이올의 경우  $T_g$ 가  $-40^{\circ}\text{C}$ , 830의 경우  $-46^{\circ}\text{C}$ , 1000의 경우  $-53^{\circ}\text{C}$ 로 soft-block의 길이가 증가함에 따라  $T_g$ 는 낮아졌으며, 5% 열분해 온도는 분자량 530의 경우  $267^{\circ}\text{C}$ , 830의 경우  $305^{\circ}\text{C}$ , 1000의 경우  $300^{\circ}\text{C}$ 로 나타났다. 2관능성 우레탄 비드의 열분석 결과 유리전이온도가 기존 제품보다  $20\sim30^{\circ}\text{C}$  낮게 나타났으며, 균일한 입도 분포를 위한 메틸셀룰로오스의 혼탁안정제로의 역할은 기대할 수 없었다.
3. 3관능성 폴리카프로락톤트리올(Mn900)을 이용 프리폴리머를 중합하여 폴리우레탄 비드를 제조 열 분석한 결과 폴리카프로락톤다이올보다  $T_g$ 가 높았지만 기존

제품보다 약 14°C 낮았다.

4. 액적내부의 NCO 미반응으로 인한 입자의 응집과 필름화 현상은 TEOS로 코팅하여 문제를 해결 할 수 있었고, 이렇게 만들어진 폴리우레탄/실리카 복합체는 FT-IR 분석을 통해 기존의 우레탄 구조에는 없었던 1000~1100 cm<sup>-1</sup>에서 Si-O-C 피크가 확인됨으로써 폴리우레탄에 TEOS가 결합된 폴리우레탄/실리카 복합물이 생성된 것을 확인할 수 있었다.
5. TEOS 코팅한 비드의 열적인 특성 분석결과 Tg가 -30.7°C로서 폴리카프로락톤 다이올을 사용했을 경우보다 15°C 높았으며, 중량 감소율은 400°C까지 서서히 감소하였고, 코팅 처리하지 않은 비드의 경우 Tg는 -23.62°C이고, 중량 감소율은 300°C까지 서서히 감소하였고 이후 급격한 열분해가 발생하였다. 또한, 합성된 폴리우레탄 비드의 압축탄성율은 2.4로 다른 고분자 비드인 nylon이나 PMMA보다 훨씬 soft하였다.
6. 폴리우레탄 비드는 폴리카프로락톤트리올(Mw 900)과 헥사메틸렌다이이소시아네이트를 원료로 프리폴리머를 중합하고, 혼탁안정제로 PVA를 사용하여 비드를 제조한 후 표면에 TEOS 코팅 처리를 하였을 때 입자의 응집도 없고 균일한 입도 분포를 가지는 비드를 제조할 수 있었으며, 생산 단가 측면에서도 기존 제품과 비교하여 약 16% 이상의 원 재료비 절감 효과를 기대할 수 있었다.

## References

1. B. Otto., “Polyurethanes” , *Mod. Plast.*, 24, 149(1947).
2. B. Otto., “The Diisocyanate polyaddition method–polyurethane” , *Ang. Chem.*, 59, 257(1947).
3. R.E. Tenhoor., “The World market for urethane chemicals” , *Chem. Eng. News.*, 41, 94(1963).
4. S.H. Pinner., “Chemistry and technology of the organic isocyanates” , *Plastics.*, 11, 206(1947).
5. H.A. Smith., “Catalysis of the formation of urethanes” , *J. Appl. Polym. Sci.*, 7, 85(1963).
6. F.W. Abbat., “Guide to formulating and compounding polyurethanes” , *Plast. Cmpd.*, 9, 23(1986).
7. Y.W. Tang., J.P. Santerre., R.S. Labow. and D.G. Taylor., “Synthesis of surface-modifying macromolecules for use in segmented polyurethanes” , *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 1133(1996).
8. H.J. Twitchett., “Chemistry of the production of organic isocyanates” , *Chem.*

*Soc. Revs.*, 3, 209(1974).

9. High-performance isocyanates for polyurethanes; The Dow Chemical Company; Form No. 109-799-86.
10. Y.H. Lin., S.C. John Hwang. and W.C. Shin., "Development of a novel microorganism immobilization method using anionic polyurethane" , *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, 738(2006).
11. A. Siegmann., S. Kenig., D. Alperstein. and M. Narch., "Mechanical behavior of reinforced polyurethane foams" , *Polym. Comp.*, 4, 113(1983).
12. C.J. Paul., M.R. Gopinathan Nair. and N.R. Neelakantan., "Segmented block copolymers of natural rubber and propylene glycol-toluene diisocyanate oligomers" , *Polym. Eng. Sci.*, 38, 440(1998).
13. J.A. Rinde., "Poisson's ratio for rigid plastic foam" , *J. Chem. Tech. Bio.*, 14, 1913(1970).
14. A. Takahara., M. Hadano., T. Yamaguchi. and H. Otsuka., "Characterization of novel biodegradable segmented polyurethanes prepared from amino-acid based diisocyanate" , *Macro. Sym.*, 224, 207(2005).
15. D.I. Cha., H.Y. Kim., K.H. Lee., Y.C.Jung. and J.W. Cho., "Electrospun nonwovens of shape-memory polyurethane block copolymers" , *J. Appl. Polym.*

*Sci.*, 96, 460(2005).

16. M. Basri., K. Ampon., W.M. Zin Wan Yunus. and A. Bakar Salleh., “Immobilization of hydrophobic lipase derivatives on to organic polymer beads” , *J. Chem. Tech. Bio.*, 59, 37(1994).
17. U. Yilmazer. and R.J. Farris., “Mechanical behavior and dilatation of particulate-filled thermosets in the rubbery state” , *J. Appl. Polym. Sci.*, 28, 3369(1983).
18. J. Kolarik., S. Hudeccek., F. Lednický. and L. Nicolais., “Temperature dependence of reinforcement in the composites polyurethane rubber crosslinked polymeric filler” , *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 1553(1979).
19. K.H. Yeon., J.W. Lee., J.S. Lee. and S.H. Moon., “Preparation and characterization of cation-exchange media based on flexible polyurethane foams ” , *J. Appl. Polym. Sci.*, 86, 1773(2002).
20. M. Spirkova., M. Kubin. and K. Dusek., “Effect of urethane groups on the reaction of alcohol with isocyanates” , *J. Polym. Sci.*, 6, 1299(1968).
21. K. Dusek. and M. Spirkova “Crosslinking and network formation in polyurethane system with excess isocyanate” , *Cell, Polym.*, 9, 69(1990).

22. K.G. Spitler. and J.J. Lindsey., "PHD polyols, a new class of PUR raw materials" , *J. Cell. Plast.*, 17, 43(1981).
23. K.W. Scott., "Polyurethane applications for the vibrating needle curemeter" , *Ureth. Tech.*, Aug./Sept.(1988).
24. G.T. Gmitter. and E.E. Gruber., "Effect of ratio of diisocyanate isomers in polyurethane Foams" , *SPE. J.*, 13, 27(1957).
25. S.E. Berger., F.L. Cataldo. and F.J. Dwyer., "Toluene diisocyanate 2,6 - isomer - its effect on urethane polymers" , *SPE. J.*, 17, 170(1961).
26. W. Nierzwichi. and B. Walczynski., "A study of toluene diisocyanate based polyurethanes of various isomer ratios" , *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 907(1990).
27. L.R. Brecker., "Additives for plastics - polyurethane catalysts" , *Plast. Eng.*, March, 39(1977).
28. R.G. Sutton. and J.A. Steever., "Upgrading the long term stability of polyurethanes by the use of pigments" , *J. Cell. Plast.*, 19, 372(1983).
29. A.M. Kapan., R.T. Darby., M. Greenberger. and M.R. Rogers., "Microbial deterioration of polyurethane systems" , *Dev. Ind. Microbiol.*, 9, 201(1968).

30. US. Patent., No. 6,586,523., “Self-crosslinking polyurethane, polyurethane polyurea or polyurea dispersions for sizing agent” (2003).
31. 官野俊司, JP Patent No. 平 4-185648(2000).
32. D.J. David and H.B. Staley, Analytical chemistry of polyurethane, Wiley-interscience, New York(1969).
33. S.M. Kim., N.S. Kwak., Y.K. Yang., B.Y. Park. and T.S. Hwang., “Synthesis and physical properties of polycaprolactone based polyurethanes using aliphatic and aromatic diisocyanates”, *Polym(korea)*., 29, 253(2005).
34. N.S. Kwak., Y.K. Yang., B.Y. Jeong. and T.S. Hwang., “Synthesis and properties of polyester system polyurethane without solvent”, *Polym(korea)*., 29, 344(2005).
35. J.B. Lee. and K.H. Lee., “Synthesis and characterization of new thermotropic liquid crystalline polyurethanes with naphthalene moiety”, *Elastomer.*, 40, 37(2005).
36. C.H. Cho., H.D. Seo., B.H. Min., H.K. Cho. and S.T. Noh., “Synthesis and properties of aqueous polyurethane dispersion based on mixed polyols : poly(hexamethylene carbonate) glycol/poly(oxytetramethylene) glycol”, *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, 13, 825(2002).

37. S.G. Kim., M.J. Li., M.T. Ramesan. and D.S. Lee., “Effect of polyol types and hard segment contents on the crystallization of thermoplastic polyurethanes ” , *Polym(korea)*., 29, 140(2005).
38. H.K. Joo., H.K. Cho., S.T. Noh., S.C. Kang. and J.B. Ahn., “Synthesis and characterization of polyurethane dispersion using influence of aromatic polyester polyol” , *Appl. Chem.*, 8, 95(2004).
39. C.J. Brinker., G.W. Scherer., “Sol-gel science” , Academic press, 104(1990).
40. T. Ogoshi., H. Itoh., K.M. Kim. and Y. Chujo., “Synthesis of organic-inorganic polymer hybrids having interpenetrating polymer network structure by formation of ruthenium-bipyridyl complex” , *Macro.*, 35, 334(2002).
41. X. Shang., Z.K. Zhu., J. Yin. and X.D. Ma., “Compatibility of soluble polyimide/silica hybrids induced by a coupling agent” , *Chem. Mater.*, 14, 71(2002).
42. L. Matejka., K. Dusek., J. Plestil., J. Kriz. and F. Lednický., “Formation and structure of the epoxy-silica hybrids” , *Polym.*, 40, 171(1998).
43. Z.H. Huang. and K.Y. Qiu., “The effect of interactions on the properties of acrylic polymers/silica hybrid materials prepared by the in situ sol-gel process” , *Polym.*, 38, 521(1997).

44. Y.Y. Yu., C.Y. Chen. and W.C. Chen., “Synthesis and characterization of organic-inorganic hybrid thin flims from poly(acrylic) and monodispersed colloidal silica” , *Polym.*, 44, 593(2003).
45. S.X. Zhou., L.M. Wu., J. Sun. and W.D. Shen., “The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica” , *Prog. Org. Coat.*, 45, 33(2002).
46. Y.Y. Yu. and W.C. Chen., “Transparent organic-inorganic hybrid thin films prepared from acrylic polymer and aqueous monodispersed colloidal silica” , *Mater. Chem. Phys.*, 82, 388(2003).
47. Y. Chen. and J.O. Iroh., “Synthesis and characterization of polyimide/silica hybrid composites” , *Chem. Mater.*, 11, 1218(1999).
48. Y.C. Chen., S. Zhou., H. Yang., G. Gu. and L. Wu., “Preparation and characterization of nanocomposite polyurethane” , *J. Col. Inter. Sci.*, 279, 370(2004).
49. J.W. Cho. and S.H. Lee., “Influence of silica on shape memory effect and mechanical properties of polyurethane-silica hybrids” , *Euro. Polym. Jour.*, 40, 1343(2004).
50. G.H. Hsiue., W.J.Kuo., Y.P. Huang. and R.J. Jeng., “Microstructural and

morphological characteristics of PS-SiO<sub>2</sub> nanocomposites” , *Polym.*, 41, 2813(2000).

51. M. Xiong., B. You., S. Zhou. and L. Wu., “Study on acrylic resin/titania organic-inorganic hybrid materials prepared by the sol-gel process” , *Polym.*, 45, 2967(2004).

52. L. Mascia. and A. Kioul., “Influence of siloxane composition and morphology on properties of polyimide-silica hybrid” , *Polym.*, 36, 3649(1995).

53. Z. Pu. and J.E. Mark., “Effect of dispersion and aggregation of silica in the reinforcement of poly(methyl acrylate) elastomers” , *Chem. Mater.*, 9, 2442(1997).

54. Y. Gao., N.R. Choudhury., N. Dutta., J. Matisons. and L. Delmotte., “Organic-inorganic hybrid from ionomer via sol-gel reaction” , *Chem. Mater.*, 13, 3664(2001).

## Appendices

### ① [HMDI-PCD(Mn 530)] 프리폴리머 중합

질소가스로 충분히 치환하여 건조시킨 250ml 플라스크에 HMDI(33.6g, 0.2mol, mw=168.19)와 DBTDL(0.36g, 0.5mol%)을 가하여 교반하면서, 톨루엔 30g에 녹인 폴리카프로락톤디올 53g(0.1mol, Mn 530)을 적하하면서 30°C를 유지하면서 교반·혼합한 후(200~250rpm), 65°C로 승온하여 2.5시간 반응시켜 프리폴리머를 중합하였고, 수평균 분자량(Mn)은 486이였다.

### ② [HMDI-PCD(Mn 830)] 프리폴리머 중합

질소가스로 충분히 치환하여 건조시킨 250ml 플라스크에 HMDI(33.6g, 0.2mol, mw=168.19)와 DBTDL(0.36g, 0.5mol%)을 가하여 교반하면서, 톨루엔 39g에 녹인 폴리카프로락톤디올 83g(0.1mol, Mn 830)을 적하하면서 30°C를 유지하면서 교반·혼합한 후(200~250rpm), 65°C로 승온하여 3시간 반응시켜 프리폴리머를 중합하였다. 이 물질은 이소시아네이트 12.68%를 함유한 것으로 분석되었고, 이로 계산한 수평균 분자량(Mn)은 662이였다.

### ③ [HMDI-PCD(Mn 1,250)] 프리폴리머 중합

질소가스로 충분히 치환하여 건조시킨 250ml 플라스크에 HMDI(33.6g, 0.2mol, mw=168.19)와 DBTDL(0.36g, 0.5mol%)을 가하여 교반하면서, 톨루엔 48g에 녹인 폴리카프로락톤디올 110g(0.1mol, Mn 1,250)을 적하하면서 30°C를 유지하면서 교반·혼합한 후(200~250rpm), 65°C로 승온하여 3시간 반응시켜 프리폴리머를 중합하였다. 이 물질은 이소시아네이트 7.95%를 함유한 것으로 분석되었고, 이로 계산한 수평균 분자량(Mn)은 1,057이였다.

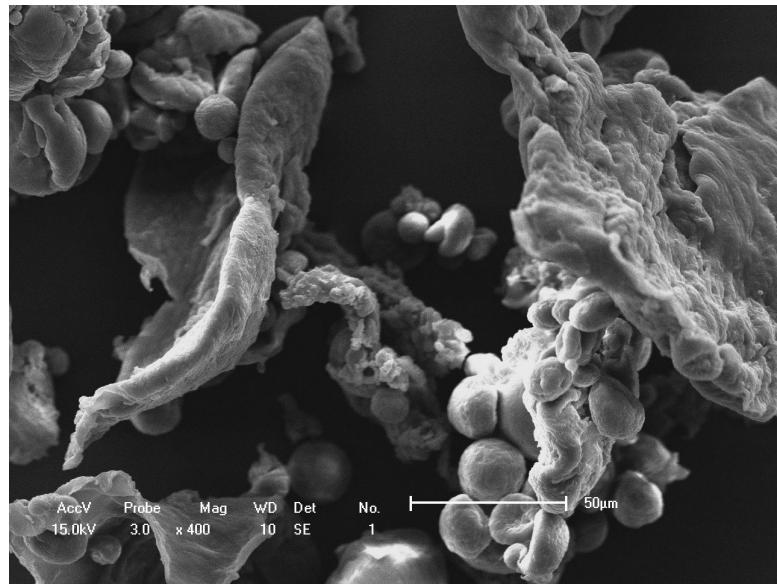
#### ④ [HMDI-PCD(Mn 2,000)] 프리폴리머 중합

질소가스로 충분히 치환하여 건조시킨 250ml 플라스크에 HMDI(16.86g, 0.2mol, mw=168.19)와 DBTDL(0.31g, 0.5mol%)을 가하여 교반하면서, 톨루엔 42g에 녹인 폴리카프로락톤디올 110g(0.05mol, Mn 2,000)을 가열 녹이면서 빠르게 적하하면서 교반·혼합한 후(200~250rpm), 65°C로 승온하여 4시간 반응시켜 점도가 높은 프리폴리머를 중합하였다. 이 물질은 이소시아네이트 5.43%를 함유한 것으로 분석되었고, 이로 계산한 수평균 분자량(Mn)은 1,547이었다.

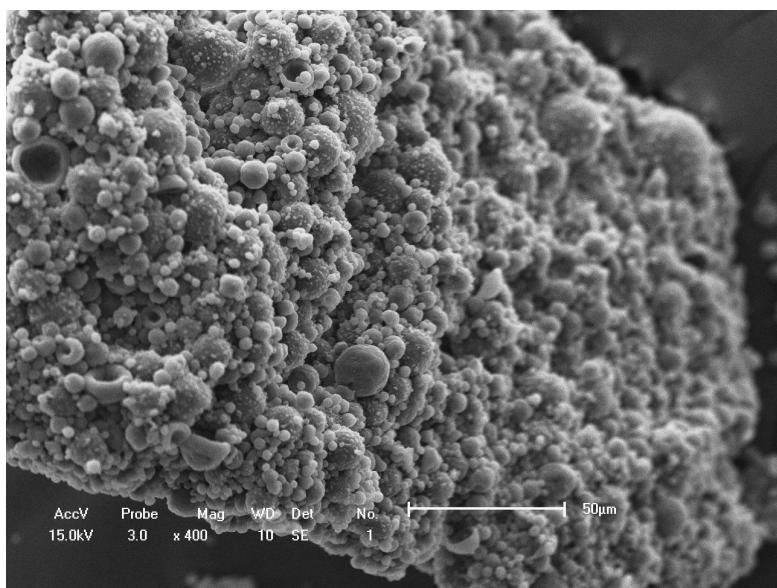
Table 17. Recipe for polyurethane bead using surfactants

No.	H <sub>2</sub> O (g)	Stabilizer (g, wt%)			75% prepolymer		Surfactant(g)			Bead size (μm)
		90SH	PVP	PVA	I	II	A	B	C	
1	200				40		5			20
2	200	3				40		5		25
3	193	7				40			6	10
4	194	6				40			6	25
5	196	4				40			6	35
6	198	2				40			6	80
7	186		14			40			6	15
8	192		8			40			6	70
9	196		4			40			6	120
10	198		2			40			6	150
11	190			10		40			6	20
12	194			6		40			6	60
13	198			2		40			6	100

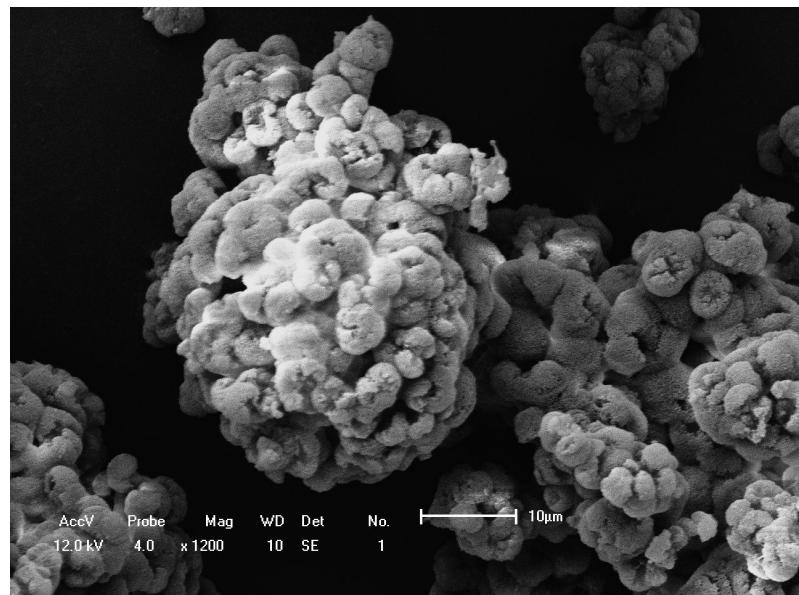
Me90-SH : Methylcellulose  
 PVP : Polyvinylpyrrolidone  
 PVA : Polyvinylalcohol  
 A : Cocofattyacid N,N-diethanolamide  
 B : Methyl triethanol ammonium methyl sulfate distearyl ester  
 C : N-Dodecyl N,N-diethanolamide



계면활성제 A로 합성한 폴리우레탄 비드



계면활성제 B로 합성한 폴리우레탄 비드



계면활성제 C로 합성한 폴리우레탄 비드

## Solvent Resistance

극성 용매에 대한 내 용제성이 부족한 경우에는 폴리우레탄 분말이 팽윤되어, 극성 용매의 점도가 상승하여 작업성이 떨어지게 된다.

내 용재성 평가는 아래와 같은 극성 용매와 비드의 혼합을 통해 시간에 따른 점도 평가로서 확인할 수 있다.

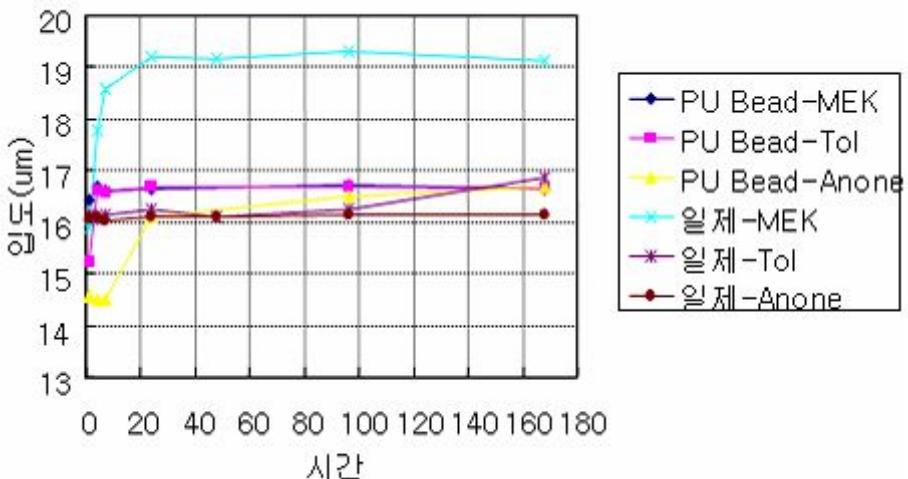
측정조건 : Powder 24% + Solvent 45% + Binder 31%

Solvent : MEK, Toluene, Cyclohexanone, IPA

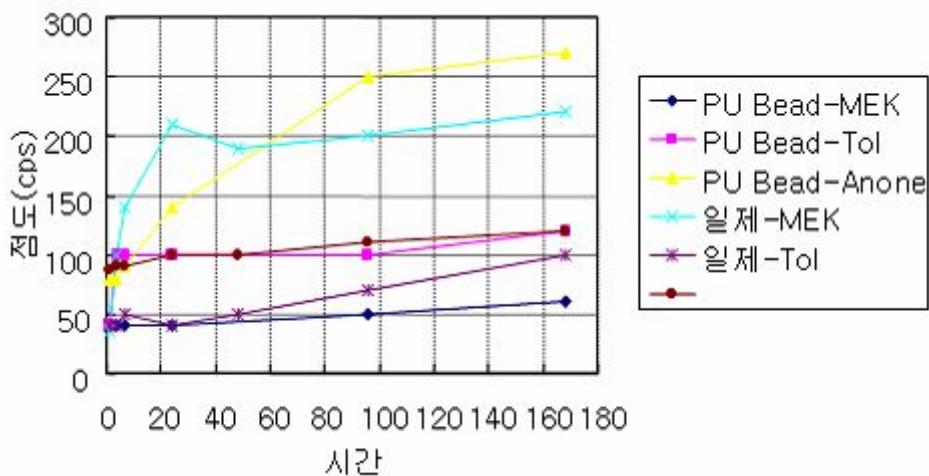
측정기기 : Brookfield DV-1, spindle No.2, 60 rpm



### 시간별 입도 변화



### 시간별 점도 상승



Anone에서 다소 점도 상승이 보이나, 입도변화에서는 일본제품 대비 동등 이상의 수준 확인

## Abstract

# Study on Synthesis and Physical Properties of Polyurethane Beads Using Aliphatic and Aromatic diisocyanate

Yang, Seung Nam

Major in Chemical Engineering

Dept. of Chemical Engineering

The Graduate School of

Sungkyunkwan University

In this study diverse prepolymers are polymerized using isocyanates of aliphatic, aromatic series and of polycaprolactondiol and polycaprolactontriol diverse molecular weights to produce polyurethane beads by two stages suspended polymerizing reaction using diverse prepolymers produced.

The results obtained are as follows :

The forming of beads was best in case that the average molecular weight was 530, when prepolymer polymerized with HMDI and polycaprolactondiols of diverse molecular weight to produce polyurethane, but in case of using just polycaprolactondiol and HMDI of the molecular weights bigger than 530, beads could not be obtained since prepolymers were not polymerized but dissolved into

the water.

Tg were -4°C, -46°C, and -53°C with the molecular weight of polycaprolactonediol of 530, 830, and 1000 respectively. Tg became lower according to the length of soft-block, 5% pyrolysis temperatures were 267°C in case of molecular weight of 530, 830, and 1000, at 305°C and 300°C respectively. The two sensory thermal analysis of polyurethane bead showed Tg was 20~30°C lower than that of comparative products.

Homogeneous grain distribution was not expected in the range of 2~3wt% concentration using methylcellulose as suspended stabilizer, instead when PVA was used as suspended stabilizer with 6wt% concentration. Overall homogeneous grain distribution of about 17 $\mu$ m was appeared. Thermal analysis results of polyurethane beads made of three sensory polycaprolactontriol (Mn 900) showed that Tg was higher than that of polycaprolactondiol but about 14°C lower than that of existent products.

Aggregation and filming phenomena of grains due to no reacted NCO inside droplet could be solved by coating TEOS. Si-O-C peaks of 1000~1100cm<sup>-1</sup> were confirmed by FT-IR analysis in polyurethane/silica complex formed which was not existent in urethane structure.

On the analysis of thermal characteristics of TEOS coated beads, Tg was -30.7°C which was 15°C higher than that when polycaprolactondiol was used and weight reduction ratio decreased gradually until 400°C on the other hand the Tg of uncoated beads was -23.62°C and weight reduction ratio decreased gradually until 300°C over which rapid pyrolysis occurred. Also compressive modulus of elasticity of composed polyurethane bead was 2.4, which was far more softer than other polymer beads made of nylon or PMMA likes.

Prepolymer of polyurethane bead was polymerized with the material of polycaprolactontriol(Mw 900)and HMDI and PVA was used as suspended stabilizer. TEOS coating was treated on the surfaces of grains to produce beads having homogeneous distribution and no aggregation of grains.