Polym. Korea, Vol. 47, No. 2, pp. 212-220 (2023)
https://doi.org/10.7317/pk.2023.47.2.212

ISSN 0379-153X(Print)
ISSN 2234-8077(Online)

티올-엔 반응을 통한 유제놀 기반 바이오 폴리올을 이용한 투명한 폴리우레탄 필름의 제조

오현경 · 김도현* · 차상호† · 김상범†

경기대학교 화학공학과, *한국건설기술연구원 화재안전연구소

(2022년 11월 23일 접수, 2023년 1월 10일 수정, 2023년 1월 11일 채택)

Facile Preparation and Characterization of Transparent Polyurethane Using Eugenol-Based Bio-Polyol *via* Thiol-ene Reaction

Hyeon-Gyeong Oh, Do-Hyun Kim*, Sang-Ho Cha†, and Sang-Bum Kim†

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Iui-dong, Yeongtong-gu, Suwon-si, Gyeonggi-do 16227, Korea
**Department of fire Safety Research, Korea Institute of Civil Engineering and Building Technology, Hwaesong-si, Gyeonggi-do 18544, Korea*

(Received November 23, 2022; Revised January 10, 2023; Accepted January 11, 2023)

초록: 최근 전자기기 분야의 비약적인 발전으로 인해 뛰어난 물성을 갖는 소재 시장은 점차 확장되고 있다. 폴리우레탄 소재는 높은 기계적 강도, 내마모성, 내화학성과 같은 특성으로 인해 전자기기의 보호 필름의 용도로 활용되기 적합하며 이에 대한 활용도를 높이기 위해 필름의 투명도 향상은 필수적이다. 본 연구에서는 폴리우레탄 소재의 투명도 향상을 위해 화학적 구조가 다른 바이오 폴리올 2종과 프리폴리머 2종을 합성 후 폴리우레탄 필름으로 제작하였다. 또한 바이오 폴리올과 폴리우레탄 필름의 화학적 특성을 확인 후 열적 · 기계적 · 광학적 특성을 분석하였다. 제조된 폴리우레탄 필름은 열적으로 안정한 특성을 가짐과 동시에 바이오 폴리올과 이소시아네이트 구성에 따라 약 87%에 이르는 광 투과도를 가지는 것을 확인하였다.

Abstract: Recently, the material market was increasingly extended with the dramatic development of electronic equipment such as wearable electronic devices with increasing demand. Polyurethane (PU), which is in general use in many fields, have outstanding mechanical property, wear resistance, and chemical resistance, therefore, it can be utilized as protective film material for electronics when the transparency of PU is highly increased. In this study, two types of bio-polyols and two types of prepolymers are synthesized to improve transparency of PU, and then, they were used to prepare PU films in order to confirm the effect of different chemical structures in PU films. Nuclear magnetic resonance and Fourier transform infrared confirmed the chemical properties of bio-polyol and bio-PU, and thermal, mechanical, and optical properties were analyzed by using thermogravimetric analysis, differential scanning calorimeter, universal testing machine, and ultraviolet-visible spectrophotometer. The bio-PU films show thermally stable properties and high transmittance about 87%.

Keywords: eugenol, thiol-ene reaction, biopolyol, transparent polyurethane film, chemical structure.

서 론

최근에 유연성 및 다기능의 스마트 웨어러블 디바이스와 같은 전자 기기의 급속한 발전은 그에 상응하는 높은 기계적 물성, 투명도의 물성을 요구하며, 이러한 특성을 갖는 다기능 필름 소재 개발에 대한 연구는 활발히 이루어지고 있다.[1-6] 다양한 다기능 필름 소재 중, 폴리우레탄(polyurethane, PU)은 산업에서 일반적으로 사용되는 고분자 물질이다.

PU은 수산기를 포함한 폴리올과 이소시아네이트 사이의 우레탄 반응을 통해 화학 구조 내 반복적인 우레탄 결합을 포함하는 합성고분자로, 뛰어난 기계적 강도, 내열성, 내마모성, 내용제성, 내약품성이 우수하다.[7] 이와 같은 우수한 특성으로 인해 PU은 도료, 방수재, 접착제, 단열재, 전자 기기용 보호 필름과 같이 다양한 용도에 광범위하게 활용되고 있으며, 그 수요는 꾸준히 증가하고 있다.[8,9] 그 중 폴리우레탄이 전자 기기의 표면 보호용 코팅 소재, 투명 필름으로 활용되기 위해

†To whom correspondence should be addressed.
sanghocha@kgu.ac.kr, ORCID 0000-0001-6066-3859
ksb@kgu.ac.kr, ORCID 0000-0001-6201-4078
©2023 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

선 투명도 향상이 필수적으로 요구되고 있다.[10-12]

PU의 주 원료인 폴리올과 이소시아네이트는 석유를 기반으로 제조되며, 환경문제에 대한 사회적 관심의 고조와 더불어 제조 과정 중 이산화탄소와 같은 온실가스의 발생, 석유 자원의 고갈 및 공급 단가의 유동성에 의해 석유계 기반 폴리올의[13] 대체 자원으로 바이오 물질 기반 폴리올에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.[14-17] 바이오 폴리올은 주로 epoxidized carbon-carbon double bonds의 ring-opening 반응,[18] hydroformylation,[19] partial transesterification과[20] ozonolysis 등을 통해 제조되고 있다.[21] 그러나 위의 방법으로 제조된 바이오 폴리올은 낮은 반응성과 폴리올로의 낮은 전환율, 그리고 값비싼 용매와 촉매의 사용으로 인해 환경을 저해한다는 문제점을 가지고 있다. 이에 반해 티올-엔 클릭 반응(thiol-ene click reaction)은 용매와 촉매 없이 온화한 반응 조건으로 반응 시 높은 반응성을 가지며, 높은 수율의 결과물을 얻을 수 있다는 장점이 있다.[22-24]

바이오 물질 중 하나인 유제놀(eugenol)은 클로브 오일, 계피, 월계수 잎으로부터 추출되는 물질로, 상대적으로 낮은 단가를 가지기에 경제적이며 유제놀의 메톡시기, 수산기, 알릴기의 작용기를 가지고 있기 때문에 추가적인 반응기의 도입이 용이한 장점을 가지고 있다.[25-27] 또한 유제놀은 널리 알려져 있는 콩유, 목화씨유, 아마씨유와 같은 기존의 바이오 기반 물질과는 달리 높은 항균성을 부여한다고 알려져 있다.[28,29] 따라서 이러한 유제놀 기반의 바이오 폴리올에 대한 다양한 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 PU의 화학적 구조 차이에 따른 투명도 특성을 중점적으로 비교 및 분석하기 위해 PU의 화학 구조 내 aromatic structure와 aliphatic structure를 포함하도록 바이오 폴리올의 화학 구조를 설정하였고, 추가적으로 이소시아네이트에 따른 영향을 알아보기 위해 aliphatic isocyanate로 isophorone diisocyanate(IPDI)와 aromatic isocyanate인 toluene diisocyanate (TDI)를 선정하여 PU 제작에 사용되는 프리폴리머를 합성하였다. 티올-엔 반응을 통해 바이오 폴리올 합성 시 추가적인 반응 용매와 촉매를 사용하지 않는 유제놀 기반의 새로운 바이오 폴리올 2종(aromatic-eugenol based polyol(AM-EBP), aliphatic-eugenol based polyol(AP-EBP))을 합성하였으며, 이를 기반으로 aromatic-eugenol based polyurethane series(AM-EBPU series)와 aromatic-eugenol based polyurethane series(AP-EBPU series)로 구성된 바이오 PU 필름을 제작하였다. PU 주사슬의 유동성를 증가시키기 위해 사슬 연장제로 1,4-butanediol을 사용하였다. 이를 바탕으로 본 연구에서는 화학적 구조 차이에 따른 AM-EBPU series와 AP-EBPU series의 화학적 구조, 열적, 기계적 및 광학적 특성을 비교 및 고찰하였다.

실 험

재료. 본 실험에서 사용한 4,4'-thiobisbenzenethiol은 이앤에프테크놀로지사에서 원료를 제공받아 사용하였으며, 유제놀 기반 바이오 폴리올 합성 시 사용되는 eugenol, 3,6-dioxa-1,8-octanedithiol은 Seginci사에서 구입하였다. 프리폴리머 제조 시 사용되는 polytetrahydrofuran 1000(PTHF 1000, M_n=1000), toluene diisocyanate(TDI), isophorone diisocyanate(IPDI), 필름 제조 시 사용되는 1,4-butanediol(BDO), 촉매 dibutyltin dilaurate (DBTDL)은 Sigma-Aldrich사에서 구매하였으며, 용매로 사용한 tetrahydrofuran(THF), n-hexane은 대정화금(주)에서 구매하였다. 모든 원료는 별도의 처리없이 사용하였다.

방향족 구조의 유제놀 기반 폴리올 합성(Aromatic Eugenol-based Polyol, AM-EBP). 방향족 구조의 유제놀 기반 폴리올 AM-EBP를 합성하기 위해 eugenol(20 g, 0.12 mol), 4,4'-thiobisbenzenethiol(15.02 g, 0.06 mol)을 둥근 바닥 플라스크에 투입한 후 100 ℃에서 24시간 동안 교반하였다. 미반응 물질을 제거하기 위해 용매THF와 n-Hexane을 사용하여 5차례의 정제를 진행하였고, 회전식 증발 농축기를 사용하여 잔여 용매를 제거하였다. 이를 통해 옅은 선홍 빛을 띠며 높은 점성을 갖는 액상 제형의 AM-EBP를 얻었다(수율: 57%).

지방족 구조의 유제놀 기반 폴리올 합성(Aliphatic Eugenol-based Polyol, AP-EBP). 지방족 구조의 유제놀 기반 폴리올 AP-EBP의 합성은 다음과 같이 진행되었다. 둥근 바닥 플라스크에 eugenol(20 g, 0.12 mol), 3,6-dioxa-1,8-octanedithiol (10.92 g, 0.06 mol)을 투입하고 90 ℃에서 24시간 동안 교반하였다. 반응 완료 후, THF와 n-Hexane을 사용하여 5차례의 정제한 후 잔여 용매를 제거하였다. 이를 통해 옅은 노란색을 띠는 액상 제형의 AP-EBP를 제조하였다(수율: 65%).

프리폴리머 합성. 바이오 PU 필름에 사용되는 프리폴리머 제조를 위해 둥근 바닥 플라스크에 PTHF 1000(8 g), 이소시아네이트(TDI 2.7 g 또는 IPDI 3.5 g), THF 10 mL를 투입하여 90 ℃에서 1시간 동안 교반 후 사용하였다.[30]

프리폴리머에 사용되는 이소시아네이트는 TDI 또는 IPDI로 선정하여 사용하였으며, 사용된 이소시아네이트의 종류에 따라 Figure 1(b)의 prepolymer(TDI)와 prepolymer(IPDI)의 화학적 구조를 가진다.

바이오 PU 필름의 제조. 바이오 PU은 합성된 바이오 폴리올과 프리폴리머의 우레탄 반응을 통해 제조되었다. 바이오 PU 필름 제조에 사용된 BDO와 합성된 바이오 폴리올의 molar ratio는 Table 1에 명시되었으며, 제조된 바이오 PU의 화학적 구조는 Figure 1(c)에 표현되었다. 제조된 모든 필름의 수산기와 이소시아네이트 비율은 합성된 바이오 폴리올의 수산기 값을 기반으로 NCO/OH = 1.4의 고정 값으로 설정되었다.

합성된 바이오 폴리올, BDO, DBTDL과 THF 5mL을 둥근 바닥 플라스크에 칭량하여 10분동안 교반 후, 앞서 제조된 프리폴리머 용액을 투입하여 10분간 교반하였다. 이 후, 110 mm × 110 mm × 3 mm 테프론 몰드 위에 교반액을 캐스팅

Table 1. Compositions of Synthesized Bio-polyurethane Consisting of AM-EBPU Series and AP-EBPU Series

	Composition (Molar ratio)					
	Polyol			Prepolymer		
	AM-EBP	AP-EBP	BDO	IPDI	TDI	PTHF 1000
AM-EBPU (IPDI)	1	-	1	4	-	2
AM-EBPU (TDI)				-	4	
AP-EBPU (IPDI)	-	1		4	-	
AP-EBPU (TDI)				-	4	

하였다. 캐스팅 후 24시간 동안 상온에서 건조하였다. 제조된 PU은 aromatic-eugenol based polyurethane(AM-EBPU)과 aliphatic-eugenol based polyurethane(AP-EBPU)라고 명명하였으며, 사용된 이소시아네이트의 종류를 추가적으로 표기하였다. 예를 들어, AM-EBPU series의 필름의 명칭은 TDI를 사용한 경우 AM-EBPU(TDI), 그리고 IPDI를 사용한 경우는 AM-EBPU(IPDI)이다.

바이오 폴리올 및 바이오 PU의 평가 및 분석. 유제놀 기반의 바이오 폴리올 AM-EBP, AP-EBP의 분자구조 분석을 위해 ^{1}H NMR(AVANCE III HD 400, Bruker, Germany)을 사용하였으며, 분석용매로 chloroform-d($CDCl_3$)를 사용하였다. 추가적인 바이오 폴리올 및 PU의 화학적 구조 분석을 위해 FTIR(ALPHA-P, Bruker, Germany)을 ATR 모드, 4000-500 cm^{-1} 범위에서 사용하여 분석하였다.[31]

바이오 PU 필름의 열적 특성 분석을 위해 열 중량분석기(TGA 4000, PerkinElmer, USA)를 사용하여 분석하였으며, 필름의 열분해 온도 분석은 25-800 ℃ 범위에서 10 ℃/min의 승온 속도로 측정되었다. 바이오 PU 필름의 유리전이온도(T_g) 특성을 분석하기 위해 시차주사열량기(DSC N-650, Scinco L&B, Korea)를 통해 40-200 ℃ 범위에서 10 ℃/min의 승온 속도로 분석되었다. 제작된 PU 필름의 기계적 물성의 측정은 만능시험기(QM100S, Qmesys, Korea)를 이용하여 상온 조건에서 50 mm/min의 cross-head 속도로 인장강도를 측정하였다. 모든 측정 필름의 크기는 57.5 mm × 9.5 mm(길이 × 폭)의 규격의 아령형으로 동일하게 제작되었다. 바이오 PU 필름의 투명도 특성의 분석을 위해 UV-Vis spectrophotometer (Optizen 2120UV, Mecasys Co., Ltd, Korea)를 사용하여 측정되었으며, wavelength는 200-900 nm 범위에서 10 nm 간격으로 측정되었다.

결과 및 토론

유제놀 기반의 바이오 폴리올 제조 및 분석. 본 연구에서는 화학적 구조에 따른 화학적, 열적, 기계적 특성 및 투명도의 물성을 비교 분석하기 위해 Figure 1과 같이 화학 구조를 설계 및 합성하였다. AM-EBP와 AP-EBP는 수산기(-OH)를 포

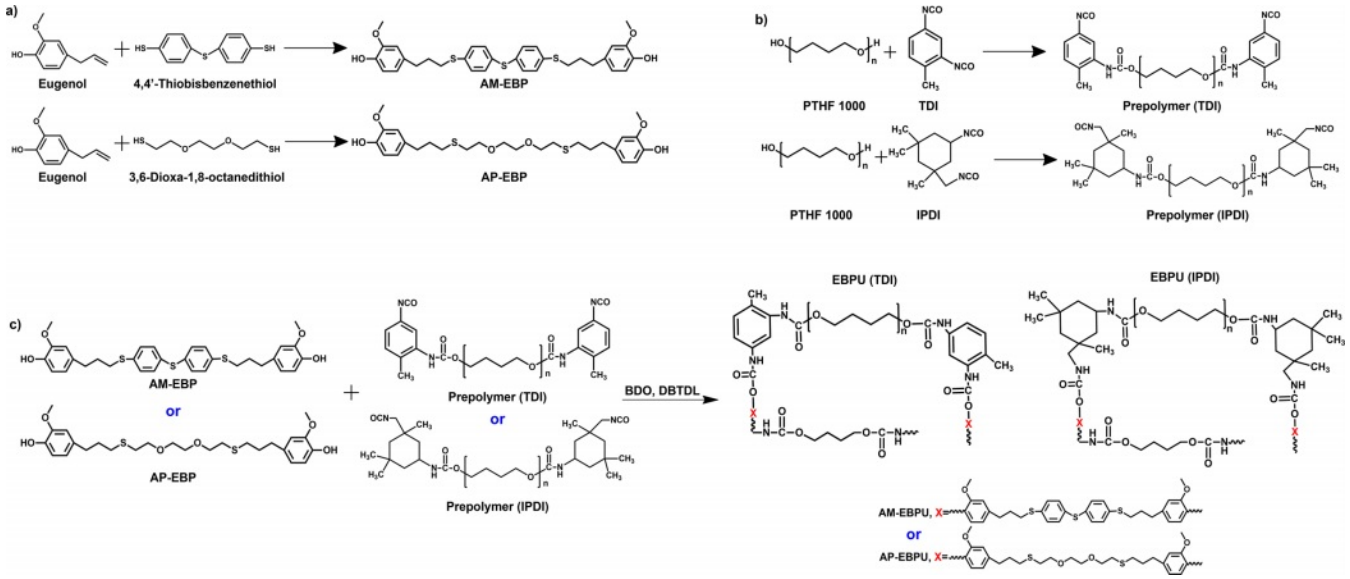

Figure 1. Synthesis of bio-polyols; scheme of (a) bio-polyols consisting of AM-EBP and AP-EBP; (b) prepolymer by using TDI or IPDI, preparation of bio-polyurethane based on bio-polyols; (C) AM-EBPU series and AP-EBPU series.

함하는 유제놀과 말단의 티올기(-SH)를 포함하는 4,4'-thiobisbenzenethiol과 3,6-dioxa-1,8-octanedithiol를 사용하여 수산기와 티올기 사이의 티올-엔 반응(thiol-ene reaction)을 통하여 합성되었다(Figure 1(a)). 합성된 바이오 폴리올의 말단 작용기를 우레탄 반응에 적용하기 위해서 양 말단에 수산기를 포함하도록 4,4'-thiobisbenzenethiol과 3,6-dioxa-1,8-octanedithiol 대비 과량의 유제놀을 사용하여 반응을 진행하였으며, 반응 완료 후 붉은 색의 AM-EBP와 노란 색의 AP-EBP를 얻었다. 합성된 바이오 폴리올의 분자 구조는 ^{1}H NMR과 FTIR을 통해 확인되었다. Figure 2(a) 유제놀의 ^{1}H NMR 분석 결과를 통해 벤젠 고리에 해당하는 피크가 6.5-6.9 ppm에서 관찰되며, 알릴기(-CH_2-CH=CH_2)에 해당하는 3.30, 5.05 ppm 및 5.95 ppm의 피크를 확인하였다. 또한 페놀기에 해당하는 피크는 5.5 ppm, 메톡시기(-O-CH_3)에 해당하는 특성 피크를 3.86 ppm에서 확인하였다. AM-EBP의 경우, 유제놀의 고유한 피크들이 확인되며, 티올-엔 반응에 참여하는 알릴기의 이중 결합(-CH=CH-)에 해당하는 5.05 및 5.95 ppm의 피크가 사라지고, 4,4'-thiobisbenzenethiol의 벤젠 고리에 해당하는 피크가 7.0-7.40 ppm범위에서 새롭게 나타나는 것을 확인하였다. 또한 유제놀의 작용기 중 알릴 기의 메틸렌 가교(-CH_2-)는 원래 3.30 ppm에 위치하지만, 반응 종결 후 인접한 이중결합이 새로운 aliphatic chain으로 대체됨에 따라 탄화수소의 electron density가 증가하여 up-field 쪽으로 chemical shift되어 2.68 ppm에서 확인되었다. 황 분자 인근의 탄화 수소(-CH_2-CH_2-SH-)에 해당하는 새로운 피크를 1.94과 2.88 ppm에서 관찰할 수 있다.

황 분자의 양 옆에 벤젠고리가 위치한 AM-EBP와는 다르게 선형의 탄화 수소 사슬을 갖는 AP-EBP의 경우, ^{1}H NMR에서 반응이 진행됨에 따라 AP-EBP와 유사하게 알릴기의 이중결합 피크의 사라짐 및 메틸렌 가교에 해당하는 피크의 chemical shift가 확인되며, 3,6-dioxa-1,8-octanedithiol에서 기인한 새로운 피크를 3.60-3.62 ppm, 2.54-2.70 ppm, 1.73 ppm에서 확인하였다.

FTIR을 통해 유제놀로부터의 AM-EBP 및 AP-EBP로의 합성에 따른 작용기의 변화에 대한 추가적인 정보를 확인하였다(Figure 2(b)). 유제놀의 FTIR 스펙트럼에서 페놀기에 해당하는 피크는 3100-3500 cm^{-1}에서 확인되며, 알릴기의 이중결합에서 수소 분자의 stretching에 의한 피크가 1640 cm^{-1}에서 확인되었다. 이외에도 1510, 1606 cm^{-1}에서 나타나는 피크는 유제놀의 페놀기를 구성하는 이중 결합의 stretching에 의한 피크로 확인된다. AM-EBP와 AP-EBP의 경우, 합성이 진행됨에 따라 유제놀의 알릴기에서 이중 결합을 나타내는 1640

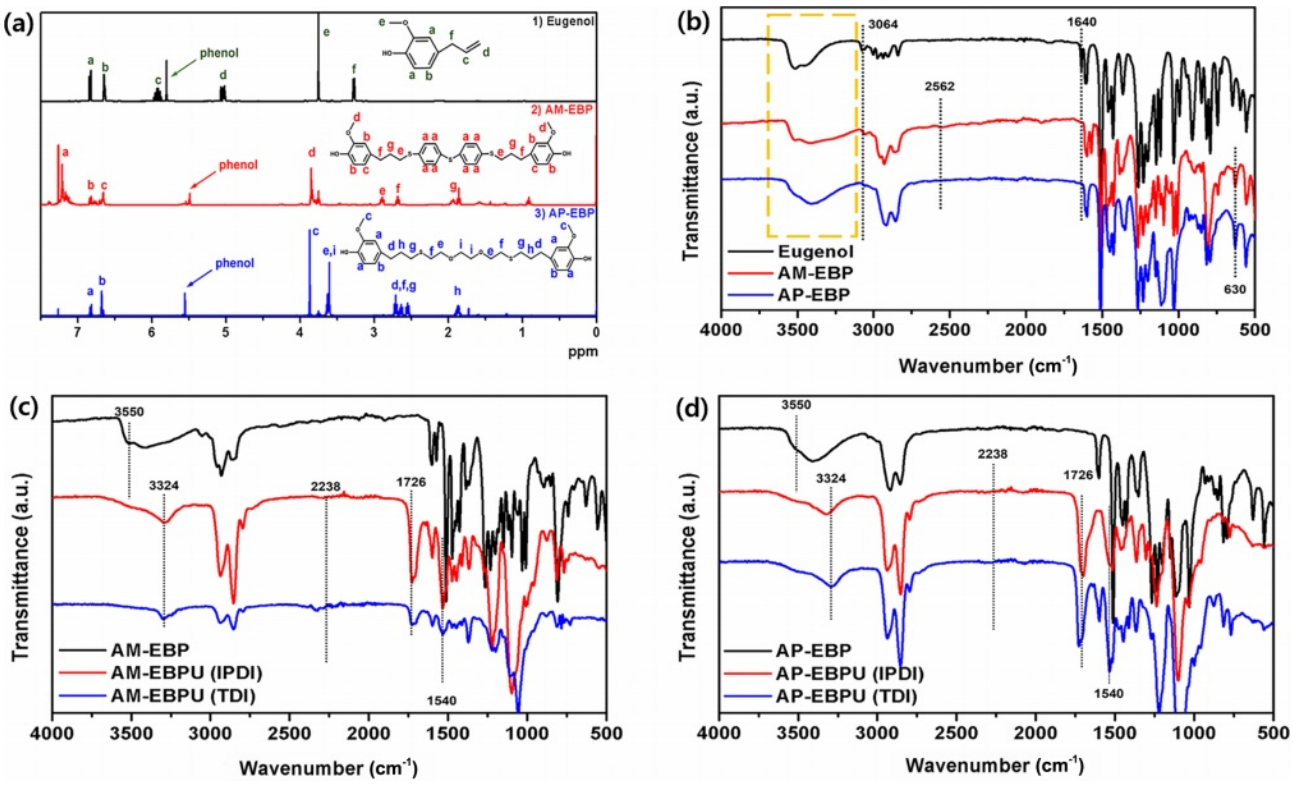

Figure 2. Chemical characterization of bio-polyol and bio-polyurethane: ^{1}H NMR spectra of (a) bio-polyols (AM-EBP and AP-EBP); FTIR spectra of (b) bio-polyols and bio-polyurethane; (c) AM-EBPU series; (d) AP-EBPU series.

cm^{-1}의 피크가 완전히 사라졌으며, 2562 cm^{-1}에서 4,4'-thiobisbenzenethiol과 3,6-dioxa-1,8-octanedithiol의 티올기 피크가 나타나지 않음을 확인하였다. 또한 티올-엔 반응을 통해 형성되는 C-S-C stretching 피크가 630 cm^{-1}에서 새롭게 나타남과 동시에 유제놀의 페놀기를 나타내는 피크가 전체적으로 더 낮은 wave number 영역으로 shift된 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 바이오 폴리올의 합성이 성공적으로 진행되었음을 알 수 있다.

유제놀 기반의 바이오 PU 제조 및 분석. PU 제작에 사용되는 프리폴리머 2종은 2종(TDI와 IPDI)의 이소시아네이트를 사용하여 합성되었다(Figure 1(b)). 모든 PU의 NCO/OH index는 1.4로 동일하게 설정되었다. PU 필름은 폴리올, 프리폴리머, 촉매를 혼합한 후 혼합된 용액을 Teflon mold에 solution casting하여 제작되었다. PU 필름 제작 시, 폴리올의 종류로 바이오 폴리올을 단독으로 사용하였을 때, free-standing 필름을 얻지 못하였다. 이를 보완하기 위해 선형 구조의 BDO를 사슬 연장제로 첨가하여 재현성 있는 free-standing film을 얻을 수 있었다.[32] 따라서 바이오 폴리올(AM-EBP 또는 AP-EBP)과 BDO의 당량비를 5:5로 설정하였으며, 2종의 바이오 폴리올과 2종의 프리폴리머의 우레탄 반응을 통해 4종의 PU 필름을 제작하였다(Figure 1(c)). 제조된 PU 필름의 화학적 구조는 FTIR 분석을 통해 확인하였다(Figure 2). AM-EBPU (IPDI)와 AM-EBPU(TDI)의 경우, 바이오 폴리올과 프리폴리머의 우레탄 반응을 통해 3550 cm^{-1}에 나타나는 페놀기 피크와 2238 cm^{-1}에 확인되는 프리폴리머의 이소시아네이트 N=C=O 결합의 stretching 피크가 완전히 사라진 것을 확인하였으며, 우레탄 반응을 통해 새롭게 형성된 3324 cm^{-1}의 N-H 결합에 의한 stretching 피크와 1540 cm^{-1}의 N-H bending stretching 피크 및 C=O 결합에 의한 stretching에 해당하는 1726 cm^{-1} 피크를 확인하였다(Figure 2(c)). Figure 2(d)의 FTIR을 통해 AP-EBPU (IPDI)와 AP-EBPU(TDI)도 위와 동일하게 PU 반응이 완전히 진행된 것을 확인하였다.

바이오 PU의 열적 특성. 제작된 바이오 PU 필름의 열적 안정성을 평가하기 위해 열 중량 분석기(TGA)와 시차 주사 열량 분석기(DSC)를 활용하였다. 상온부터 800 ℃의 온도 범위에서 열 중량 분석(TGA)을 진행하였으며,[33] 본 분석을 하기에 앞서 잔여 용매 및 수분의 영향을 제거하기 위해, 상온에서 100 ℃까지 40 ℃/min의 속도로 승온 후 10분간 열처리를 한 후 분석을 진행하였다. 유제놀은 대표적인 휘발성 물질로, 60-250 ℃에서 분해되는 거동을 갖으며, 낮은 열안정성을 가진다. Figure 3(a)의 TGA 분석에서 나타난 바와 같이 AM-EBP와 AP-EBP는 티올-엔 반응을 통해 양 말단이 유제놀로 구성된 안정적인 대칭의 화학적 구조를 갖게 됨으로써 유제놀에 비해 상대적으로 높은 열적 안정성을 가지는 것이 확인되었다. 이는 대칭적인 벤젠구조에 의해 단일의 benzene ring에 비해 더 높은 bond dissociation energy가 필요하기 때문에[34,35] 열적 안정성이 증가한 것으로 설명될 수 있다. 바이오 PU AM-EBPU series와 AP-EBPU series는 공통적으로 2단계 열적 분해 거동을 갖고 있으며, 1단계 분해 단계는 250-350 ℃에서 PU을 구성하는 우레탄 결합의 분해에 의해 일어나며, 2단계 분해 단계는 350-430 ℃에서 황 원자 또는 산소 원자를 포함한 back-bone chain의 분해가 이루어진다.[36] AM-EBPU series와 AP-EBPU series의 TGA그래프 거동의 미세한 차이가 관찰되는 것은 사용된 바이오 폴리올의 화학 구조에 따른 차이로 판단되며, 유사한 분해 거동을 가지는 것으로 확인된다. 바이오 PU의 $T_{50\%}$는 393.18, 394.31, 394.73, 396.23 ℃ 순으로 AP-EBPU(IPDI), AM-EBPU(IPDI), AP-EBPU(TDI), AM-EBPU(TDI) 순이다. AM-EBPU series는 AP-EBPU series에 비해 상대적으로 $T_{50\%}$ 값이 높으며, prepolymer(TDI)를 사용한 필름이 prepolymer(IPDI)를 사용한 필름보다 높은 $T_{50\%}$ 값을 갖는 경향성이 확인되었다. 이는 PU 내 aromatic structure를 포함하는 경우 hard segment의 비율은 증가하는 반면, soft

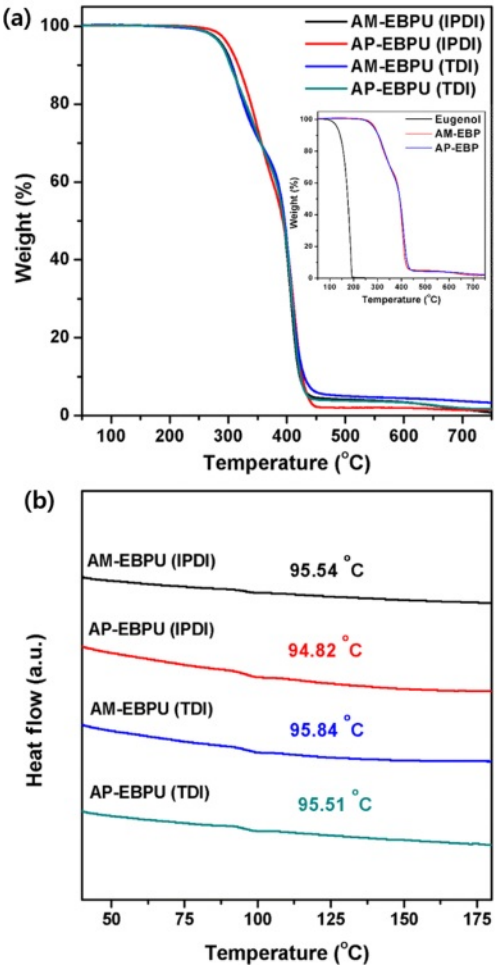

Figure 3. Thermal properties of bio-polyurethane: (a) TGA curves; (b) DSC curves.

segment는 감소하기에 이에 따른 segment의 비율 차이에 따른 것으로 설명될 수 있다. 또한 AM-EBP와 prepolymer(TDI)가 사용된 AM-EBPU(TDI)의 $T_{50\%}$ 온도 값이 가장 높으며, char의 양은 3.25 wt%로 상대적으로 다른 PU 필름에 비해 더 많은 양의 char를 생성하는 것으로 확인된다. 이는 AM-EBP의 benzene 구조와 높은 열적 안정성을 갖는 방향족 고리 화합물인 TDI의 화학구조를 포함한 AM-EBPU(TDI)의 화학구조에 따른 것으로 다른 PU 필름에 비해 상대적으로 높은 열적 안정성을 갖는 것으로 판단된다.[37]

추가적인 열적 거동의 정보를 분석하기 위해, 시차주사열량분석을 진행하였다. 시차주사열량분석의 분석 온도는 앞서 진행한 TGA 분석을 통해 도출된 첫 분해 온도인 200 ℃를 기준으로, 40-200 ℃로 설정되었다. 해당 온도 범위까지 10 ℃/min의 속도로 승온 후 다시 상온으로 냉각시키는 과정을 총 두 차례 반복하였다. 첫번째 과정은 바이오 PU의 thermal history를 제거하기 위해 진행되었고, 본 연구에서는 두번째 과정에서 도출된 데이터를 기반으로 분석하였다. 측정된 T_g는 Figure 3(b)와 같다. 즉, 바이오 PU의 T_g는 AP-EBPU (IPDI) < AP-EBPU (TDI) < AM-EBPU(IPDI) < AM-EBPU (TDI) 순으로 각각, 94.82, 95.51, 95.54, 95.84 ℃이다. 이는 PU 제작 시 사용되는 폴리올의 화학구조와 프리폴리머의 이소시아네이트 종류에 따라 차이를 보인다. Aliphatic chain을 가진 AP-EBPU series에 비해 aromatic chain을 갖는 AM-EBPU series의 경우, 상대적으로 증가한 T_g를 갖는 것으로 확인되며, 지방족 이소시아네이트인 IPDI를 사용한 AP-EBPU(IPDI)와 AM-EBPU(IPDI)보다 방향족 이소시아네이트인 TDI를 사용한 AP-EBPU(TDI)와 AM-EBPU(TDI)의 T_g 값이 더 높은 경향성이 확인된다. 이는 aromatic structure를 포함함에 따라 PU 구조 내 soft segment와 hard segment의 차이에 따른 것으로 판단된다.[38] 또한 일반적으로 방향족 이소시아네트를 사용한 PU의 T_g는 지방족 이소시아네이트를 사용한 PU 보다 더 높은 T_g를 가지며, 인장강도 역시 높은 값을 갖는 것으로 알려져 있다.[39] 따라서 aromatic structure를 포함한 PU 필름의 T_g 값이 aliphatic structure를 포함한 필름에 비해 상대적으로 더 높은 값을 가지는 것으로 판단할 수 있다.

바이오 PU의 기계적 특성. 제작된 바이오 PU 필름의 고유한 기계적 강도를 분석하기 위해 UTM 분석을 진행하였다.[40] 측정된 기계적 물성 값의 오차를 줄이기 위해 해당 샘플의 기계적 물성 측정은 3회 진행하였고, 측정된 데이터의 평균값을 사용하였다. 두 종류의 이소시아네이트 중 TDI를 사용한 AM-EBPU(TDI)와 AP-EBPU(TDI)의 경우, 인장강도 측정에 적합한 형태로 제작되었으나, 이소시아네이트 IPDI를 사용한 AM-EBPU(IPDI)와 AP-EBPU(IPDI) 필름은 인장강도 측정에 적합하지 않았다. 따라서 기계적 강도 측정은 AM-EBPU(TDI)와 AP-EBPU(TDI)만을 한해 진행하였다. Figure 4에 나타낸 기계적 강도는 다음과 같다. AM-EBPU(TDI)는

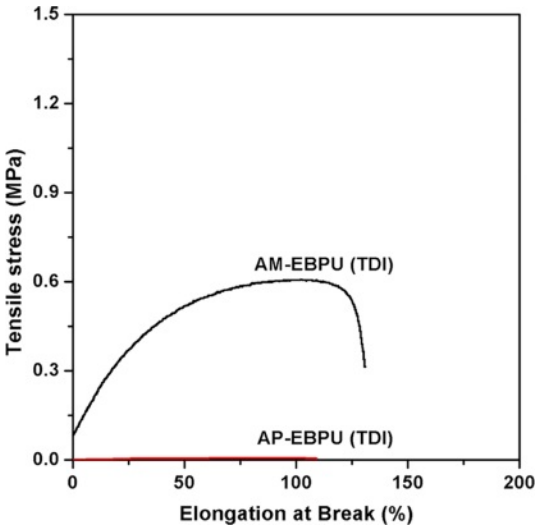

Figure 4. Mechanical properties of bio-PU: AM-EBPU (TDI); AP-EBPU (TDI).

인장강도 0.607 MPa, 연신율 130.81%의 값을 가지며, AP-EBPU(TDI)의 인장강도와 연신율은 0.007 MPa, 109.11%이다. AM-EBPU(TDI)는 AP-EBPU(TDI)에 비해 상대적으로 높은 기계적 강도를 갖는 것으로 확인되었다. AM-EBPU(TDI)에 사용된 AM-EBP의 benzene ring은 PU 필름 자체에 rigid한 특성을 부여하며, AM-EBP의 benzene ring과 TDI의 benzene ring 사이의 추가적인 π-π stacking에 의해 기계적 강도가 향상되었을 것으로 판단된다.[41] AP-EBPU (TDI)의 경우, 바이오 폴리올로 사용된 AP-EBP의 선형 구조는 PU 필름 자체에 soft 한 특성을 부여하며 AP-EBP의 선형 구조와 TDI의 benzene ring 간의 π-π stacking은 형성될 수 없기 때문에 AM-EBPU(TDI)에 비해 상대적으로 낮은 기계적 강도를 가지는 것으로 판단된다.

바이오 PU의 광학적 특성. 바이오 PU의 화학적 구조 차이에 따른 광 투과도 분석을 위해 UV-vis spectrophotometer 분석을 진행하였다. Figure 5(a)와 Figure 5(b)를 통해 86.34, 86.54, 65.89, 60.58%로 각각 AM-EBPU(IPDI), AP-EBPU (IPDI), AM-EBPU(TDI), AP-EBPU(TDI) 순으로 높은 광투과도를 가지는 것을 확인하였다. IPDI를 사용한 필름의 경우 바이오 폴리올의 종류에 따라 광투과도의 차이는 크게 없으며 87%에 이르는 높은 광투과도 값을 가진다. 반면 TDI를 사용한 PU 필름의 경우 AP-EBPU(TDI)에 비해 AM-EBPU(TDI)는 약 5% 더 높은 광 투과도 값을 가진다. 이는 AM-EBPU series의 화학 구조 내 aromatic structure에 의해 상대적으로 hard segment의 비율은 높고, soft segment의 비율은 낮기 때문에 이로 인한 segment 비율의 차이에 따라 발생한 광 투과도의 차이로 설명할 수 있다.[42] 또한 이소시아네이트의 종류에 따라 TDI를 사용한 PU 필름에 비해 IPDI를 쓴 PU 필름

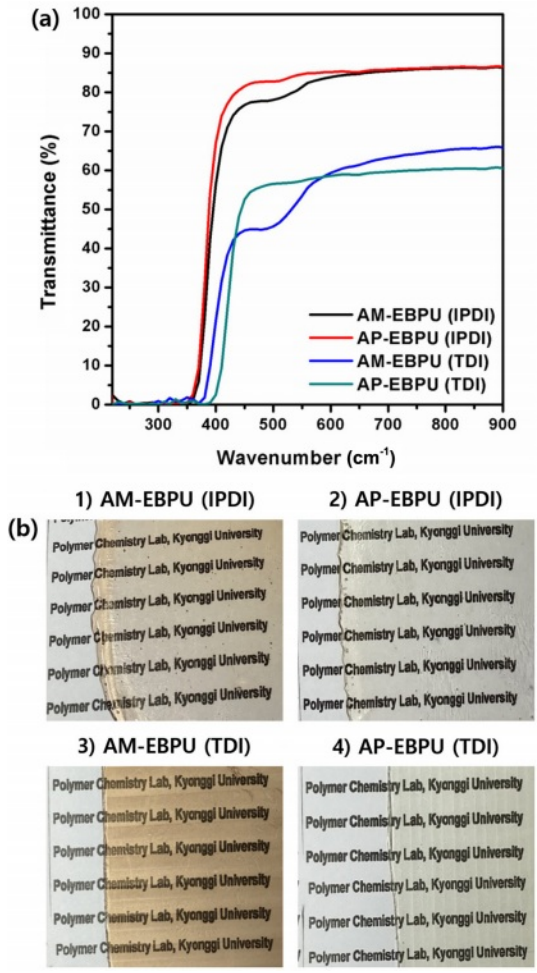

Figure 5. Transparency properties of bio-polyurethane: (a) UV-vis spectra; (b) optical images.

의 경우 광투과도가 25% 이상 크게 향상된 결과를 확인하였다. 황변성이 높은 방향족 이소시아네트인 TDI를 사용한 PU에 비해 대표적인 cycloaliphatic isocyanate인 IPDI를 사용한 PU은 IPDI의 asymmetrical structure에 의해 양호한 황변성의 특성을 갖기 때문에 이에 따른 높은 광 투과도를 가지는 것으로 판단된다.[43] 이러한 높은 광투과도를 가지는 바이오 PU 필름은 전자기기의 보호 필름과 같은 용도로 활용될 수 있다.

결 론

화학적 구조 차이에 따른 바이오 PU의 열적, 기계적 및 광학적 특성을 비교 분석하기 위해 화학 구조 내 방향족 구조와 지방족 구조를 포함하는 2종의 바이오 폴리올을 합성하였다. 이를 기반으로 방향족 이소시아네이트와 지방족 이소시아네이트를 이용한 프리폴리머와 바이오 폴리올의 우레탄 반응을 통해 바이오 PU 필름을 제작하였다. 바이오 폴리올 AM-EBP와 AP-EBP는 시작 물질인 유제놀의 낮은 열 분해 거동에 비해 안정적인 대칭 구조로 인해 향상된 열적 안정성을 가지는 것을 확인하였으며, 방향족 구조를 포함하는 AM-EBP의 경우 지방족 구조를 갖는 AP-EBP에 비해 향상된 T_g 값을 가지는 경향성을 확인하였다. 기계적 물성의 경우, 선형의 AP-EBP를 사용한 경우에 비해 AM-EBP를 사용한 경우 AM-EBP의 benzene 구조에 의한 rigid한 특성과 AM-EBP의 benzene ring과 이소시아네이트 TDI의 benzene ring 간의 π-π stacking 결합에 의해 상대적으로 향상된 기계적 강도를 가졌다. 광학적 특성 분석 부분에서는 지방족 이소시아네이트인 IPDI를 사용한 PU 필름의 경우 약 87%에 이르는 높은 광 투과도 값을 가졌다. 이러한 결과를 통해 화학구조 차이에 따른 다양한 물성을 갖는 PU 조합법을 제안할 수 있으며, 우수한 광투과도의 특성을 갖는 바이오 PU 필름은 전자기기의 보호용 필름과 같은 다양한 용도로 활용될 수 있다.

감사의 글: 본 연구는 과학기술정보통신부 한국 건설기술연구원 연구운영비지원(연구개발적립금)사업(과제번호 20220492-001, 친환경 생분해성 고분자 기반 난연성 접합체 개발)과 경기도의 경기도 지역협력연구센터 사업[GRRC경기2020-B03, 산업통계 및 데이터마이닝 연구]의 일환으로 수행되었습니다.

이해상충: 저자들은 이해상충이 없음을 선언합니다.

참 고 문 헌

1. Nam, H. J.; Choa, S.-H.; Park, S.-H. Development and Characteristics of Multipurpose Transparent Polyurethane Film, *J. Nanoscience Nanotechnol.* **2021**, 21, 5222-5228.
2. Ding, R.; Li, W.; Wang, X.; Gui, T.; Li, B.; Han, P.; Tian, H.; Liu, A.; Wang, X.; Liu, X.; Gao, X.; Wang, W.; Song, L. A Brief Review of Corrosion Protective Films and Coatings Based on Graphene and Graphene Oxide, *J. Alloys Compd.* **2018**, 764, 1039-1055.
3. Jeon, S. I.; Kim, H. J.; Lee, J. H.; Ahn, C.-H. Development of a Hypoxia-Sensitive Material Producing Fluorescence and Ultrasound Signals, Macromolecular Research **2022**, 30, 909-916.
4. Choi, D. H.; Son, H.-M.; Lyu, M.-Y. Adhesive Strength Between Metal Plated with Inorganic Particles and Polycarbonates, *Macromol. Res.* **2022**, 30, 880-890.
5. Kim, J. G.; Shin, H. G. Functional Acrylate Polymer Synthesis: Postpolymerization Modification Approach, *Macromol. Res.* **2022**, 30, 757-765.
6. Lee, H.-G.; Kim, S.-Y.; Choi, E. J. Bending Behaviors in Photoresponsive Liquid Crystalline Polymer Films Derived from a Hockey Stick-Shaped Reactive Mesogen, *Macromol. Res.* **2022**, 30, 799-810.
7. Jang, R.; Lee, Y.; Song, K. H.; Kim, W. N. Effects of Nucleating Agent on the Thermal Conductivity and Creep Strain Behavior of

Rigid Polyurethane Foams Blown by an Environment-Friendly Foaming Agent, *Macromol. Res.* **2021**, 29, 15-23.
8. Chattopadhyay, D. K.; Raju, K. V. S. N. Structural Engineering of Polyurethane Coatings for High Performance Applications, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, 352-418.
9. Omrani, I.; Farhadian, A.; Babanejad, N.; Shendi, H. K.; Ahmadi, A.; Nabid, M. R. Synthesis of Novel High Primary Hydroxyl Functionality Polyol from Sunflower Oil Using Thiol-yne Reaction and Their Application in Polyurethane Coating, *Europ. Polym. J.* **2016**, 82, 220-231.
10. Zhang, H.; An, L.; Wang, X.; Niu, C.; Hou, X. A Colorless, Transparent and Mechanically Robust Polyurethane Elastomer: Synthesis, Chemical Resistance and Adhesive Properties, *New J. Chem.* **2022**, 46, 4762-4771.
11. Lai, Y.; Kuang, X.; Zhu, P.; Huang, M.; Dong, X.; Wang, D. Colorless, Transparent, Robust, and Fast Scratch-Self-Healing Elastomers via a Phase-Locked Dynamic Bonds Design, *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1802556.
12. Xie, W.; Pakdel, E.; Liu, D.; Sun, L.; Wang, X. Waste-Hair-Derived Natural Melanin/TiO_2 Hybrids as Highly Efficient and Stable UV-Shielding Fillers for Polyurethane Films, ACS Sustainable *Chem. Eng.* **2020**, 8, 1343-1352.
13. Kong, X.; Liu, G.; Curtis, J. M. Novel Polyurethane Produced from Canola Oil Based Poly(ether ester) Polyols: Synthesis, Characterization and Properties, *Europ. Polym. J.* **2012**, 48, 2097-2106.
14. Pfister, D. P.; Xia, Y.; Larock, R. C. Recent Advances in Vegetable Oil-Based Polyurethanes, *ChemSusChem* **2011**, 4, 703-717.
15. Ionescu, M. Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes, iSmithers Rapra Publishing: Shrewsbury, 2005.
16. Hia, I. L.; Vahedi, V.; Pasbakhsh, P. Self-healing Polymer Composites: Prospects, Challenges, and Applications, *Polym. Rev.* **2016**, 56, 225-261.
17. Ramanujam, S.; Zequine, C.; Bhoyate, S.; Neria, B.; Kahol, P. K.; Gupta, R. K. Novel Biobased Polyol Using Corn Oil for Highly Flame-retardant Polyurethane Foams, C **2019**, 5, 13.
18. Marcovich, N.; Kurańska, M.; Prociak, A.; Malewska, E.; Kulpa, K. Open Cell Semi-rigid Polyurethane Foams Synthesized Using Palm Oil-based Bio-polyol, *Industrial Crops and Products* **2017**, 102, 88-96.
19. Vanbésien, T.; Monflier, E.; Hapiot, F. Rhodium-catalyzed One Pot Synthesis of Hydroxymethylated Triglycerides, *Green Chem.* **2016**, 18, 6687-6694.
20. Fridrihsone, A.; Stirna, U.; Lazdiņa, B.; Misāne, M.; Vilsone, D. Characterization of Polyurethane Networks Structure and Properties Based on Rapeseed Oil Derived Polyol, *Europ. Polym. J.* **2013**, 49, 1204-1214.
21. Kong, X.; Narine, S. S. Physical Properties of Polyurethane Plastic Sheets Produced from Polyols from Canola Oil, *Biomacromolecules* **2007**, 8, 2203-2209.
22. Ionescu, M.; Radojčić, D.; Wan, X.; Petrović, Z. S.; Upshaw, T. A. Functionalized Vegetable Oils as Precursors for Polymers by Thiol-ene Reaction, *Europ. Polym. J.* **2015**, 67, 439-448.
23. Bhoyate, S.; Ionescu, M.; Kahol, P. K.; Gupta, R. K. Castor-oil Derived Nonhalogenated Reactive Flame-retardant-based Polyurethane Foams with Significant Reduced Heat Release Rate, *J. Appl. Polym. Sci.* **2019**, 136, 47276.
24. Hu, Y.; Tian, Y.; Cheng, J.; Zhang, J. Synthesis of Eugenol-based Polyols *via* Thiol–ene Click Reaction and High-performance Thermosetting Polyurethane Therefrom, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, 8, 4158-4166.
25. Yoshimura, T.; Shimasaki, T.; Teramoto, N.; Shibata, M. Bio-based Polymer Networks by Thiol–ene Photopolymerizations of Allyl-etherified Eugenol Derivatives, *Europ. Polym. J.* **2015**, 67, 397-408.
26. Topal, F.; Gulcin, I.; Dastan, A.; Guney, M. Novel Eugenol Derivatives: Potent Acetylcholinesterase and Carbonic Anhydrase Inhibitors, *Int. J. Biological Macromol.* **2017**, 94, 845-851.
27. Modjinou, T.; Versace, D.-L.; Abbad-Andallousi, S.; Bousserrhine, N.; Dubot, P.; Langlois, V.; Renard, E. Antibacterial and Antioxidant Bio-based Networks Derived from Eugenol Using Photo-activated Thiol-ene Reaction, *React. Funct. Polym.* **2016**, 101, 47-53.
28. Jeyakumar, G. E.; Lawrence, R. Mechanisms of Bactericidal Action of Eugenol Against Escherichia Coli, *J. Herb. Med.* **2021**, 26, 100406.
29. Mak, K.-K.; Kamal, M.; Ayuba, S.; Sakirolla, R.; Kang, Y.-B.; Mohandas, K.; Balijepalli, M.; Ahmad, S.; Pichika, M. A Comprehensive Review on Eugenol's Antimicrobial Properties and Industry Applications: A Transformation from Ethnomedicine to Industry, *Pharmacogn. Rev.* **2019**, 13, 1-9.
30. Athirathinam, K.; Nandakumar, S.; Kandasamy, R. Biopolymers and Osmolytes — A Focus Towards the Prospects of Stability and Adjuvanticity of Vaccines, *Macromol. Res.* **2022**, 30, 599-608.
31. Yu, C.; Song, Y. S. Modification of Graphene Aerogel Embedded Form-Stable Phase Change Materials for High Energy Harvesting Efficiency, *Macromol. Res.* **2022**, 30, 198-204.
32. Ryu, Y.-H.; Choi, K.; Oh, D.-H.; Choi, S.-W. Ionic Cross-Linkable Alendronate-Conjugated Biodegradable Polyurethane Films for Potential Guided Bone Regeneration, *Macromol. Res.* **2022**, 30, 99-106.
33. Yang, H.-S.; Cho, S.; Eom, Y.; Park, S.-A.; Hwang, S.Y.; Jeon, H.; Oh, D. X.; Park, J. Preparation of Self-Healable and Spinnable Hydrogel by Dynamic Boronate Ester Bond from Hyperbranched Polyglycerol and Boronic Acid-Containing Polymer, *Macromol. Res.* **2021**, 29, 140-148.
34. Qi, Y.; Weng, Z.; Kou, Y.; Song, L.; Li, J.; Wang, J.; Zhang, S.; Liu, C.; Jian, X. Synthesize and Introduce Bio-based Aromatic s-triazine in Epoxy Resin: Enabling Extremely High Thermal Stability, Mechanical Properties, and Flame Retardancy to Achieve High-performance Sustainable Polymers, *Chem. Eng. J.* **2021**, 406, 126881.
35. Hergenrother, P. M. The use, Design, Synthesis, and Properties of High Performance/high Temperature Polymers: An Overview, *High Perform. Polym.* **2003**, 15, 3-45.
36. Prakash, D.; Jaisankar, S. N. Thermoplastic Poly(urethane-thiourethane)

Triblock Copolymers with SWCNTs Composite, *Diam. Relat. Mater.* **2019**, 93, 34-41.
37. Oh, T.-U.; Lee, W.-J.; Cha, S.-H. Preparation and Characterization of Polyurethane Using Cardanol-Based Bio-Polyol Obtained from One-Pot Synthetic Method, *Polym. Korea.* **2022**, 46, 13-21.
38. Li, Y.; Ren, Z.; Zhao, M.; Yang, H.; Chu, B. Multiphase Structure of Segmented Polyurethanes: Effects of Hard-segment Flexibility, *Macromolecules* **1993**, 26, 612-622.
39. Lan, P. N.; Corneillie, S.; Schacht, E.; Davies, M.; Shard, A. Synthesis and Characterization of Segmented Polyurethanes Based on Amphiphilic Polyether Diols, *Biomaterials* **1996**, 17, 2273-2280.
40. Low, Z. J.; Wong, J. C.; Ngoi, K. H.; Chia, C. H.; Kim, H.-J.; Kim, H.-C.; Ree, M. Hardness and Abrasion Resistance Characteristics of Poly(ethylene terephthalate) Films without and with Hard and Adhesive Coatings, *Macromol. Res.* **2021**, 29, 230-243.
41. Grimme, S. Do Special Noncovalent π–π Stacking Interactions Really Exist?, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3430-3434.
42. Sun, Z.; Fan, H.; Chen, Y.; Huang, J. Synthesis of Self-matting Waterborne Polyurethane Coatings with Excellent Transmittance, *Polym. Inter.* **2018**, 67, 78-84.
43. Chang-Moo, P.; Seung-Ok, C.; Noh-Hee, J. Synthesis and Adhesion Properties of Aliphatic Polyurethane Adhesive, *J. Korean Oil Chemists' Soc*., **2010**, 27, 461-469.

출판자 공지사항: 한국고분자학회는 게재된 논문 및 기관 소속의 관할권 주장과 관련하여 중립을 유지합니다.