

수용성 하이브리드수지(폴리우레탄-에폭시)의 합성 및 사슬 연장에 관한 연구

이주엽[†] · 김기준

대진대학교 공과대학 화학공학과
(2010년 2월 22일 접수 ; 2011년 3월 16일 채택)

A Study of Chain extension and Synthesis in Waterborne Polyurethane-Epoxy Hybrid Resin

Lee Joo-Youb[†] · Kim Ki-Jun

Department of Chemical Engineering, Daejin University
Pocheon 487-711, Korea

(Received February 22, 2011 ; Accepted March 16, 2011)

Abstract : In this study, we experimented that how influence chain extension to waterborne urethane-epoxy hybrid resin for leather garment coatings. First of all, We had analyzed datas by FT-IR, SEM and machanical properties. By instruments analysis measurement we confirmed that synthesis of epoxy and hybrid resin. In this experiment we knew that polyurethane-epoxy hybrid resin have 5 grades of solvent resistance. Tensile strength measured in the polyurethane-epoxy resin(EDA 5.37g, 2.386 kg_r/mm²) had the most strong strength.. Also polyurethane-epoxy hybrid resin had better result(EDA 5.37g. 37.4 mg. loss) than other hybrid resins. As hight proportion of EDA in hybrid resin, we obtained low elongation and low flexibility. In this result, chain extension of waterborne polyurethane-epoxy hybrid resin showed that how effect in leather coating by ratio of EDA.

Keywords : waterborne, urethane-epoxy hybrid resin, leather coatings, tensile strength.

1. 서론

최근 몇 년동안 친환경적인 코팅제의 개발에 대한 필요성들이 코팅산업 전반에 많이 요구되어왔다. 유기용제의 사용제한이 그 한 예라 볼 수 있다. 유기용제 사용량의 감소를 위해 전 세계의 도료(coating agent)업계에서는 무용제 도료의 분체화 및 수성화에 많은 연구가 진행되

고 있는 추세이다[1, 2]. 수용성 코팅제중 가장 많이 활용되고 있는 수용성 폴리우레탄 수지는 도료, 잉크, 섬유, 피혁, 종이, 고무, 목재 등 접착제 및 코팅제의 매우 중요한 원료이고, 대기를 오염시키지 않는 환경친화적 소재로 널리 각광을 받아 왔다. 최근에 이를 이용한 수용성 폴리우레탄(waterborne polyurethane)의 합성 및 물성에 대한 연구가 활발히 진행중이다.[1,2] 일반적으로 가죽 가공에 사용되는 우레탄 수지의 합성은 폴리올과 이소시아네이트로 이루

[†]주저자 (E-mail : ljooyoub@hanmail.ne)

어지는데, 적절한 폴리올의 폴리에틸렌옥사이드기의 도입은 고분자수지의 수용화를 증진시키고, 전해상태에서도 안정하며 저온에서 겔화되지 않도록 선택하였다. 고분자수지에서 음이온성 우레탄 작용기를 형성케하는 디메틸올 프로피오닉산의 카르복실기는 아민 중화에 의해 염이 형성되었다[4].

또한 종래 도료에서 가장 일반적으로 사용되는 에폭시 수지는 대부분 2액형 아민 경화형 에폭시가 사용되고 있다. 2액형 아민 경화형 에폭시 수지는 부착에 있어서 매우 양호한 특성을 가지나 교반으로 인한 작업 시간의 지연, 가사 시간내 작업을 감안하여 부착을 완료하였다. 환경오염 및 작업환경의 악화를 초래하지 않고 혼합 사용시에 안정성에 문제점이 없는 본 연구에서 합성한 수용성 우레탄과 혼합 사용시에

안정성에 문제점이 없는 1액형수용성 에폭시 수지를 사용하였다.

본 연구에서는 피혁 가공시 가죽표면의 물리화학적 물성 및 고급화 가공에 사용되고 있는 수용성 폴리우레탄 수지와 수용성 에폭시수지를 이용한 하이브리드 수지를 합성 하였으며, 일반적으로 합성 완료된 수용성 폴리우레탄과 수용성 에폭시의 단순 혼합 형태가 아닌 수용성 폴리우레탄의 합성 중 prepolymer의 중화 이후 단계에 수용성 에폭시를 공중합 형태로 합성후 사슬연장을 통한 물성의 변화에 관해 실험하였다.

2. 실험

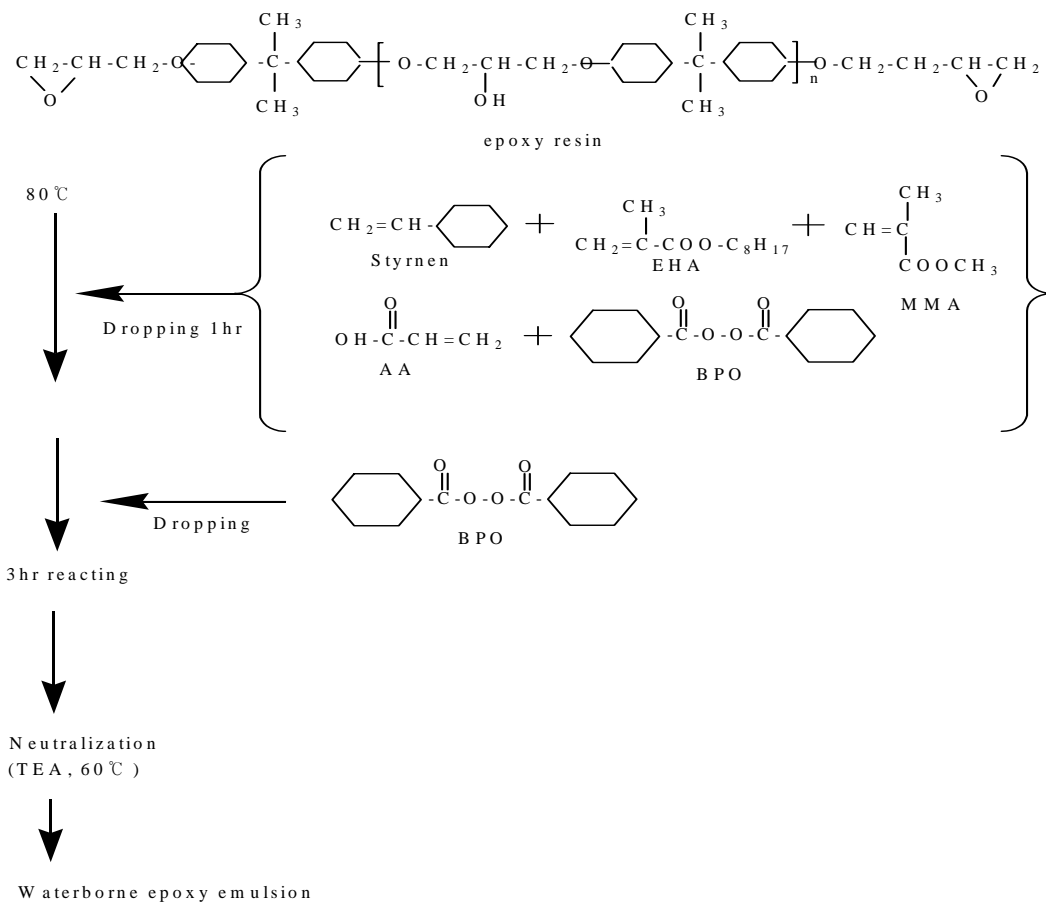


Fig. 1. Reaction schematic diagram of waterborne epoxy resin synthesis.

2.1. 시약

2.1.1. 우레탄 시약

Poly propylene glycol(PPG, 분자량 2000, 한국폴리올), Isoporon diisocyanate(IPDI, Bayer), Dimethylolpropionic acid(DMPA, GEO), N-methyl-2-pyrrolidone(NMP, BASF), Dibutyltin dilaurate(DBTDL, Aldrich), Triethylamine(TEA, Fluka), Ethylene diamine(EDA, Fluka), BYK-080(소포제, BYK chemi)를 각각 사용하였다

2.1.2. 에폭시 시약

Bisphenol A형 에폭시 수지(YD-128, 국도화학), Butyl Cellosolve(BC, Aldrich), Styrene(Aldrich), Methylmethacrylate(MMA, Aldrich), Acrylic acid(AA, Aldrich) 2-Ethyl hexyl acrylate(EHA, WEeng. Co., LTD.), Benzoyl peroxide(BPO, Aldrich) Triethylamine(TEA, Fluka)

2.2. 기기

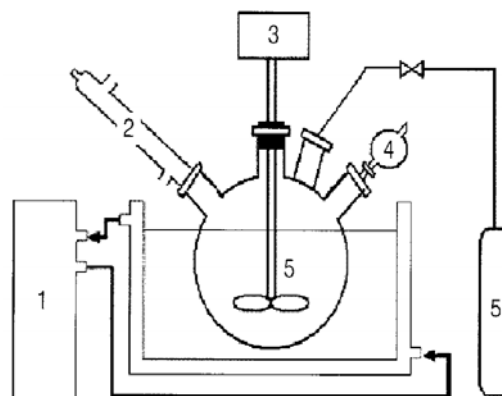
Fourier transforminfrared spectrophotometer (FT-IR 430, Jascow), UTM(Universal testing machine, Instron Co., U.S.A.), Scanning electron microscope(SEM, CX-100S, 코셀), Taber abrasion tester(TO 880T, (주)테스트원), Sun lamp(DW-300, 동성과학)

2.3. 수용성 우레탄과 에폭시 하이브리드 수지 합성

2.3.1. 수용성 에폭시의 합성

Fig. 2 에서 도시한 합성 장치는 저속 교반기, 콘덴서, 항온조, 5구 플라스크로 구성하였으며, 이를 이용하여 수성 에폭시 에멀전(waterborne epoxy emulsion, WEP) 합성하였다. 먼저 5구플라스크에 증류수와 YD-014와 BC를 투입하고 80 °C까지 승온시켜 에폭시 수지 용액을 합성하였다. 이어서 Styrene, MMA, AA, EHA, BPO(0.6g)을 혼합하여 아크릴 모너 혼합물을 형성한 후, 이를 상기 에폭시 수지에 1시간동안 적하하였으며, 이후 BPO(0.1g)를 넣고 3시간동안 교반하였다. 다음 공정으로 온도를 60 °C까지 냉각한뒤 TEA를 적하하여 중화한다음 증류수를 넣어 수용성 에폭시 수지

(고형분 30%)를 완성하였다(Fig. 3). 자세한 성분비는 Table 1에 나타내었다.



1. Temperature controller 2. Condenser
3. Motor 4. Dropping funnel
5. Nitrogen bombe 6. Mechanical stirrer

Fig. 2. Diagram of reactor for synthesis.

Table 1. The compounds used in waterborne polyurethane synthesis

Components	weight(g)
YD-014	240
BC	100
Styrene	20
MMA	10
AA	20
EHA	5
BPO	0.6, 0.1
TEA	30
WATER	659.967

2.3.2. 수용성 폴리우레탄-에폭시 하이브리드 수지의 합성

먼저 프리폴리머를 합성하기 위해서 4구 플라스크에 PPG와 NMP, DMPA를 넣은 다음 질소치환한 뒤 60 °C에서 2시간 동안 교반시켰다. 다음단계로 IPDI와 DBTDL을 천천히 플라스크에 적하한 뒤 85 °C에서 4시간동안 교반시켰다. 이때 반응물의 NCO함량은 dibutylamine역적정법으로 측정하여 잔류 NCO함량이 계산치에 도달했는지 확인하였다. 이후 반응조를 35 °C

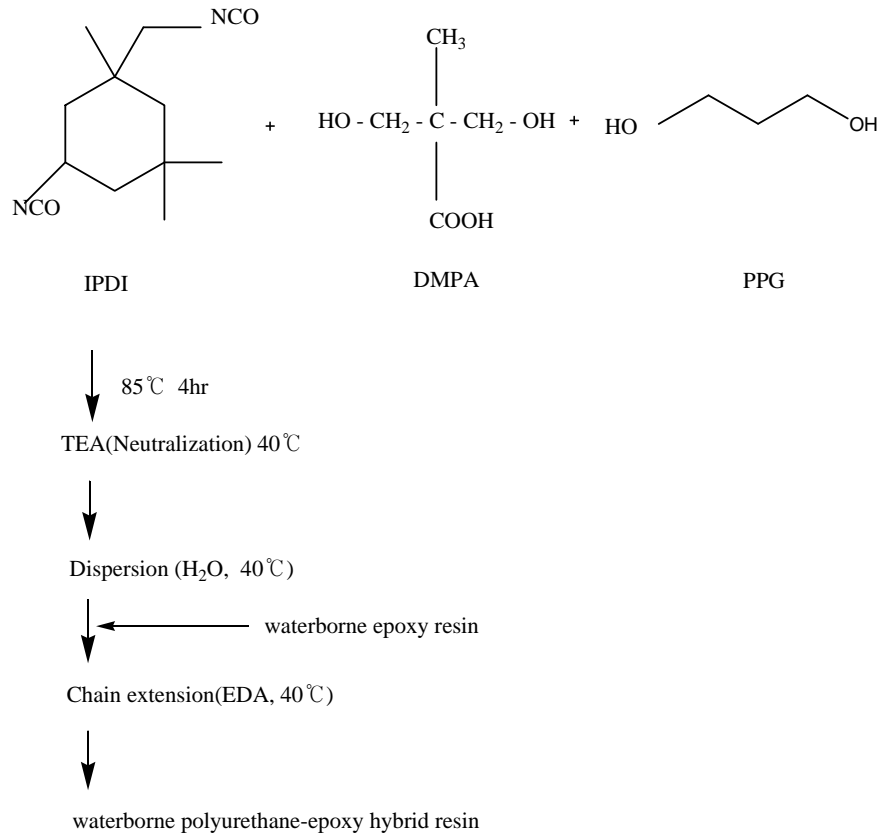


Fig. 3. Reaction schematic diagram of waterborne polyurethane-epoxy hybrid resin synthesis.

~ 40 °C까지 냉각시킨다. 이후 중화제로 TEA를 증류수와 혼합하여 1차 투입해 준 다음 rpm 300으로 교반시켜 중화를 완료하였다. 중화 완료 후 증류수를 추가 투입하여 수분산시켜 주었다. 이후 20분 더 교반시켜 분산을 완료 후 기 합성한 수용성 에폭시 수지를 적하 한 다음 충분히 교반해준다. 사출연장을 위해 EDA(수지 전체비율의 1%, 2%, 3%, 4%)를 증류수와 같이 천천히 2시간 동안 적하시켜 주었다. EDA 투입완료 후 3시간동안 교반시킨 뒤 소포제(BYK-080)을 0.2 % 넣고 1시간 동안 교반하여 각각 카르복실기를 이용한 수용성 우레탄수지(고형분 30%)를 합성하였다. 합성에 사용된 화합물은 Table 2와 같으며 합성 공정은 Fig. 3에 나타내었다.

Table 2. The compounds used in waterborne polyurethane-epoxy hybrid resin synthesis

Components	weight(g)
PPG-2000	71.62
IPDI	40.8
DMPA	10.81
NMP	20
TEA	8.15
DBTDL	0.015
EDA	1.3, 2.6, 4.03, 5.37
Waterborne epoxy	100
Water	214.58

3. 결과 및 고찰

3.1. FT-IR 분석

합성한 수용성 폴리우레탄과 우레탄-에폭시 hybrid resin의 시료는 a(EDA 1.3g적하), b(EDA 2.6g적하), c(EDA 4.03g적하), d(EDA 5.37g적하)로서 FT-IR이용하여 분석하였다. Fig. 4에서 (a), (b), (c), (d)는 우레탄작용기인 NH와 C=O인데 3200 cm^{-1} 부근에서 N-H 특성 피크가 나타났으며, 1730 cm^{-1} 부근에서 C=O 특성 피크가 확인되었다. 또한 2200 cm^{-1} 부근에서 N=C=O 특성 피크가 나타나지 않는 것으로 보아 이소시아네이트가 잔량 남지 않고 합성되어 폴리우레탄 수지가 형성됨을 알 수 있었다[5]. 또한 에폭시기의 C-O-C 특성 피크가 910 cm^{-1} 부근에서 나타났으며, 1250 cm^{-1} 부근에서 C-C 특성 피크가 확인되었으며, 우레탄과 에폭시의 복합된 양쪽 합성의 특성이 나타났음을 확인하였다.

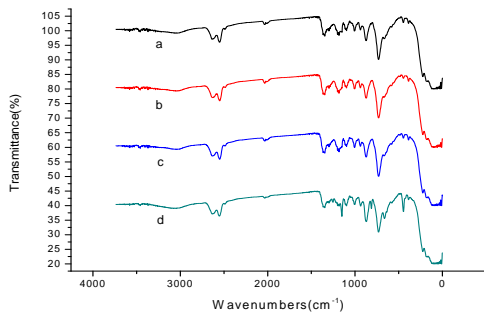


Fig. 4. FT-IR spectra of waterborne polyurethane-epoxy hybrid resins.

3.2. 기계적 물성 측정 분석

Table 3은 우레탄-에폭시 hybrid resin의 사슬 연장에 따른 내용제성과 내굴곡 물성을 측정할 수치이다. 기계적 물성 측정의 시료는 가죽 코팅에 필요한 1차적인 작업이 끝난 상태의 가죽(leather garment : 의류용 천연소가죽, (주)디아이스캡)에 각각의 코팅 수지를 0.1 mm 두께로 코팅한 다음 상온에서 24 시간 건조 후 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 10 hrs 건조시킨다. Table 3에서와 같이 내용제성 측정시에는 유기용제인 톨루엔을 가죽 표면에 2-3방울 적하 한 다음 24시간 후 변색정도를 Sun lamp로 Glay scale을 확인하였다. Table 3에서와 같이 hybrid resin에 EDA의 사슬 연장 비율에 따른 내용제성은 KS M 6882에 의거 5등급의 높은 등급을 시료 모두 나타냈으며, 굴곡도 또한 DIN 53328에 의거 10,000이상의 굴곡 안정성을 나타내었다. 내마모도 측정은 KS K 0815, ASTM 1175 시험방법에 의거하여 시험편의 무게를 측정 후 내마모도 측정장비에 의해서 Wheel number CS-10번으로 1,000사이클 회전 후 감소된 무게 측정을 하였으며, 굴곡성 시험은 DIN 53328 시험방법에 의거하여 가죽에 코팅된 시험편을 24 시간 동안 25 $^{\circ}\text{C}$ 증류수에 침하한 다음 굴곡실험을 하였다. 인장강도 및 연신율을 측정할 시험편을 두께 0.1 mm 너비 30 mm로 준비한 다음 인장시험기에 의해서 인장속도 100 \pm 20 mm/min으로 인장하였으며, 절단 될 때의 시험편의 단면적에 대한 최대 하중을 나타내는 측정 식은 다음 식(1)과 같고, 연신율을 계산식은 식(2)와 같다[10]. Table 4에서와 같이 내산성 실험은 준비된 필름 시험편을 각각 염산(99%, (주)대정)에 침하시킨 뒤 3일간 변화정도를 6시간 단위로 측정하였으며, 내용제성 실험과 같이

Table 3. Solvent resistance and flexibility test of polyurethane-epoxy hybrid resin in leather coatings

ITEM	UNIT	SAMPLES				METHOD
		a	b	c	d	
Solvent resistance	Grade	5	5	5	5	KS M 6882 (Toluene test)
Flexibility(wet)	Cycle	10,000 ↑	10,000 ↑	10,000 ↑	10,000 ↑	DIN 53328

Table 4. Acid(Hydrochloric acid) resistance test of polyurethane-epoxy hybrid resin in leather coatings

TIME (hr)	SAMPLES				METHOD
	a	b	c	d	
6	◎	◎	◎	◎	Hydrochloric acid
12	◎	◎	◎	◎	
18	◎	◎	◎	◎	
24	◎	◎	◎	◎	
30	◎	◎	◎	◎	
36	◎	◎	◎	◎	
42	◎	◎	◎	◎	
48	◎	◎	◎	◎	
54	◎	◎	◎	◎	
60	◎	◎	◎	◎	
66	◎	◎	◎	◎	
72	◎	◎	◎	◎	

VERY GOOD : ◎, GOOD : ○, NOMAL : △, BAD : ×

시료 전부 높은 내산성을 나타냄을 알 수 있다.

$$T = \frac{W}{S} \quad \rightarrow \quad (1)$$

위 식에서 T는 인장강도(kg_f/mm²)을 나타내고, W는 절단시의 최대하중(kg_f)을 S는 시험편의 단면적(mm²)(두께×너비)을 의미한다.

$$\text{연신율}(\%) = \frac{A^0 - A}{A} \times 100 \quad \rightarrow \quad (2)$$

위 식에서 A 는 초기길이, A⁰은 늘어난 길이를 의미한다.

Fig. 5의 그래프는 EDA 1.3g 적하한 수지(a)의 인장강도가 가장 낮게 나타났으며, 인장강도는 2.233 kg_f/mm²으로 측정되었으며 (b)는 2.242 kg_f/mm², (c)는 2.31 kg_f/mm², (d)는 2.386 kg_f/mm²임을 알 수 있었다. 이러한 각각의 물리적 특성에 기인해 폴리우레탄-에폭시 hybrid resin 인장강도 세기는 a<b<c<d 순으로 나타낼 수 있었으며 EDA의 사슬 연장 비율이 늘어남에 따라 hybrid resin의 필름 인장 강도가 강해짐을 알 수 있었다. 반대로 연신율의 경우 Fig. 6에서와 같이 EDA의 적하량이 증가함에 따라 필름의 연신율이 떨어짐을 알 수 있었으며, (a)의 경우

386 %, (b)는 354%, (c)는 336%, (d)는 297%임을 알 수 있었다. 내마모도의 경우 Fig. 7에서 확인할 수 있듯이 (a) 시료가 마모성이 가장 나쁜 48.2 mg 이며, 가장 마모성이 좋은 (d)의 경우 37.4 mg 로 내마모도는 a<b<c<d 임을 알 수 있었다. 이는 사슬연장제의 적하량의 증가에 따른 합성이 폴리우레탄-에폭시 hybrid resin 의 경화도 및 가축의 부착력 증가에 영향을 끼침을 알 수 있었다.

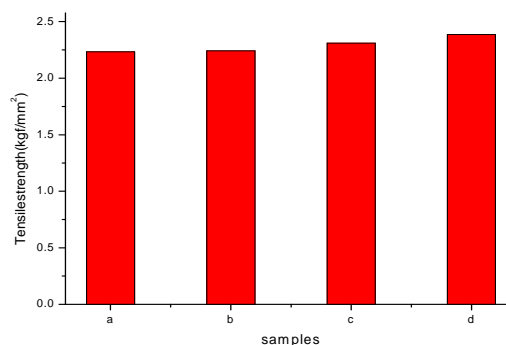


Fig. 5. Tensile strength curve of polyurethane-epoxy hybrid resin films.

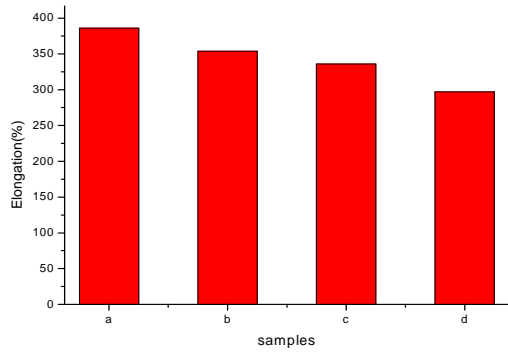


Fig. 6. Elongation curve of polyurethane-epoxy hybrid resin films.

Table 3의 결과에 나타난 내용제성과 내마모도의 측정후 표면을 SEM을 이용하여 각각 Fig. 8, Fig. 9에 나타내었으며, 내용제성과 마모도측정에 의한 결과에 따른 표면의 변화를 확인할 수가 있었다. Fig. 8은 톨루엔을 가죽 표면에 2-3방울 적하한 다음 24시간 후의 표면

상태를 SEM을 이용해 측정한 결과로 시료의 가죽에 코팅된 hybrid resin의 코팅 파괴 여부를 확인 할 수 있었다. 내마모성 측정에 관한 가죽 표면의 파괴정도는 Fig. 9에서와 같이 EDA의 함유가 높을수록 내마모성이 향상되어 표면의 파괴정도가 낮아짐을 알 수 있었다.

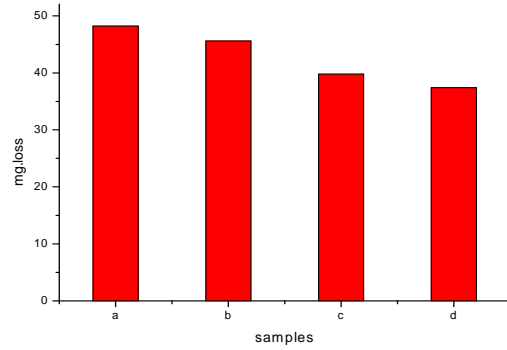


Fig. 7. Abrasion curve of polyurethane-epoxy hybrid resin in leather coatings.

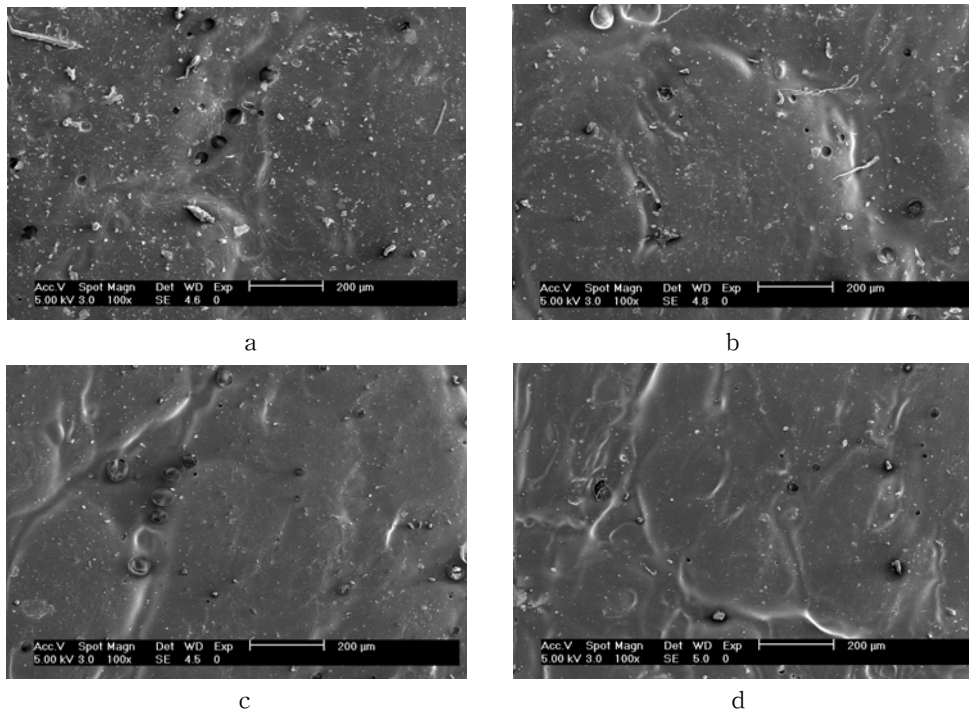


Fig. 8. Solvent resistance phenomena of polyurethane-epoxy hybrid resin coatings in leather surface by SEM.

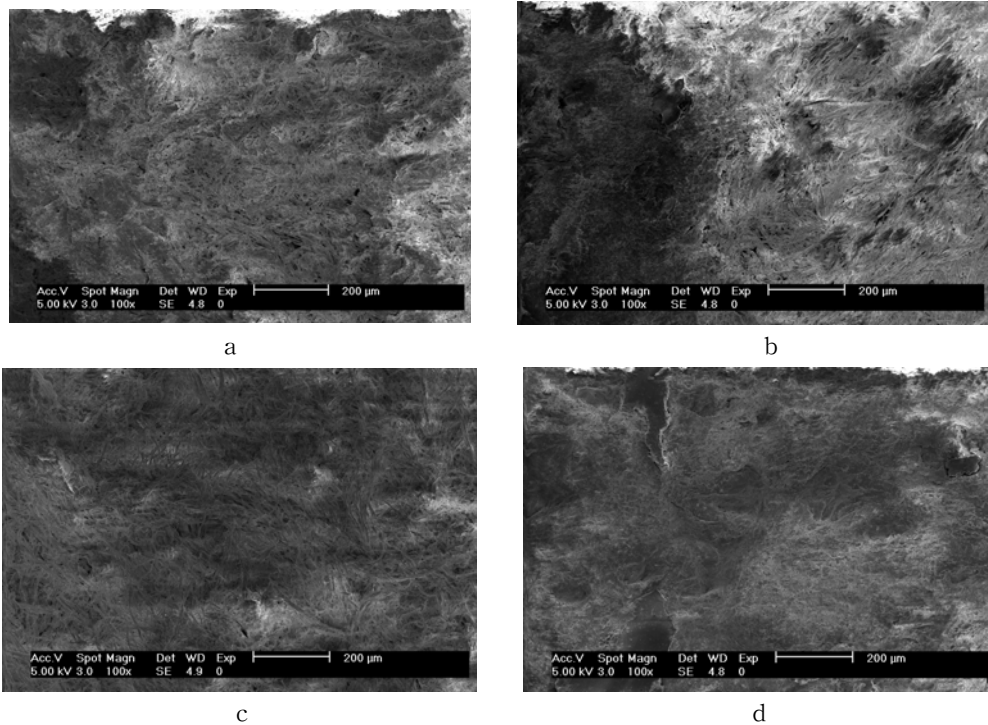


Fig. 9. Abrasion test phenomena of polyurethane-epoxy hybrid resin coatings in leather surface by SEM.

4. 결론

본 연구를 위해 먼저 수용성 에폭시를 합성하였으며, 이후 폴리우레탄 수지의 중화반응 이후 수분산 단계에서 수용성 에폭시를 적하후 EDA를 이용한 사슬연장을 통해 이들의 특성을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

내용제성 실험 결과 EDA의 함유에 따라 내용제성의 특성적 변화는 없었으며, 내굴곡성 실험을 통해서도 EDA의 함유에 따른 사슬연장후 물성의 저하도는 없었다.

인장강도 실험 결과 a(EDA 1.3g적하) 반응의 인장강도가 2.233 kgf/mm²으로 가장 취약했으며, EDA의 사슬연장 비율이 높아짐에 따라 인장강도가 점차 상승해 d(EDA 5.37g적하)의 사슬연장 반응의 경우에는 2.386 kgf/mm²으로 인장강도가 강해짐을 알 수 있었다. 내마모성 실험 결과 역시 인장강도와 같이 EDA의 함유량에 따른

사슬연장 반응에 따라 가장 EDA의 함유량이 적은 a(EDA 1.3g적하)의 경우가 내마모성이 가장 약했으며, d(EDA 5.37g적하)의 경우가 내마모성이 가장 높음을 알 수 있었다.

반대로 연신율의 경우 a(EDA 1.3g적하)의 경우가 연신율이 가장 높은 386 %로 알 수 있었으며 EDA의 함유가 가장높은 d(EDA 5.37g적하) 경우 가장 낮은 297% 임을 알 수 있었다.

또한 내산성의 경우에는 EDA의 함유에 따른 사슬연장 반응정도가 영향을 끼치지 않음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. A. R. Marrion (Ed.), The Chemistry and Physics of Coatings, Royal Society of Chemistry Paperbacks. 1 (1994).

2. F. M. B. Coutinho, M. C. Delpech, P. M. Q. Moura and S. D. S. Mello, Synthesis and molecular weight determination of urethane-based anionomers, *Polym. Bull.* vol. **37**, 1 (1996).
3. F. M. B. Coutinho and M. C. Delpech, Some properties of films cast from polyurethane aqueous dispersions of polyether-based anionomer extended with hydrazine, *Polym. Test.* vol. **15**, 103 (1996).
4. F. M. B. Coutinho, M. C. Delpech, L. S. Alves, Anionic waterborne polyurethane dispersions based on hydroxyl-terminated polybutadiene and poly(propylene glycol): synthesis characterization, *J. Appl. Polym. Sci.* vol. **80**, 566 (2001).
5. M. C. Delpech and F. M. B. Coutinho, Waterborne anionic polyurethanes and poly(urethane-urea)s: influence of the chain extender on mechanical and adhesive properties, *Polym. Test.* vol. **19**, 939 (2000).
6. P. Thomas, Waterborne and Solvent Based Surface Coating Resins and their Applications—Polyurethanes, *Sita Technology Ltd., London*, 141 (1999).
7. M. Angeles Perez-Limin. and, Francisca Ara n-Aisa, Ana M. Torro -Palaua, A. Cesar Orgiles-Barcelo A and Jose Miguel Martin-Martnezb, Characterization of waterborne polyurethane adhesives containing different amounts of ionic groups, *Int. J. of Adhesion and Adhesives*, vol. **25**, 507 (2005).
8. S. Sundar, N. Vijayalakshmi, S. Gupta, R. Rajaram, G. Radhakrishnan, Aqueous dispersions of polyurethane - polyvinyl pyridine cationomers and their application as binder in base coat for leather finishing, *Prog. Org. Coatings*, vol. **56**, 178 (2006).
9. V. L. Dimonie, E. S. Daniels, O. L. Shaffer, M. S. EI-Aasser, P. A. Lovell and M. S. EI-Aasser(Eds.), “Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers”, Wiley, New York, 293 (1997).
10. Y. K. Lee, S. Y. Cho, H. S. Park and J. P. Wu, Preparation and Characterization of Polyurethane Emulsion Modified with Halogen Compound, *J. Kor. oil Chemist's Soc.*, vol. **18**, 241 (2001).
11. Z. Zhaoying, H. Yuhui, L. Bing and C. Guangming, Studies on particle size of waterborne emulsions derived from epoxy resin, *Eur. Polym. J.* vol. **37**, 1207 (2001).
12. Alex Wegmann, Chemical resistance of waterborne epoxy/amine coatings, *Prog. Org. Coatings*, vol. **32**, 231 (1997).
13. Elisabete Almeida, Dulcinea Santos, Jorge Uruchurtu, Corrosion performance of waterborne coatings for structural steel, *Prog. Org. Coatings*, vol. **37**, 131 (1999).
14. K. H. Park, Y. S. Lee, J. Y. Song, S. Lee, S. I. Kim, The Effect of Thermal Decomposition of Epoxy Resin for a Variation of Hardener, *J. Kor. oil Chemist's Soc.*, vol. **24**, 397 (2007).
15. W. B. Im and H. S. Park, Preparation and Physical Properties of Polyurethane Flame Retardant Coatings by Phosphate-Containing Modified Polyester/TDI-Adduct, *J. Kor. oil Chemist's Soc.*, vol. **15**, 77 (1998).
16. J. W. Lim, S. M. Yun and N. H. Jeong, Synthesis of Epoxy Functionalized Fluoro-silicone Surfactant, *J. Kor. oil Chemist's Soc.*, vol. **27**, 87 (2010).
17. J. Y. Lee, K. J. Kim, Study on Properties of Waterborne Polyurethane-Epoxy Hybrid Resin for Leather Garment Coatings, *J. Kor. oil Chemist's Soc.*, 27(3), 325 (2010).