

Soft Segment 조성에 따른 PU 유겔화제의 합성 및 특성

이용훈 · 김 욱 · 김원호[†]

부산대학교 공과대학 화학공학과

(2000년 8월 9일 접수)

Synthesis and Characteristics of PU Oil-Gelling Agents According to the Soft Segment Content

Yonghun Lee, Wook Kim, and Wonho Kim[†]

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

[†]e-mail : whkim@hyowon.cc.pusan.ac.kr

(Received August 9, 2000)

요약: PU계 유겔화제를 제조하기 위하여 soft segment로서 친유성을 갖는 polyether계 polyol인 PPG와 PTMG를 사용하고 hard segment로는 TDI를 사용하였다. PPG와 PTMG의 평균 분자량을 각각 1000, 2000, 3000으로 변화시키며 실험한 결과, PPG의 경우 분자량이 증가할수록 유겔화율은 290%에서 130%로 감소하였으며, PTMG의 경우 분자량이 증가할수록 310%에서 250%로 감소하였다. 친수성인 EG를 투입한 경우에 유겔화율은 EG를 첨가하지 않은 경우보다 약 2배 증가하였다. 이는 친수성기의 함량이 증가할수록 물/기름 혼합물에서의 prepolymer의 분산도 증가에 기인한 것으로 판단되며 PPG의 유겔화율은 290%에서 1120%로 증가하였고, PTMG의 유겔화율은 310%에서 1310%로 증가하였다.

ABSTRACT: Oil gelling agent was synthesized with PPG, PTMG and TDI at 70 °C for 4 hours. PPGs and PTMGs having various average molecular weights ($\bar{M}_n$: 1000, 2000, 3000) were employed to investigate the ratio of oil gelation and water gelation. As $\bar{M}_n$ of PPG, in result, was decreased from 3000 to 1000, the ratio of oil gelation was increased from 130% to 290% for PPG and from 250% to 310% for PTMG. Ratio of oil gelation was increased approximately two times when EG was added. As the amount of hydrophilic compound in the prepolymer was increased, ratio of oil gelation was increased from 290% to 1120% for PPG and increased from 310% to 1310% for PTMG, due to the increased dispersion of prepolymer in the water/oil mixture.

Keywords: oil gelation, prepolymer, hydrophile, polyol, isocyanate.

서 론

해양사고로 인한 유출유는 일부 종의 개체군을 제하시키거나 감소시킴으로써 해양생태계를 손상시키고, 오염된 식품을 섭취함으로써 인간에게도 위험을 주고 있다. 유출유에 의한 해양오염의 주를 이루는 것은 대형 유조선 등을 포함하는 선박에 의한 사고이며, 현재 우리 나라에서는 1985년 166건에서 1997

년 459건으로 계속 증가하고 있으나 방제능력은 크게 부족한 실정이다.¹⁻³

해양오염 방제 방법으로는 크게 물리적인 방법, 화학적인 방법, 생물학적인 방법이 있다. 물리적인 방법으로는 유출유의 흐름을 차단하거나 직접 흡수하는 oil fence, oil absorbent, oil skimmer 등이 있으며, 화학적인 방법으로는 oil dispersant 등이 있다. Oil skimmer의 경우 구입가가 고가이며 유출이 비교적

두꺼운 유군에는 적합하나 얇은 유막 상태의 유출유에는 비경제적이고 수심과 압초 등에 의하여 작업에 제한을 받는다. 또한 화학적으로 유출유를 직접 분해하는 방법은 2차적인 수질 오염을 야기시킬 수 있으며, 탄화수소 분해균을 이용한 생물화학적 방법은 가장 환경친화적이나 처리비용이 타 방법에 비하여 고가이므로 방제 작업이 거의 완료된 후의 유정 상태의 기름을 처리하는 데 효과적으로 알려져 있다.⁴

종래의 유겔화제는 아미노산 유도체나 dibenzylidene sorbitol 유도체를 사용하여 왔으나 유출유 대비 약 20% 이상을 투입하여야 하는 단점이 있으며, 현재 개발되어진 우레탄 유겔화제의 경우, 200~1000%의 유겔화율을 나타내고 있으나^{5,6} 본 연구에서 개발되어진 폴리우레탄 유겔화제의 경우 최대 1300%의 높은 유겔화율을 나타내었다.

본 연구에서는 PU의 soft segment 종류와 조성 및 친수성 화합물의 농도를 변화시킴으로써 높은 유겔화율을 나타내는 유겔화제를 개발하고자 하였다.

실 험

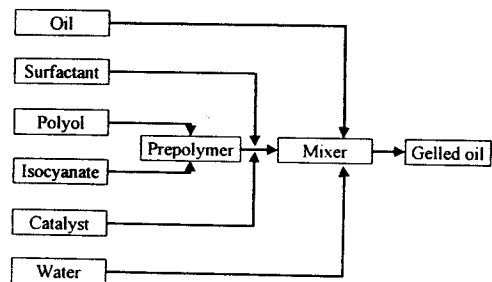
시약 및 재료. 본 실험에서 사용한 polyol은 polypropylene glycol (PPG), polytetramethylene glycol (PTMG) 등이며 각각의 평균 분자량이 1000, 2000, 3000인 공업용 PPG-1000, PPG-2000, PPG-3000 (한국폴리올(주) 제품)과 공업용 PTMG-1000, PTMG-2000, PTMG-3000 (duPont 제품)을 그대로 사용하였고, 계면활성제로는 toluenediisocyanate (TDI)의 2,4/2,6-isomer비가 80/20인 공업용 TDI-80 (동양화학 제품)을 추가 정제없이 %NCO만 측정하여 확인한 후 그대로 사용하였다. 계면활성제로는 silicone계 (Witco사 제품)를 공급받은 상태로 사용하였고, 발포제로는 distilled water (DW)를 사용하였다.

유겔화제의 제조. 고분자 겔이란 유연한 사슬의 network과 network간의 빈 공간에 유체가 채워진 것으로 정의된다. 겔은 축축하고 부드러운 고체 물질처럼 보이나 큰 변형을 견딜 수 있다. 이런 겔은 크게 화학적 겔과 물리적 겔로 나누어진다. 화학적 겔은 공유결합 등에 의한 화학적 결합 혹은 가교에 의해 형성된 겔이며, 물리적 겔은 수소결합, Van der

Waals force, 이온 상호작용과 같은 약한 힘에 의한 물리적 가교에 의해 형성된 겔이다.⁷⁻⁹

본 연구에서는 일차적으로 isocyanate (-NCO) 혹은 hydroxyl (-OH) 말단의 oligomeric urethane (prepolymer)을 제조한 후 이차적으로 최종 제품의 요구 특성에 부합되는 polyol, isocyanate, chain extender/crosslinker, additive 등을 추가로 첨가하여 반응하는 prepolymer법으로 유겔화제를 제조하였다.¹⁰ 친수성기를 함유한 prepolymer의 제조는 PPG 혹은 PTMG를 TDI와 70 °C에서 4시간 동안 반응시킨 후 추가로 친수성인 ethylene glycol (EG)이나 polyethylene glycol (PEG)을 dropping 하며 prepolymer를 제조하였다. EG나 PEG를 한꺼번에 많이 투입할 경우, 이들의 isocyanate와의 높은 반응성에 기인하는 발열반응에 의해 반응물의 온도가 급격히 상승하여 부가 반응이 일어날 수 있으므로 10초당 5~6방울씩 dropping하였으며, prepolymer 제조 시 점도 상승으로 인하여 TDI의 함량은 PPG의 경우 5% 과량 사용하였고 PTMG의 경우 15% 과량 사용하였다. 최종 반응후 ASTM D-2572에 따라 NCO content를 측정하였다. 실험은 Scheme 1에서와 같이 prepolymer를 제조한 후 촉매와 계면활성제를 일정량 투입하여 물과 기름의 혼합물과 교반시켰다. 교반 속도는 1500 rpm이며, 교반 시간은 10초로 하였다.

Isocyanate는 $-N=C=O$ 결합의 공명 구조에 기인하여 매우 높은 반응성을 가지며 일반적으로 hydroxy (-OH), amine (-NH₂), carboxy (-COOH) 등과 같은 labile proton을 갖는 관능기들과 친핵성 부가 반응을 일으키는데 이들 친핵체의 nucleophilicity와



Scheme 1. Process for the formation of oil gelling agent.

isocyanate 반응성과 상관 관계가 있는 것으로 알려져 있다.

유겔화제의 분석. 기름의 휘발성으로 인해 열분석기로 흡유량 측정이 힘들며, Bunker B의 고유한 색으로 인해 편광 분석기나 굴절계로 농도 측정이 힘들므로 겔화되고 남은 Bunker B의 양을 측정하여 유겔화율을 측정하였다. Bunker B의 경우 점도가 높으므로 toluene으로 Bunker B를 추출하여 분별갈매기로 분리시켜 겔화되고 남은 기름의 양을 측정하였다. 겔화율 계산식은 식 (1)과 같다.

$$\text{Ratio of oil gelation} = \frac{\text{사용한油量} - \text{잔류油量}}{\text{prepolymer 사용량}} \quad (1)$$

Prepolymer의 점도 측정은 Brookfield 점도계(model LVTDV-II)를 사용하였으며, 겔 상태 및 polyurethane의 분산도는 광학현미경(Schott사, model KL-1500)을 사용하여 관찰하였다.

결과 및 고찰

Polyol의 종류와 분자량에 따른 유겔화율 측정. PPG와 PTMG 두 종류의 polyol 분자량에 따라 NCO terminated prepolymer를 각각 제조한 후, 물/기름 혼합물에 교반시켜 ratio of oil gelation을 측정한 결과 Figure 1, 2에서와 같이 PPG보다 PTMG의 경우 더 높은 유겔화율을 나타내었으나, ratio of water gelation은 PTMG의 경우가 다소 낮았다. 이는 polyol의 소수성과 연질성분의 부분 결정성에 기인하여 PTMG의 경우가 PPG보다 기름에 대해서 더 높은 팽윤 특성과 물에 대한 더 낮은 팽윤 특성을 보이기 때문인 것으로 생각된다.¹¹ 또한 각각의 반응물은 저분자량일수록 높은 유겔화율을 나타내었으며 이는 Figure 3에서 나타난 바와 같이 저분자량일수록 제조된 prepolymer의 점도가 낮으므로 교반시 물과 기름의 혼합물에 보다 잘 분산되기 때문인 것으로 추정된다.

친수성기 도입에 따른 흡유량 변화. PPG나 PTMG의 분자량을 변화시키며 EG를 투입하여 실험한 결과, Figure 4와 5에서와 같이 PPG와 PTMG로 prepolymer를 제조한 후 EG를 추가로 투입한 경우

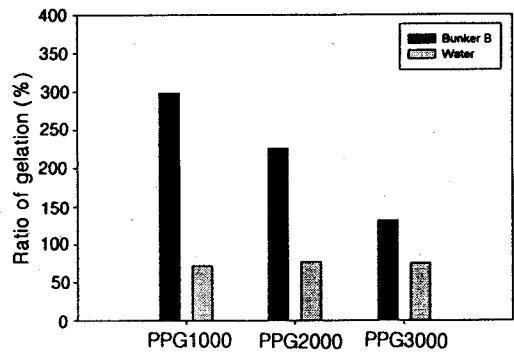


Figure 1. Ratio of gelation with the PPG molecular weight.

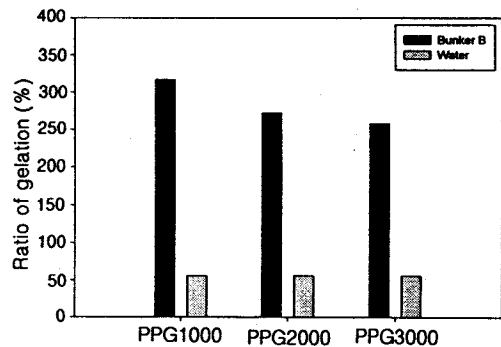


Figure 2. Ratio of gelation with the PTMG molecular weight.

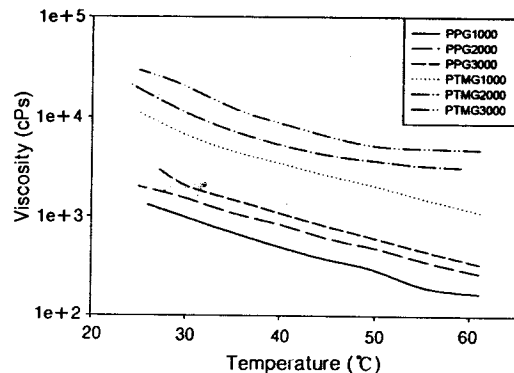


Figure 3. Viscosity change of prepolymers as a function of temperature.

가 EG를 투입하지 않은 경우보다 2배 정도의 높은 유겔화율을 나타내었으나 흡수율은 거의 변화가 없었다. 이것은 PPG와 PTMG에 의해 prepolymer를 제

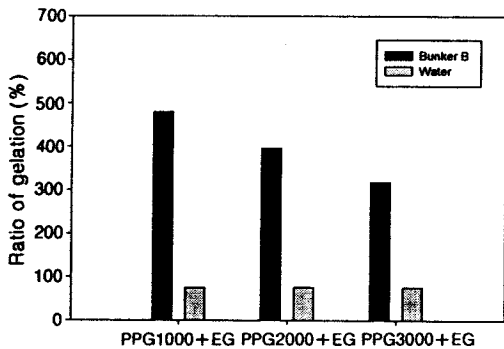


Figure 4. Effect of addition of EG to PPG on ratio of gelation.

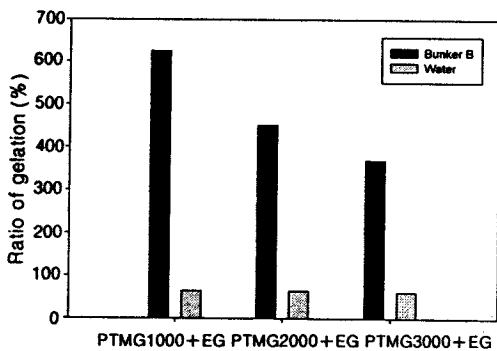


Figure 5. Effect of addition of EG to PTMG on ratio of gelation.

조한 후 친수성인 EG를 투입함으로써 친수성기를 가지는 공중합체 형태의 prepolymer가 생성되며 합성된 prepolymer는 마지막으로 물과 반응하여 고분자를 형성하게 되므로 물/기름 혼합물에서의 분산성이 유겔화율에 크게 영향을 끼치는데 기인하는 것으로 생각된다. 자기 유화성을 가진 prepolymer는 ionic center나 친수성 polyether segment를 가지고 있으며 자발적으로 물과 혼합되어 에멀전을 형성한다. 비친수성 prepolymer를 물에 분산시키기 위해서는 유화제를 첨가하거나 높은 전단력이 필요하다.¹² 친수성인 EG를 사용함으로써 유화제와 같은 효과를 나타내어 물과 기름의 혼합물에서의 분산도 증가에 의해 유겔화율이 증가하는 것으로 판단되며 사용한 친수성기의 함량이 비교적 소량이기 때문에 흡수율에는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다 (Table 1).

Table 1. Relative Amount of EG to PPG and PTMG

	PPG1000	PPG2000	PPG3000	PTMG1000	PTMG2000	PTMG3000
polyol	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
TDI	73.1	36.6	24.4	80.1	40.1	26.7
EG	12.4	6.2	4.1	12.4	6.2	4.1
catalyst	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
surfactant	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

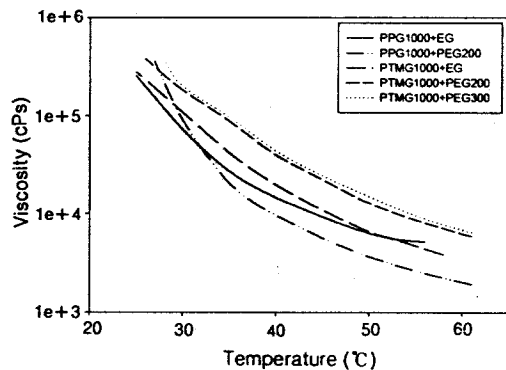


Figure 6. Viscosity change of prepolymers as a function of temperature.

제조한 유겔화제에 유화 특성을 부여하기 위하여, 높은 유겔화율을 가지는 저분자량 반응물인 PPG-1000 (평균 분자량 1000)과 PTMG-1000 (평균 분자량 1000)을 사용하여 친수성기의 함량을 변화시키며 실험을 하였다. Prepolymer 제조시 EG의 함량을 prepolymer 합성에 필요한 함량 이상을 사용하게 되면 사슬이 연장되어 고분자를 형성하므로 PEG를 사용하여 분자량을 변화시켜 친수성기의 함량을 변화시켰다. Figure 6에서와 같이 PEG의 분자량이 증가할수록 prepolymer의 점도는 증가하였다. Figure 7에 나타난 바와 같이, PPG의 경우, 친수성기의 함량이 40 part일 때 물과 기름의 혼합물에서의 분산도가 증가하여 유겔화율이 1130%로 급격히 증가하였으나, 친수성기에 의해 Bunker B보다 물을 더 많이 흡수하였다. PTMG의 경우, Figure 8에 나타난 바와 같이 친수성의 함량이 40일 때 최대의 흡수량 (1310%)을 나타내었으나, 친수성기의 함량이 60 이상일 경우, 친수성기에 의한 물의 흡수는 증가하며, 유겔화율은 감소하였다. PTMG가 PPG보다 유겔화율이 높으므로 PPG의 경우 친수성기의 함량이

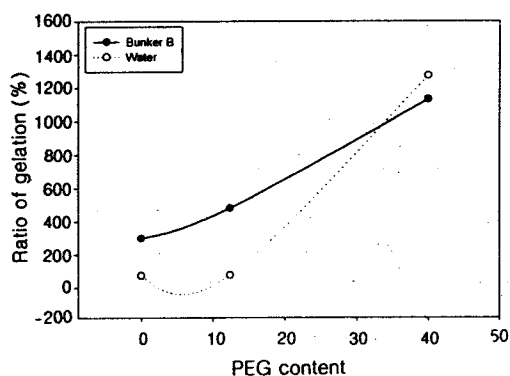


Figure 7. Ratio of gelation with a relative amount of PEG to PPG.

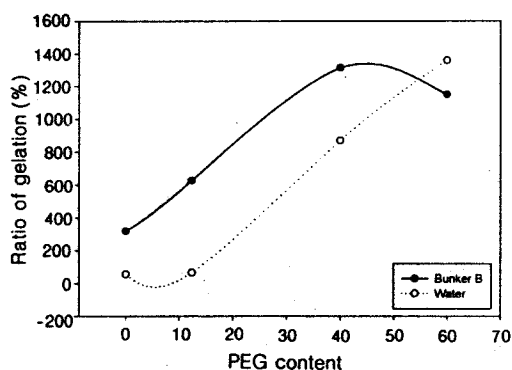
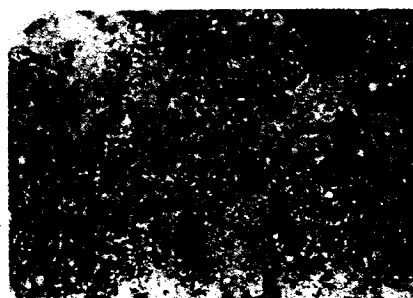


Figure 8. Ratio of gelation with a relative amount of PEG to PTMG.

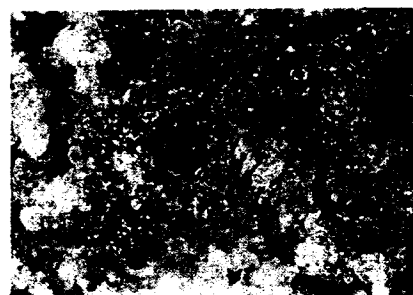
Table 2. Formulations Used to Prepare Hydrophillic Polyurethane

	PPG 1000			PTMG 1000			
	Non	EG	PEG200	Non	EG	PEG200	PEG300
polyol	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
TDI	36.5	73.1	73.1	36.6	80.1	80.1	80.1
hydrophile	0	12.4	40.0	0	12.4	40.0	60.0
catalyst	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
surfactant	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

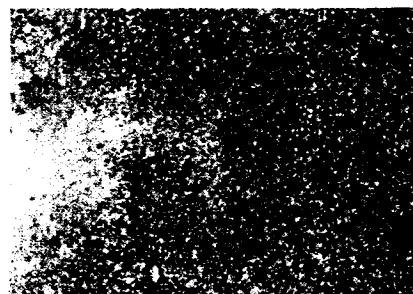
40에서, PTMG의 경우 친수성기의 함량이 60 part에서 흡수율이 유겔화율보다 높게 나타났다 (Table 2). 친수성기를 사용함으로써 물과 기름의 혼합물에서의 분산도 증가는 Figure 9의 광학현미경 사진을 통하여 확인할 수 있었다. 친수성기인 EG를 사용하



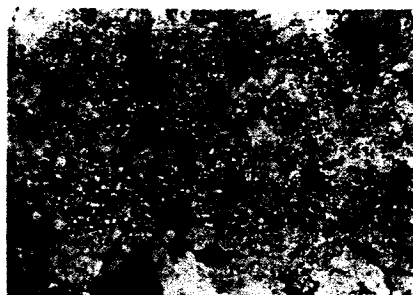
(a)



(b)

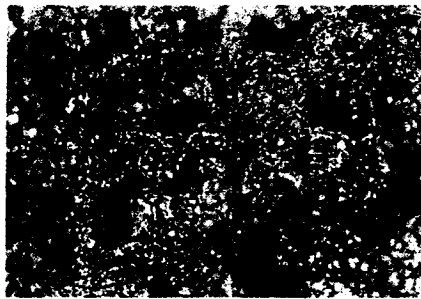


(c)

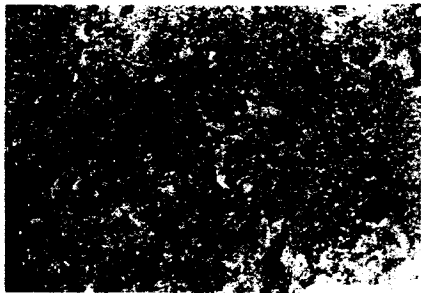


(d)

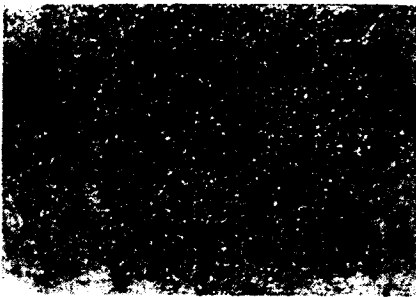
Figure 9. Optical micrographs of polyurethane gel containing various amount of PEG (continued).



(e)



(f)



(g)

Figure 9. Optical micrographs of polyurethane gel containing various amount of PEG ($\times 22.5$): (a) 0 part (PPG), (b) 12.4 part (PPG), (c) 40 part (PPG), (d) 0 part (PTMG), (e) 12.4 part (PTMG), (f) 40 part (PTMG), (g) 60 part (PTMG).

지 않은 경우 (Figure 9(a), (d))와 친수성기의 함량을 12.4 part를 사용한 경우 (Figure 9(b), (e))에는 분산이 잘 되지 않아 덩어리를 형성하였으며, 공극이 많음을 확인할 수 있었다. 또한 친수성기의 함량을 40 part 이상 사용한 경우 (Figure 9(d), (f), (g))에는 분산이 잘 되어 공극이 거의 없음을 확인할 수 있었다.

결론

본 연구에서는 친유성 polyol인 PPG, PTMG와 친수성 polyol인 PEG, isocyanate로서 TDI를 이용하여 prepolymer를 제조하였으며 친유성 polyol의 종류와 분자량에 따른 영향과 친수성 polyol의 함량에 따른 영향을 고찰한 결과 아래와 같은 결론에 도달할 수 있었다.

Polyol의 소수성과 연질 성분의 부분 결정성 (partial crystallinity)에 기인하여 PTMG의 경우 PPG보다 높은 유겔화율을 나타내었으며, polyol의 분자량이 감소할수록 prepolymer 점도의 감소에 기인하여 교반시 분산도 증가로 인하여 유겔화율은 증가하였다. 물/기름 혼합물에서의 분산력을 증가시키기 위하여 친수성기의 도입에 따른 계면활성 효과를 부여한 결과, 친수성기의 함량이 증가할수록 prepolymer의 점도는 증가하였다. 그리고 분산도의 증가에 기인하여 유겔화율도 또한 증가하였으며, 함수율도 마찬가지로 증가하였다. PTMG의 경우, 친수성 polyol의 상대적 함량이 40 part일 때 1310%의 높은 유겔화율을 나타내었다.

감사의 글: 본 논문은 한국과학재단 지정 환경기술·산업개발연구센터 (RRC-IETI)의 지원 (과제번호: 99-10-05-03-A-3)에 의해 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. H. Sim, "Ocean Pollution and Ecosystem", p. 183~219, Minum Publishers, 1991.
2. S. H. Nam, M. S. thesis, Hanyang Univ. (1990).
3. H. S. Park, M. S. thesis, Keimyung Univ. (1986).
4. "Survey Handbook for Oil Pollution", Overseas Marine & Cargo Inspection Co., 1996.
5. CASSIDY, Edward and Francis, WO 95/31402 (1995).
6. 森 勉, JP 特開平 7-268315 (1994).
7. "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol. 7, p. 514~516, Wiley Interscience, New Jersey, 1987.
8. Joseph C. Salamone, "Polymeric Materials Encyclopedia", vol. 4, p. 2742~2745, CRC, N.Y., London, Tokyo.

- 1996.
9. D. DeRossi, K. Kajiwara, Y. Osada, and A. Tamauchi, "Polymer Gels", p. 21~23, Plenum Press, New York, 1991.
10. Hans R. Kricheldorf, "Handbook of Polymer Synthesis", Part A, p. 708~711, Marcel Dekker, New York, 1992.
11. J. S. Yang, B. K. Kim, and T. S. Kang, *J. Research Inst. Ind. Technol.*, **54**, 101 (1998).
12. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", p. 29~32, Cara Hanser Verlag, Minich, Vienna and New York, 1994.