폴리에스터 폴리올과 폴리우레탄의 합성과 구조분석에 대한 연구

진경호 · 조을룡*

한국기술교육대학교 응용화학공학과

접수일(2014년 2월 5일), 수정일(2014년 2월 17일), 게재확정일(2014년 2월 20일)

A Study on Structure Analysis and Synthesis of Polyester Polyol & Polyurethane

Kyung Ho Jin and Ur Ryong Cho*

School of Energy · Materials · Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, 1600, Chungjeol-ro, Byeongchun-Myeon, Cheonan, Chungnam 330-708, Republic of Korea
(Received February 5, 2014, Revised February 17, 2014, Accepted February 20, 2014)

요약 : Sebacic acid, isophthalic acid, ethylene glycol, neopentyl glycol을 각각 1몰씩 사용하여 폴리에스터 폴리올을 합성하였다. 합성된 폴리올의 수산기가는 56.6 mg KOH/g이고 분자량은 1,980 g/mole 이었다. 합성한 폴리에스터 폴리올에 toluene diisocyanate와 쇄연장제로 ethylene glycol, 1,4-butanediol, 1,2-propylene glycol을 각각 넣고 폴리우레탄을 합성하였다. GPC로 측정된 3 가지 폴리우레탄의 분자량은 각각 5850, 6160, 6480 g/mole 이었다. FT-IR에 의한 구조분석에서 폴리에스터 폴리올은 3600 cm^{-1} 부근에서 -OH 기가 관찰되었고, 2950 cm^{-1} 에서 sebacic acid의 -CH shoulder가 나타났으며, ester의 carbonyl group은 1730 cm^{-1} 부근에서 나타났고, isophthalic acid의 benzene ring은 1600 cm^{-1} , 740 cm^{-1} 에 관찰되었다. 폴리우레탄의 -OH 피크가 3600 cm^{-1} 에서 나타났고, 3300 cm^{-1} 부근과 1530 cm^{-1} 에서 우레탄기 중의 -NH 기를 확인할 수 있었다. ^1H NMR에 의한 구조분석에서 폴리에스터 폴리올은 sebacic acid는 1.3, 1.5, 2.1 ppm에서, isophthalic acid는 7.3, 8.1, 8.7 ppm에서, ethylene glycol은 4.2 ppm에서, neopentyl glycol은 0.8, 3.2, 3.9 ppm에서 관찰되었다. 폴리우레탄의 경우에는 폴리에스터 폴리올과 유사하나 toluene diisocyanate의 도입에 의한 벤젠고리의 피크가 7 ppm에서 미약하게 나타났다.

ABSTRACT : Polyester polyols were synthesized by using each one mole of sebacic acid, isophthalic acid, ethylene glycol, and neopentyl glycol. The synthesized polyol had 56.6 mg KOH/g of hydroxy value and 1980 g/mole of molecular weight. From FT-IR structure analysis of polyester polyol, Hydroxy group(-OH) was observed around 3600 cm^{-1} , -CH shoulder of sebacic acid at 2950 cm^{-1} , carbonyl group of ester around 1730 cm^{-1} , and benzene ring of isophthalic ring was represented at 1600 cm^{-1} , 740 cm^{-1} . In case of polyurethane, hydroxy peak was showed at 3600 cm^{-1} , and -NH group around 3300 cm^{-1} , 1530 cm^{-1} . From ^1H NMR measurement of polyester polyol, it was found that sebacic acid was represented at 1.3, 1.5, 2.1 ppm, isophthalic acid at 7.3, 8.1, 8.7 ppm, ethylene glycol at 4.2 ppm, and neopentyl glycol at 0.8, 3.2, 3.9 ppm, respectively. In the polyurethane, it is almost the same as spectrum of polyester polyol, but showed very weak peak at 7 ppm by benzene ring of toluene diisocyanate.

Keywords : polyester polyol, polyurethane, structure analysis, FT-IR, NMR

I. 서론

폴리우레탄은 구성성분이 다양하고 반응성이 우수하여 여러 분야에 사용되어지고 있다. 폴리우레탄은 고분자 화합물 중에 우레탄그룹(-NHCOO)을 가지고 있다. 우레탄그룹은 활성 수산기(-OH)를 포함하고 있는 polyol과 isocyanate기(-NCO)를 포함하고 있는 화합물의 반응에 의해 생성된다.¹⁻⁵

폴리우레탄은 비교적 낮은 온도에서도 반응이 잘 일어나고

말단기를 -OH 또는 -NCO로 하는 prepolymer를 만들고 경화제는 역으로 -NCO 또는 -OH 를 포함하는 화합물을 사용한다. Polyol과 isocyanate 화합물의 종류와 배합비의 변경으로 폴리우레탄의 물성을 조절할 수 있다. Soft segment, hard segment, 가교 정도를 조절하여 경도, 열안정성, 접착력 등 물리적 특성의 변화가 가능하다. 이러한 폴리우레탄은 접착성능, 저온특성, 유연성, 경화속도 변화가능 등의 장점으로 산업계에서 접착제로 사용되고 있으며 그 수요는 계속 늘어가는 추세이다. 또한 폴리우레탄 접착제는 유리, 나무, 플라스틱, 가죽, 섬유, 고무, 세라믹 등 여러 분야에서 사용되고 있다.³ 주변에서 쉽게

* Corresponding Author. E-mail: urcho@kut.ac.kr

Table. 1. Chemicals for Synthesis of Polyester Polyol and Polyurethane

Name	Abb.	Structure	Mw	Supplier
Ethylene glycol	EG	$\text{HO}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	62.0	Daejung Co.
1,2-Propylene glycol	1,2-PG	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	76.0	Daejung Co.
1,4-Butylene glycol	1,4-BD	$\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$	90.12	Daejung Co.
2,2-Dimethyl-1,3-propanediol	NPG	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOH}_2\text{C} - \text{C} - \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	104.1	Daejung Co.
Sebacic acid	SA	$\text{HOOC}(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	202.2	Samchun Co.
Isophthalic acid	IPTA		166.1	Samchun Co.
Toluene diisocyanate	TDI		174	Dongyang Chemical
Tetrabutyl titanate	TNBT		340.3	Aldrich

볼 수 있는 과자, 라면, 커피믹스 등 식품포장이나 레토르트 (retort) 식품 포장에 쓰이는 다층식품포장재는 수분, 산소차단성, 내충격성, 차광성 등을 만족시키는 2~3겹 이상의 플라스틱필름이나 알루미늄박 등을 접착시켜 만드는데 이때 사용되는 접착제가 폴리우레탄 접착제이다.^{6,8}

전보⁹에서는 피마자유나 대두유에서 추출한 sebacic acid와 석유화학에서 얻어진 adipic acid, isophthalic acid를 사용하여 다양한 폴리에스터 폴리올을 합성하고 그 합성된 폴리올을 이용하여 폴리우레탄 접착제를 제조하여 바이오 원료인 sebacic acid를 사용한 폴리우레탄이 접착력 등에서 우수한 물성을 발현함을 확인하였다. 본 논문에서는 후속되는 연구로서 합성

된 폴리에스터 폴리올의 산가, 수산기가, 분자량을 측정하였고 GPC에 의한 폴리우레탄의 분자량을 측정하였으며 FT-IR과 NMR을 이용하여 폴리에스터 폴리올과 폴리우레탄의 복잡한 구조를 분석하고자 하였다.

II. 실험

1. 재 료

본 연구에서 사용한 시약은 Table 1과 같다. 이 중 toluene diisocyanate만 공업용을 사용하였고 나머지 시약들은 1급 시

Table 2. Polymerization Condition of Polyester Polyol

Sample	Mole Ratio	catalyst	1 step	2 step	3 step
Polyester Polyol	SA : IPTA : EG : NPG 1 : 1 : 1 : 1	TNBT 200 ppm	200 °C 4 hr	200 °C 2 hr 40 torr	220 °C 1 hr 2 torr

Table 3. Recipe for Polyurethane Synthesis

Sample	Amount (mol.)				
	Polyol	EG	1,4-BD	1,2-PG	TDI
PU - 1	1	0.1	-	-	0.5
PU - 2	1	-	0.1	-	0.5
PU - 3	1	-	-	0.1	0.5

약을 정제 없이 그대로 사용하였다. 이 밖에 질소 가스는 공업용 봄베(대성산소)를 사용하였다.

2. 폴리에스터 폴리올의 중합

EG와 NPG를 둥근바닥 플라스크에 투입하고 열을 가하면서 교반 및 질소퍼지를 하였다. 이어서 SA와 IPTA를 투입하고 온도를 200 °C까지 상승시키고 칼럼은 105 °C로 유지한다. 반응률이 80%가 되면 촉매 TNBT를 투입한다. 저진공(40 torr)을 걸어 반응을 진행시키고 산가를 측정하여 1이하가 되면 고진공(2 torr)을 걸어 분자량을 조절한 후에 중합물을 얻을 수 있었다. 진공을 걸어주는 이유는 에스테르 평형 반응에서 생성물 중 하나인 물을 제거하여 정반응을 촉진하기 위함이다. Table 2에 중합에 사용된 원료와 중합조건을 정리하였다.

3. Polyurethane의 합성

둥근바닥 플라스크에 앞서 합성한 폴리에스터 폴리올에 쇠연장제를 투입 후 교반하면서 TDI를 가하고 85°C에서 1시간 교반한다. 촉매를 가하고 2시간 반응을 하여 FT-IR로 NCO기가 없어진 것을 확인 후 중합물을 얻었다. Table 3에서와 같이 폴리올 1몰에 TDI 0.5몰로 배합하였고 쇠연장제는 EG, 1,4-BD, 1,2-PG를 각각 0.1몰씩 배합하였다.

4. 폴리올의 산가 측정

폴리에스터 폴리올의 반응율을 측정하기 위하여 ASTM D7253-06 (standard test method for polyurethane raw materials)에 따라서 산가(mg KOH/g)를 측정하였다. 산가를 측정하는 방법은 시료 5 g을 정량하여 methyl ethyl ketone에 녹이고 PP

(phenolphthalein) 지시약을 4 방울정도 넣고 0.1 N KOH로 적정하여 아래의 식(1)으로 계산한다.

$$\text{산가(mg KOH/g)} = 56.11N(B-C)/S \quad (1)$$

N : 0.1 N KOH 수용액의 노르말농도
B : 공시험에 소비된 적정액의 부피(ml)
C : 본시험에 소비된 적정액의 부피(ml)
S : 시료의 무게(g)

5. 폴리올의 수산기가 및 분자량 측정

폴리에스터 폴리올의 분자량 측정을 위하여 말단기 정량법의 하나인 수산기가(mg KOH/g)를 측정하였다. ASTM E222-10 (standard test method for hydroxyl groups using acetic anhydride acetylation) 방법을 이용하였다. 수산기가를 측정하는 방법은 아세틸화 시약을 폴리올과 반응시키고 과잉의 산을 1N-KOH로 적정하여 아래의 식(2)로 계산한다.

분자량은 수산기가를 구한 후 아래의 식(3)으로 계산한다.

$$\text{수산기가(mg KOH/g)} = 56.11N(B-C)/S + \text{산가} \quad (2)$$

N : 1N-NaOH 수용액의 노르말농도
B : 공시험에 소비된 적정액의 부피(ml)
C : 본시험에 소비된 적정액의 부피(ml)
S : 시료의 무게(g)

$$\text{분자량} = 56.11 \times 2000 / \text{수산기가} \quad (3)$$

6. 폴리올의 점도 측정

브룩필드 점도계 LVT 모델로 로타 2번을 사용하여 12 rpm으로 25 °C에서 폴리올 60% 에틸 아세테이트 용액을 만들어 점도를 측정하였다. 단위는 cps(센티포아즈)이다.

7. 폴리우레탄의 분자량(GPC) 측정

분자량 측정을 위하여 시료를 THF에 0.1 wt%로 용해시킨 후 0.45마이크로 필터로 여과 후 주입하였다. 상온 GPC(모델명; AGILENT-1200)를 이용하였고 칼럼은 PL gel(5마이크로,

MIXED-C)을 1개 연결하였다.

분자량 표준물질은 polystyrene standard를 이용하여 calibration하였다.

8. 구조분석(FT-IR, NMR)

폴리에스터 폴리올과 폴리우레탄의 구조분석을 위하여 $^1\text{H-NMR}$ 과 FT-IR을 사용하였고, NMR 분석을 하기 위하여 시료를 CDCl_3 에 용해시켰다. FT-IR분석에서는 NaCl window에 coating하였다. FT-IR은 JASCO 4100모델을 이용하였고 NMR은 VARIAN모델 GEMINI 300BB(300 MHz)를 이용하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 산가, 수산기, 분자량, 점도

폴리우레탄 합성을 위한 Table 2 처방에서 폴리에스터 폴리올의 산가는 0.3 mg KOH/g 였다. 산가가 낮을수록 전환율이 높으며 1 이하가 바람직하다. 또한 산가가 높은 폴리올을 사용하여 폴리우레탄을 합성하면 폴리올 말단의 미반응 산기가 중합의 지연속도로 작용하여 반응이 늦어지게 된다. 수산기가는 56.6 mg KOH/g 이었고 식(3)에 의해 계산된 분자량은 1980 g/mole 이었다. 점도는 110 cps/25 $^{\circ}\text{C}$ (폴리올 60% 에틸 아세테이트 용액)이었으며 GPC로 측정한 분자량은 1740 g/mole 이었는데 수산기가 측정결과로 얻어진 1980 g/mole과 차이가 난다. 그 이유는 교정용 표준물질이 폴리스타이렌으로 분자구조가 다르기 때문이다. Table 3 처방에 의한 폴리우레탄 PU-1은 5850 g/mole, PU-2는 6160 g/mole, PU-3는 6480 g/mole로 나타났다. Table 4는 이상의 결과들을 정리하였다.

2. FT-IR에 의한 구조해석

Figure 1에서와 같이 폴리에스터 폴리올은 3600 cm^{-1} 부근에 -OH 기가 관찰되었다. 2950 cm^{-1} 에서 sebacic acid의 -CH

Table 4. Analysis Results of Polyester Polyol & Polyurethane

Sample	MW (g/mole)	Hydroxyl value (mg KOH/g)	Acid value (mg KOH/g)	viscosity (cps)
Polyester Polyol	1980	56.6	0.3	110
PU-1	5850	-	-	-
PU-2	6160	-	-	-
PU-3	6480	-	-	-

Table 5. Assignment of NMR Peaks on Polyester Polyol.

Assignment	$\delta(\text{ppm})$	Assignment	$\delta(\text{ppm})$
1	2.2	7	3.2
2	1.5	8	0.8
3	1.3	9	8.7
4	4.2	10	8.1
5	4.2	11	7.3
6	3.9	12	8.1

Figure 1. FT-IR spectrum of polyester polyol.

Figure 2. FT-IR spectra of polyurethane; (a) PU-1, (b) PU-2, (c) PU-3.

shoulder가 나타났으며 ester의 carbonyl group은 1730 cm^{-1} 부근에서 나타나고 isophthalic acid의 benzene ring은 1600 cm^{-1} 과 740 cm^{-1} 에 관찰되었다.

Figure 2에서와 같이 3600 cm^{-1} 피크는 폴리우레탄 반응 후 말단의 -OH 기를 나타내고, 3300 cm^{-1} 부근과 1530 cm^{-1} 의 피크는 우레탄기 중의 -NH 기를 나타내고 있다. 또한, 2950 cm^{-1} 에서 sebacic acid의 -CH shoulder가 3가지 polyurethane에

Figure 3. Chemical structure of polyester polyol.

Figure 4. ^1H -NMR Spectrum of polyester polyol. Figure 6. ^1H -NMR spectrum of polyurethane of PU-2. Figure 5. ^1H -NMR spectrum of polyurethane of PU-1. Figure 7. ^1H -NMR spectrum of polyurethane of PU-3.

서 공히 나타났다.

3. NMR에 의한 구조해석

폴리에스터 폴리올의 ^1H -NMR에 의한 구조분석(Figure 3)에

서 sebacic acid는 1.3, 1.5, 2.1 ppm에서, isophthalic acid는 7.3, 8.1, 8.7 ppm에서. ethylene glycol은 4.2 ppm에서, neopentyl glycol은 0.8, 3.2, 3.9 ppm에서 관찰되었다¹⁰. 폴리올의 구조식에서 보면 Table 5에서와 같이 수소번호 1번:2.2 ppm 2번:1.5 ppm 3번:1.3 ppm 4번:4.2 ppm 5번:4.2 ppm 6번:3.9 ppm 7번:3.2 ppm

8번:0.8 ppm 10번:8.7 ppm 12번:8.1 ppm 13번:7.3 ppm 14번:8.1 ppm에서 나타난다.

Figure 4의 NMR 스펙트럼은 왼쪽에서부터 IPTA, Glycol, SA, Glycol에 관련된 피크들을 보여 주고 있다. 폴리우레탄에서는 Figure 5, 6, 7에서와 같이 toluene diisocyanate의 도입에 의한 벤젠고리의 피크가 7 ppm에서 미약하게 추가로 나타났다.¹¹

IV. 결 론

SA, IPTA, EG, NPG를 각각 1몰씩 사용하여 폴리에스터 폴리올을 합성하였다. 합성된 폴리올의 산가는 0.3 mg KOH/g, 수산기가는 56.6 mg KOH/g, 분자량은 1,980 g/mole, 폴리올 60% 에틸 아세테이트 용액의 점도는 110 cps 이었다. 합성한 폴리에스터 폴리올에 TDI와 쇄연장제로 EG, 1,4-BD, 1,2-PG를 각각 넣고 폴리우레탄을 합성하였다. GPC로 측정한 3 가지 폴리우레탄의 분자량은 5850, 6160, 6480 g/mole 이었다. FT-IR에 의한 구조분석에서 폴리에스터 폴리올은 3600 cm⁻¹ 부근에 -OH group이 관찰되었고 2950 cm⁻¹ 에서 sebacic acid의 -CH shoulder가 나타났으며, ester의 carbonyl group은 1730 cm⁻¹ 부근에서 나타나고, isophthalic acid의 benzene ring은 1600 cm⁻¹ 과 740 cm⁻¹ 에 관찰되었다. 폴리우레탄의 -OH 피크가 3600 cm⁻¹ 에서 나타났고, 3300 cm⁻¹ 부근과 1530 cm⁻¹ 에서 우레탄기 중의 -NH를 확인할 수 있었다. NMR에 의한 구조분석에서 폴리에스터 폴리올은 sebacic acid는 1.3, 1.5, 2.1 ppm에서, isophthalic acid는 7.3, 8.1, 8.7 ppm에서 나타났고, ethylene glycol은 4.2 ppm에서, neopentyl glycol은 0.8, 3.2, 3.9 ppm에서 관찰되었다. 폴리우레탄의 경우에는 폴리에스터 폴리올과 유사하나 toluene diisocyanate의 도입에 의한 벤젠고리의 피크가 7 ppm에

서 미약하게 나타남을 알 수 있었다.

Reference

1. K. L. Mirral, "Adhesive Technology and Applications", Marcel Dekker Inc., New York, 2003.
2. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers", Elsevier, New York, 1991.
3. NPCS Board of Consultants & Engineers, "Polymer Materials and Application", Anshan Ltd, UK, 2008.
4. 고니시, "최신 폴리우레탄의 설계, 개질과 고기능화기술 전집", Technical Information Institute Co., Ltd., 2007.
5. S. Y. Choi, U. R. Cho, "Study on Synthesis and Properties of Water-born Polyurethane", *Elast. Compos.*, **40**, 4 (2005).
6. J. H. Chun, "Synthesis and Properties of Polyurethane Dispersion Containing Mnomeric Diol", *J. Adhes. Interf.*, **11**, 3 (2010).
7. S. O. Hwang, U. R. Cho, "A Study on Synthesis of Polyurethane/Functionalized Grapheme Nanocomposites by In-situ Intercalation Method", *Elast. Compos.*, **47**, 3 (2012).
8. H. I. Ryu, "A Study on the Effect of Chain Extenders on the Properties of TDI-based Aqueous Polyurethane Adhesive", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 8 (2001).
9. Kyung Ho, Jin, Min Su Kim, and Ur Ryong Cho, "A Study on Polyurethane Adhesive Based Polyester Polyol Polymerized from Sebacic Acid", *Elast. Compos.*, **48**, 3 (2013).
10. Sina Ebnessajjad, "Adhesives Technology Handbook", William Andrew Pub., 2008
11. Donald L. Pavia, "Introduction to Spectroscopy", Brooks /Cole pub. Co., 2009.