

극한 조건에서도 사용 가능한 다용도 고성능 비이소시아네이트 폴리우레탄 접착제

전 세계적으로 연간 2천5백만 톤 이상이 생산되는 폴리우레탄은 자동차 시트, 단열재, 의료기기, 코팅제 등 실생활에서 광범위하게 사용되고 있다. 하지만 폴리우레탄 결합은 일반적으로 독성이 강한 포스겐 가스를 이용하여 제조하며, 인체에 유해한 이소시아네이트를 알코올과 반응시켜 얻을 수 있으므로 인체 유해성과 지속가능성 측면에서 개선이 필요하다. 기존의 폴리우레탄 기반 접착제는 높은 기계적 성능을 보이지만 환경유해성과 작업 안전성에 한계가 있으며, 특히 극저온이나 유기용매 노출과 같은 극한 조건에서 접착 특성이 크게 저하된다. 이에 South China University of Technology 연구팀은 유독한 이소시아네이트를 사용하지 않는 비이소시아네이트 폴리우레탄(non-isocyanate polyurethane, NIPU)과 반응성이 높은 하이퍼브랜치 구조를 도입하여 친환경적이면서도 극한 환경에서도 강력한 접착 성능과 안정성을 유지할 수 있는 접착제를 제안하였다.

연구팀은 탄산고리 화합물(trimethylolpropane tris-carbonate, TMPTC)과 다이아민(diethylenetriamine, DETA) 및 말단에 아민을 포함하는 하이퍼브랜치 구조의 실록산(hyperbranched siloxane, HPSi)을 졸-겔 공정을 통해 중합하여 접착제를 제조하였다. 특히, 환형 카보네이트와 아민의 one-step 개환반응을 활용함으로써 반응 공정을 줄이고, 친환경적인 비이소시아네이트 구조를 형성할 수 있었다. 개발한 NIPU 접착제(NIPA)는 실록산의 하이퍼브랜치 구조를 통해 가교 밀도를 크게 높이고, 고밀도의 수소결합을 유도하여 금속(강철, 알루미늄, 구리), 세라믹, 유리, 목재, 플라스틱 등 다양한 기질에 대해 최대 20.67 MPa의 전단 강도를 보였다.

개발한 접착제는 고밀도 수소결합과 높은 가교밀도로 인해 우수한 구조적 안정성을 보이므로 -196 °C의 액체질소 환경에 노출된 후에도 15 MPa 이상의 접착 강도를 유지하였으며, 극성 유기용매(DMSO, DMF, 아세톤 등)에 7일 동안 담근 후에도 접착 성능이 거의 저하되지 않았다. 두 기체 간 접착 후 접착면의 가시광 투과율은 98% 이상으로 매우 높으므로 투명한 구조재 응용도 가능할 것으로 보인다.

NIPU 기반의 독성이 없고 지속 가능한 고성능 접착제 개발을

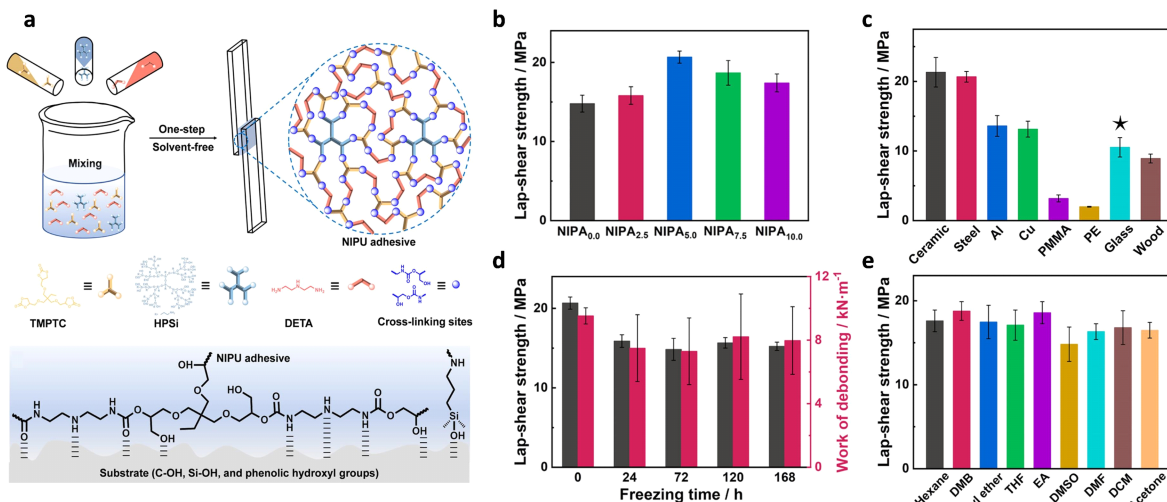


그림 1. (a) 높은 가교 밀도를 가지는 NIPU 접착제의 단일 단계 합성 전략 및 계면 접착 메커니즘. (b) 80 °C에서 24시간 동안 경화 후 강철에 대한 NIPU 접착제의 전단 강도. (c) 다양한 기체에 대한 NIPU 접착제의 전단 강도. NIPU 접착제로 접합한 강철 기체의 접합부를 (d) 액체질소 또는 (e) 유기 용매에 담근 후 시간에 따른 전단 강도 비교.

통해 친환경성, 공정 단순화, 응용 다양성을 동시에 확보할 수 있었으며, 항공우주, 에너지, 화학산업 등 극한 환경에서 높은 신뢰성의 접착 성능이 요구되는 분야에 효과적으로 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구 결과는 “Ultrastrong and Versatile Nonisocyanate Polyurethane Adhesive under Extreme Conditions”의 제목으로 2023년 *Chemistry of materials*에 게재되었다.

⟨P. Zhang et al., *Chem. Mater.*, **35**, 7730 (2023), DOI: 10.1021/acs.chemmater.3c01517⟩

자가치유 및 재활용이 가능한 무촉매 바이오 기반 비이소시아네이트 폴리우레탄 개발

NIPU 중합을 위해 사용되는 환형 카보네이트는 에폭시와 이산화탄소를 반응시켜 합성할 수 있으므로 탄소 포집을 통한 탄소 중립 효과를 기대할 수 있다. Qingdao University of Science and Technology 연구팀은 바이오 기반 단량체 및 이산화탄소를 활용하여 지속가능한 고성능 비이소시아네이트 폴리우레탄(ECMP)을 합성하였다. 다관능성 환형 카보네이트 단량체는 바이오 유래 1,8-멘탄 다이아민 말단을 에폭시화한 후 이산화탄소 삽입 반응을 통해 합성하였다. 이후 바이오

유래 Priamine 1074를 경화제로 도입하여 환형 카보네이트-아민 간 개환반응을 통해 ECMP를 제조하였다. ECMP는 가교 구조 내 카바메이트 결합과 여분의 하이드록시기 포함하므로 트랜스에스테르화 반응을 기반으로 한 동적 공유 네트워크 형성이 가능하다.

개발한 ECMP는 34.9 MPa의 인장강도와 462.3 MPa의 영률을 기록하며 기존 NIPU보다 우수한 기계적 성능을 나타냈으며, 이는 다관능성 구조와 강직한 육각고리 구조로 인해 높은 가교 밀도와 우수한 수소결합 형성이 가능했기 때문으로 판단된다. 또한, ECMP 260 °C 이상의 열안정성을 보여 고온 환경에서도 안정적임을 확인하였다.

ECMP 내 카바메이트와 하이드록시기 간의 동적 트랜스에스테르화 반응을 통해 ECMP 시료 표면에 흡집을 내거나 절단한 후에도 자가치유가 가능하였다. 160 °C에서 손상된 ECMP 시료를 열처리 시 표면 흡집이 100% 복구되었으며, 절단 부위 또한 복구되어 기존 인장강도의 91%까지 회복이 가능하였다. 이러한 현상을 기반으로 ECMP 시료를 분쇄한 후 160 °C, 1 MPa 압력에서 80분 간 핫프레싱하여 필름을 재형성하는 물리적 재가공이 가능하였다. 또한 분쇄한 ECMP를 무수 에탄올과 함께 고압 반응기에서 160 °C, 5시간동안 반응시킬 경우 에탄올의 하이드록시기와 카바메이트 결합 간 트랜스에스테르화 반응을 유도하여 네트워크 분해를

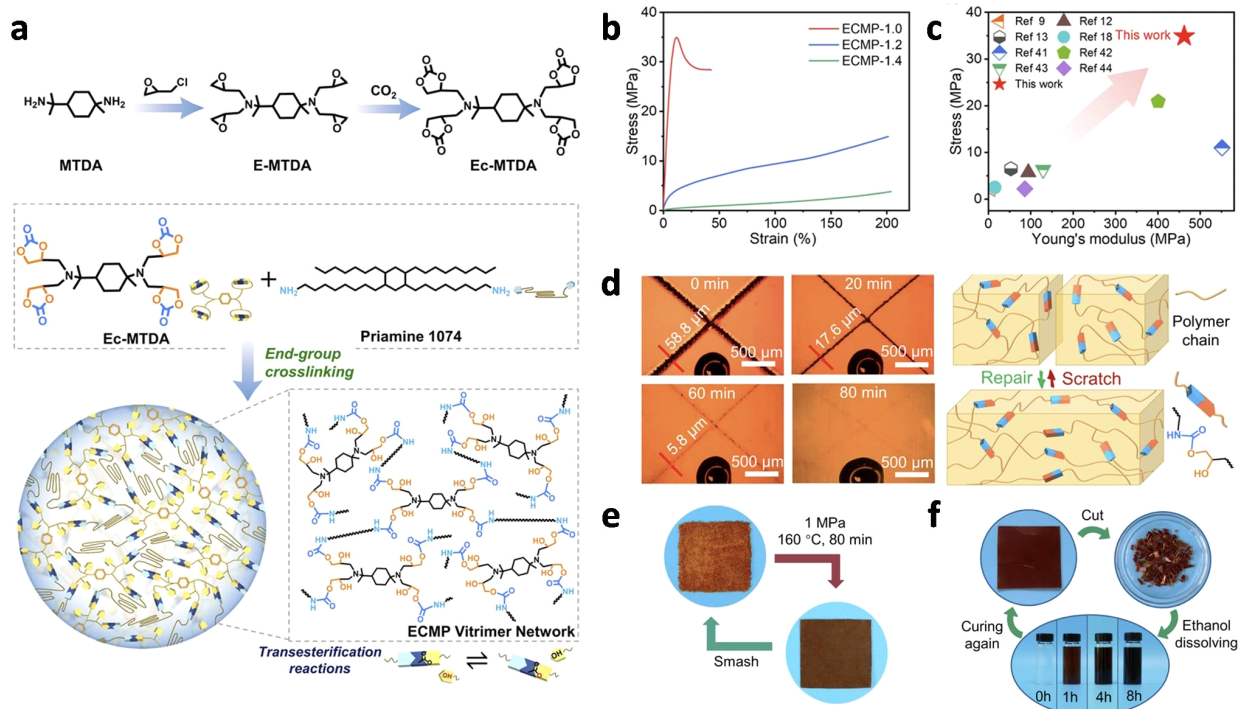


그림 2. (a) ECMP 구조 형성을 위한 단량체 및 중합 메커니즘. (b) 개발한 ECMP 고분자의 인장응력-변형률 곡선. (c) 기보된 NIPU 및 개발한 ECMP 고분자의 인장응력 및 영률 비교 그래프. (d) 160 °C 열처리 시간에 따른 ECMP 고분자의 자가치유 및 자가치유 메커니즘. ECMP 고분자의 (e) 물리적 재가공 및 (f) 화학적 재활용 모식도.

유발할 수 있었다. 농축된 분해 용액은 재경화를 통해 새로운 ECMP 필름으로 재가공할 수 있었으며, 화학적 재활용 가능성을 확인하였다.

ECMP 개발을 통해 동적 공유 네트워크를 활용하여 촉매 없이 열처리를 통해 자가치유와 재가공이 가능함을 입증하였으며, 이산화탄소 및 바이오 기반 단량체를 도입하여 지속가능한 고기능성 고분자 개발의 새로운 길을 제시하였다.

본 연구 결과는 “High-Strength, Self-Healing, Recyclable, and Catalyst-Free Bio-Based Non-Isocyanate Polyurethane”의 제목으로 2023년 *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*에 게재되었다.

◀B. Zhang et al., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **11**, 6100 (2023), DOI: 10.1021/acssuschemeng.3c01181▶

티오우레탄 및 이황화 가교 결합을 갖는 바이오 기반 비이소시아네이트 폴리티오우레탄 네트워크

Northwestern University의 연구팀은 바이오 폐기물로부터 유래된 소재를 기반으로 비이소시아네이트 폴리티오우레탄 (non-isocyanate polythiourethane, NIPTU)을 합성하였다. 우선 캐슈넛 껍질 또는 쌀겨에서 추출한 바이오 유래 에폭시 전구체를 이황화탄소와 반응하여 디티오카보네이트(dithiocarbonate, DTC) 구조를 형성하였으며, DTC 말단의 카보네이트와 다관능 아민 간 개환반응을 통해 티오우레탄 결합과 이황화결합을 동시에 포함하는 NIPTU 네트워크를 합성하였다. 비교군으로

동일한 전구체를 사용하되, 이산화탄소와 반응하여 수산기 기반 가교 구조를 갖는 NIPU를 합성하고, 구조적, 기계적 특성 및 수분 저항성 등을 평가하였다.

NIPTU는 NIPU에 비해 우수한 반응성과 높은 가교 밀도를 보였다. 동일한 80 °C 조건에서 고반응성 DTC를 포함하는 NIPTU는 개환반응을 통한 고분자 중합이 1시간 내 완료되었으나, NIPU는 90시간 이상의 긴 경화 시간이 필요하였다. 중합이 완료된 NIPTU는 NIPU보다 4.8배 높은 가교 밀도를 포함하고 있었으며, NIPU(0.38 MPa) 대비 1.8 MPa의 높은 저장 탄성률을 보였다. 또한, NIPTU는 구조적으로 수분 친화적인 하이드록시기 대신 산화 반응을 통해 자체적으로 이황화 결합을 형성할 수 있는 티올기를 가지므로 NIPU에 비해 약 3분의 1 수준의 수분 흡수율을 보인다. 72시간 동안 물에 담근 NIPU의 기계적 강도는 절반 이상 감소한 반면, NIPTU는 10% 내외의 물성 저하만을 보였으므로 개발한 NIPTU 소재를 방수용 코팅이나 고습 환경에서 사용되는 부품용 소재에 안정적으로 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

NIPTU 중합 시 형성되는 이황화결합은 열, 압력 등에 반응하는 동적 공유 결합의 일종이다. 따라서 잘게 자른 NIPTU 필름에 140 °C의 열과 압력을 가하면 네트워크 구조가 재배열되면서 새로운 필름으로 재성형이 가능하였다. 재성형 과정에서 기존의 NIPTU와 거의 유사한 가교 밀도를 형성할 수 있었으며 기계적 성능 또한 90% 이상 회복되는 것을 확인하였다. 이는 기존 열경화성 플라스틱의 재활용 문제를 근본적으로 해결할 수 있는 접근이다. 동시에 이황화 결합의 동적 성질을 활용해 자가 치유 기능도 가능하다는

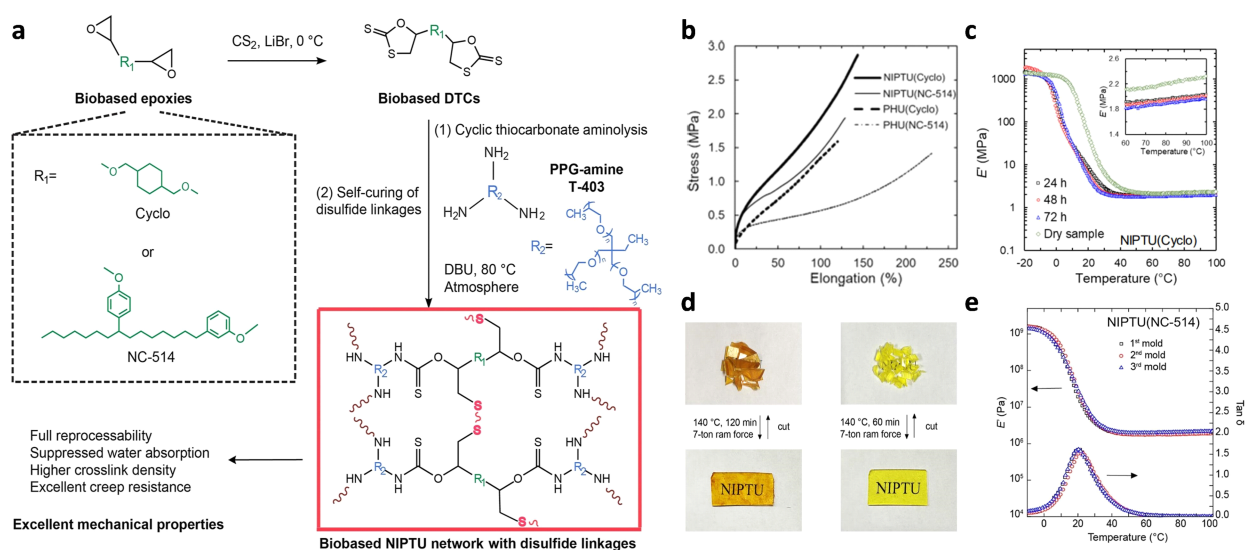


그림 3. (a) 티오우레탄 및 이황화 가교 결합을 포함하는 바이오 유래 NIPTU 네트워크 형성 과정. (b) NIPTU 및 비교군 NIPU의 응력-신장률 곡선. (c) 수분 환경에 다양한 시간 동안 노출된 NIPTU의 온도에 따른 저장 탄성률 변화. (d) 동적 공유 네트워크를 활용한 NIPTU의 재성형 (e) 세 번의 재성형 사이클 이후 NIPTU의 저장 탄성률 및 tan δ 변화.

것이 실험을 통해 입증되었다.

본 연구는 유독성 이소시아네이트를 사용하지 않는 새로운 폴리우레탄 네트워크를 제안하였다. 고분자 시스템 내 황 원소를 도입함으로써 기존의 하이드록시기 기반 NIPU에 비해 높은 반응성, 기계적 특성 및 방수성을 확보할 수 있었으며, 특히 구조 내 동적 공유 네트워크를 기반으로 바이오 기반 NIPTU의 지속 가능성을 제시하였다.

본 연구 결과는 “Biobased, Reprocessable Non-isocyanate

Polythiourethane Networks with Thionourethane and Disulfide Cross-Links: Comparison with Polyhydroxyurethane Network Analogues”의 제목으로 2023년 *Macromolecules*에 게재되었다.

<Y. Chen *et al.*, *Macromolecules*, **56**, 3687 (2023),
DOI: 10.1021/acs.macromol.3c00220>

<정지은, email: jieunj@kriect.re.kr>