

수용성 폴리우레탄-아크릴 하이브리드수지의 합성 및 사슬 연장에 관한 연구

이주엽[†] · 김기준

대진대학교 공과대학 화학공학과
(2011년 4월 25일 접수 ; 2011년 4월 27일 채택)

A Study of Chain Extension and Synthesis in Waterborne Polyurethane-Acrylic Hybrid Resin

Joo-Youb Lee[†] · Ki-Jun Kim

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

(Received April 25, 2011 ; Accepted April 27, 2011)

Abstract : In this study we experimented that how chain extension influences to waterborne urethane-acrylic hybrid resin for leather garment coatings. We knew that polyurethane-acrylic hybrid resins had 5 grades of solvent resistance. Tensile strength measured in the polyurethane-acrylic resin(EDA 5.37 g, 1.928 kg_t/mm²) had the most strong strength. Also polyurethane-acrylic hybrid resin(EDA 5.37 g, 30.2 mg. loss) had better result than other hybrid resins. EDA contents higher, we obtained low elongation and low flexibility. In this result, chain extension of waterborne polyurethane-acrylic hybrid resin showed the effect in leather coating with ratio of EDA.

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

1. 서론

최근 친환경적인 코팅제의 개발에 대한 필요성들이 코팅산업 전반에 많이 요구 되고 있다. 그러나 친환경적인 수성 수지를 현재의 사용 가공 공정에 적용할 때 은폐력, 광택, 내수성, 방청성, 내화학성, 부착성 등의 물성에 있어서 용제 도료에 비해 현저하게 열등할 뿐 만 아니라 도장시의 작업성, 스프레이 도장조건, 도료의 저장성 등의 물성이 불량하여 연구가 매우

시급한 상황이다. 그나마 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[1-3].

일반적으로 많이 사용되고 있는 폴리우레탄은 hydroxyl 혹은 amino 기를 갖는 diol 혹은 polyol 과 diisocyanate 혹은 polyisocyanates의 축합반응에 의하여 생성된다[4].

Isocyanate의 강력한 반응성은 polyol 과 반응하여 폴리우레탄을 합성하는데 반응 매체 사

[†]주저자 (E-mail : ljooyoub@hanmail.net)

용 여부, 반응순서, 그리고 경화정도의 다양성으로 인하여 flexible 혹은 rigid foam, adhesive 와 binder, elastomer 그리고 paint 및 coating 재료로 그 사용 범위가 광범위하다. Paint 및 coating용 재료로서의 폴리우레탄은 그 사용량 및 종류의 다양성에 있어서 그 중요성이 인식되고 있으며, 특히 수용성 폴리우레탄의 사용량도 증가 추세이다[5].

수용성 폴리우레탄(waterborne polyurethane, WPU)에서 polyol 수지의 제조에서 분자내 poly ethylene oxide기의 도입은 polymer의 수용화를 증진시키고, 전해물질에 대해서 안정한 상태를 유지시키며, 저온에서도 수분산체가 겔화되지 않도록 하는 functional group(작용기)로 작용하였다. polymer내에서 음이온성 우레탄기를 형성케하는 dimethylolpropanoic acid의 carboxyl기는 아민 중화에 의해 염이 형성되며, polymer 말단에 존재하게 되는 polyol의 수산기는 경화 시 경화 수지의 잔존 isocyanate기와 반응하여 우레탄기를 생성함으로써 강인한 도막을 형성시킨다[6-9].

또한 본 연구에서는 waterborne polyurethane-acrylic hybrid resin 에 사용될 waterborne acrylic(WAC)의 경우 ethyl acrylate monomer(EAM)을 사용한 waterborne acrylic binder를 합성하였다. 일반적으로 피혁 코팅 수지의 물리 화학적 물성 및 고급화 가공에 필수로 waterborne polyurethane이 사용되고 있으나, 그 가격이 일반 waterborne acrylic binder보다 10배 이상 고가로 폴리우레탄 단독으로 코팅하기에는 많은 어려움이 있어 경제적인 측면에서 필수불가결하게 acrylic binder를 사용하고 있다. 또한 피혁 표면 가공 시 요구되는 내후성과 투명성에서 우레탄은 acrylic resin 보다 떨어지는 취약점이 있다. 그리고 단순히 waterborne acrylic binder와의 혼용 사용시에는 우레탄과 아크릴의 pH의 충돌로 인한 겔화되는 현상이 발생해 가공 시 SPRAY 노즐에 막힘 현상이 발생하기도 한다. 따라서 이러한 문제점들을 해결할 수 있는 polyurethane과 acrylic emulsion hybrid 합성이 중요하다[10]. 본 연구에서는 피혁 가공시 가죽표면의 물리 화학적 물성 및 고급화 가공에 사용되고 있는 수용성 폴리우레탄 수지와 수용성 아크릴을 이용한 하이브리드 수지를 합성 하였으며, 일반적으로 합성 완료된 수용성 폴리우레탄과 수용성

아크릴의 단순 혼합 형태가 아닌 수용성 폴리우레탄의 합성 중 prepolymer의 중화 이후 단계에 수용성 아크릴을 공중합 형태로 합성 후 사슬연장제인 EDA의 함유량에 따른 hybrid 수지의 물성의 변화를 피혁 표면에 코팅 적용하여 실험하였다.

2. 실험

2.1 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), Sodium acetate(SA, Aldrich), Sodium lauryl sulphate(SLS, Aldrich), Ammonium persulfate(APS, Aldrich), Sodium metabisulfite(SBS, Aldrich), Ethyl acrylate monomer(EAM, Aldrich), Acrylonitrile(AN, Aldrich), Itaconic acid(IA, Aldrich), n-Methylolacrylamide(MMA, Aldrich), A-103 (disodium ethoxylated nonylphenol half ester of sulfosuccinic acid, Cytec industries) Nonylphenol(NP, 동남합성) 30 물을 사용하였다.

2.2 기기

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

2.3. 수용성 우레탄과 아크릴 하이브리드 수지 합성

2.3.1. 수용성 아크릴의 합성

합성 장치는 저속 교반기, 콘텐서, 항온조, 5구 플라스크로 구성하였으며, 이를 이용하여 수성 아크릴 에멀전 (waterborne acrylic emulsion, WAC) 합성하였다. Fig. 1에서는 수

성 아크릴 에멀전의 제조법을 나타내었는데 먼저 5구 플라스크에 증류수와 준비한 SA와 증류수, SLS(100%)와 소량의 음이온계면활성제 A-103을 섞은 유화제를 투입 후 73°C까지 30분 교반하면서 승온 한다. 이후 따로 준비해 놓은 증류수에 SLS 30%, NP-30 몰, EAM, AN, MA, IA를 섞어 교반해놓은 단량체를 5% 먼저 투입 후 교반한 다음 APS와 증류수 그리고 SBS를 섞어놓은 촉매제를 20% 투입하였다. 이후 15분간 교반 후 80°C에서 나머지 SBS를 섞어놓은 촉매 제80%와 5% 기 투입한 단량체를 3시간 동안 적하 한다. 촉매제는 15분 간격으로 투입한다. 이후 30분 교반 후 70°C ~ 75°C에서 1시간동안 교반하여 WAC를 합성한다[11]. 합성에 사용된 시약의 배합비는 Table 1과 같다.

Table 1. The compounds used in waterborne acrylic synthesis

Components	weight(g)
SA	0.4
SLS	100%(5), 30%(8)
APS	1.5
SBS	1.2
NP-30	12
EAM	431
AN	15
N-M	24
IA	4
WATER	1171.567

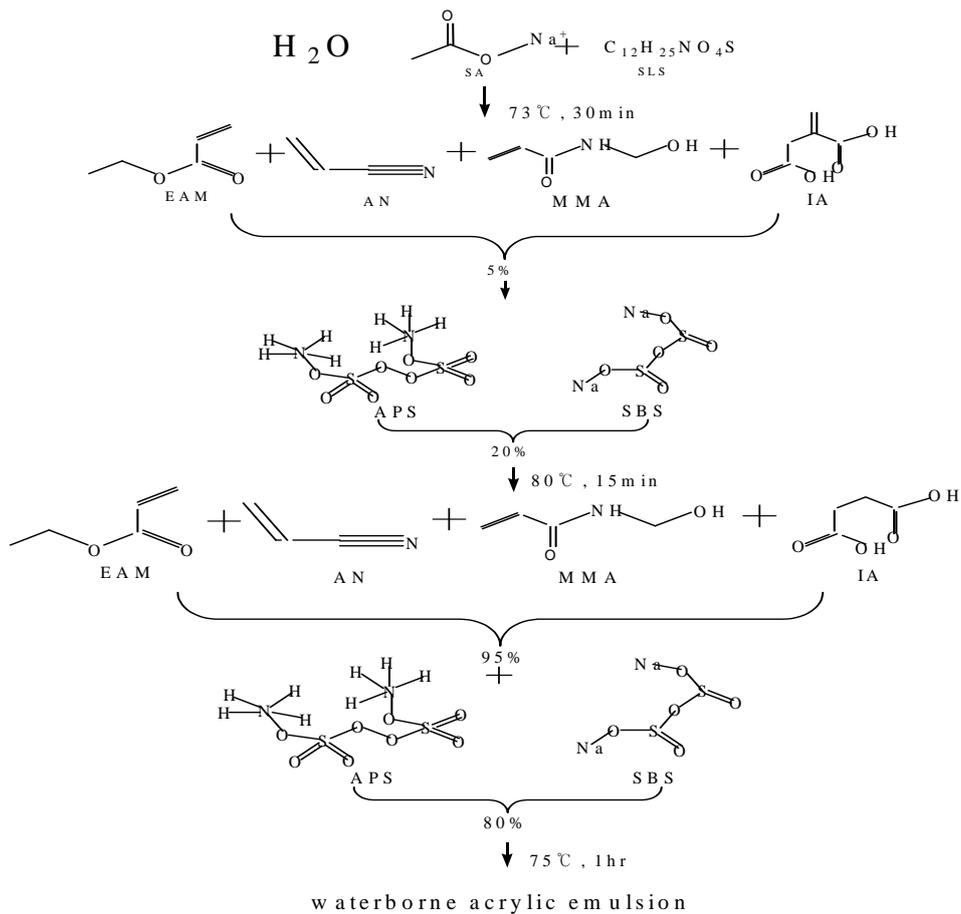


Fig. 1. Reaction schematic diagram of waterborne acrylic resin synthesis.

2.3.2. 수용성 폴리우레탄-아크릴 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 4시간 동안 교반시켰다. 이때 반응물의 NCO함량은 dibutylamine역적정법으로 측정하여 잔류 NCO함량이 계산치에 도달했는지 확인하였다. 이후 반응조를 35°C ~ 40°C까지 냉각시킨다. 이후 중화제로 TEA를 증류수와 혼합하여 1차 투입해 준 다음 300 rpm 으로 교반시켜 중화를 완료하였다. 중화 완료 후 증류수를 추가 투입하여 수분산시켜 주었다. 이후 20분 더 교반시켜 분산을 완료 후 기 합성한 수용성 아크릴 수지를 적하 한 다음 충분히 교반해준다[12]. 사슬연장을 위해 EDA {수지 전체비율의 1%(1.3 g), 2%(2.6 g), 3%(4.03 g), 4%(5.34 g)}를 증류수와 같이 천천히 2시간 동안 적하시켜 주었다. EDA 투입 완료 후 3시간동안 교반시킨 뒤 소포제 (BYK-080)을 0.2% 넣고 1시간 동안 교반하여 각각 카르복실기를 이용한 수용성 우레탄수지를 합성하였다. 합성에 사용된 화합물은 Table 2와 같으며, 합성 공정은 Fig. 2에 나타내었다.

Table 2. The compounds used in waterborne polyurethane-acrylic 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 acrylic resin	100
Water	214.58

3. 결과 및 고찰

3.1 FT-IR 분석

합성한 수용성 폴리우레탄과 우레탄-아크릴 hybrid resin의 시료는 a(EDA 1.3 g 적하), b(EDA 2.6 g 적하), c(EDA 4.03 g 적하), d(EDA 5.37 g 적하)로서 FT-IR이용하여 분석하였다. Fig. 3에서 우레탄작용기는 NH 와 C=O인데 3200 cm^{-1} 부근에서 N-H 특성피크가 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. 또한 아크릴기의 C-S 특성 피크가 990 cm^{-1} 부근에서 나타났으며, 1250 cm^{-1} 부근에서 C-C 특성 피크가 확인되었다[13].

3.2 기계적 물성 측정 분석

Table 3은 우레탄-아크릴 hybrid resin의 사슬 연장도에 따른 내용제성과 내굴곡 물성을 측정할 수치이다. 기계적 물성 측정의 시료는 가죽 코팅에 필요한 1차적인 작업이 끝난 상태의 가죽(leather grament : 의류용 천연소가죽, (주)디아이씨켄)에 각각의 코팅 수지를 0.1 mm 두께로 코팅한 다음 상온에서 24시간 건조 후 80°C에서 10시간 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 6882 에 의거 5등급의 높은 등급을 시료 모두 나타냈으며, 굴곡도 또한 DIN 53328 에 의거 10,000이상의 굴곡 안정성을 나타내었다. 내마모도 측정은 KS K 0815, ASTM 1175 시험방법에 의거하여 시험편의 무게를 측정 후 내마모도 측정 장비에 의해서 Wheel number CS-10번으로 1,000 싸이클 회전 후 감소된 무게 측정을 하였으며, 굴곡성 시험은 DIN 53328 시험방법에 의거하여 가죽에 코팅된 시험편을 24시간 동안 25°C 증류수에 침하한 다음 굴곡 실험을 하였다. 인장강도 및 연실율 측정은 필름 시험편을 두께 0.1 mm 너비 30 mm 로 준비한

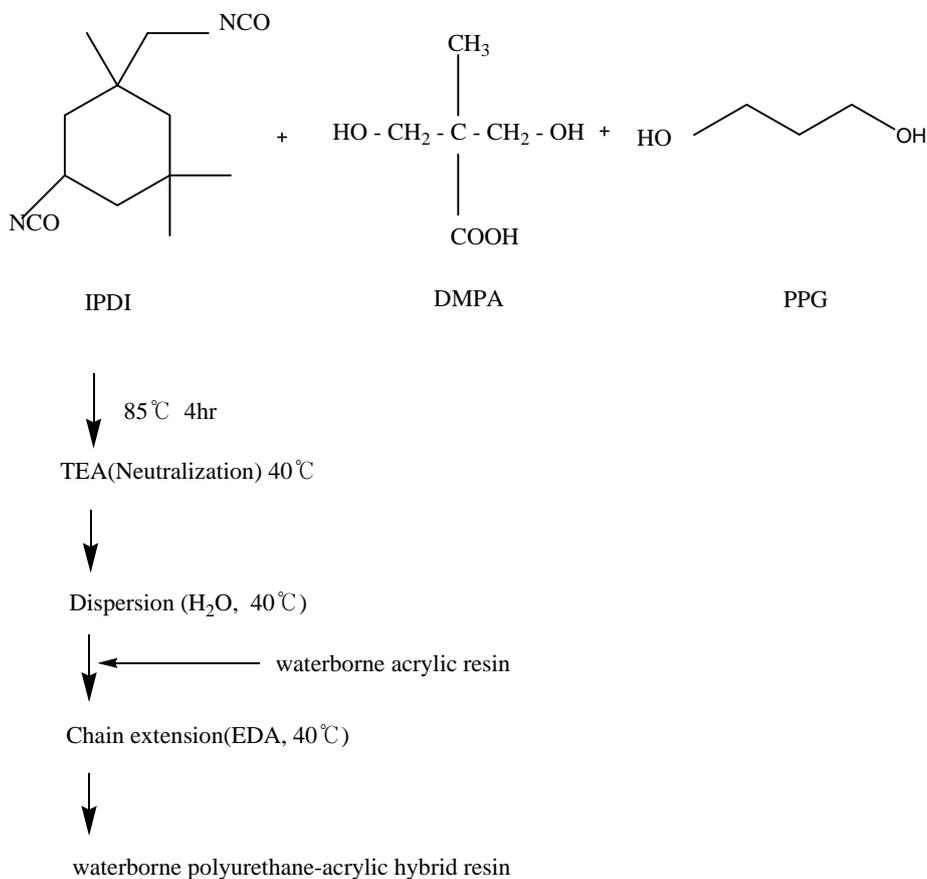
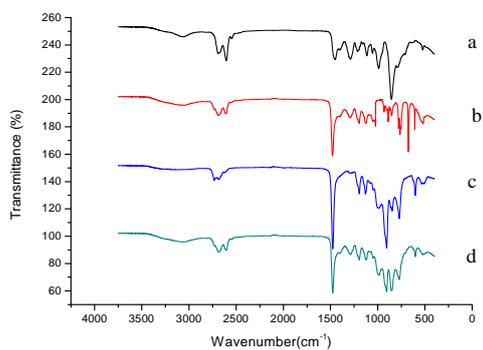


Fig. 2. Reaction schematic diagram of waterborne polyurethane-acrylic hybrid resin synthesis.



다음 인장시험기에 의해서 인장속도 100 ± 20 mm/min으로 인장하였으며, 절단 될 때의 시험편의 단면적에 대한 최대 하중을 나타내는 측정 식은 다음 식(1)과 같고, 연신율 계산식은 식(2)와 같다[14]. Table 4에서와 같이 내산성 실험은 준비된 필름 시험편을 각각 염산(99%, (주)대정)에 침하시킨 뒤 3일간 변화정도를 6시간 단위로 측정하였으며, 내용제성 실험과 같이 시료 전부 높은 내산성을 나타냄을 알 수 있다.

Fig. 3. FT-IR spectra of waterborne polyurethane-acrylic hybrid resins.

Table 3. Solvent resistance and flexibility test of polyurethane-acrylic 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-acrylic 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 : ○, NORMAL : △, BAD : ×

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

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

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

위 식에서 A 는 초기길이, A⁰은 늘어난 길이를 의미한다.

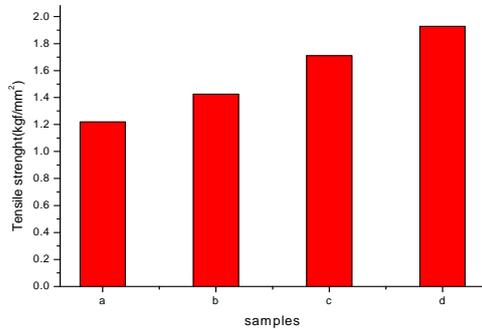


Fig. 4. Tensile strength bar graph of polyurethane-acrylic hybrid resin films.

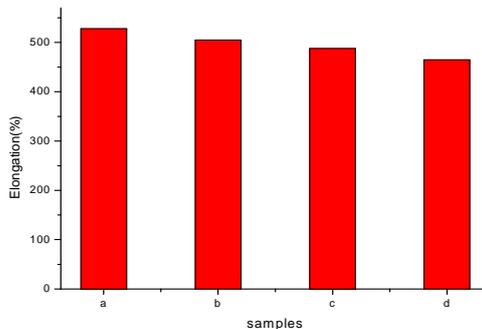


Fig. 5. Elongation bar graph of polyurethane-acrylic hybrid resin films.

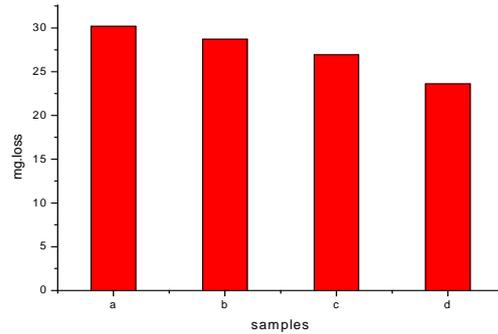


Fig. 6. Abrasion bar graph of polyurethane-acrylic hybrid resin in leather coatings.

Fig. 4의 그래프는 EDA 1.3 g 적하한 수지 (a)의 인장강도가 가장 낮게 나타났으며, 인장강도는 1.220 kgf/mm²으로 측정되었으며 (b)는 1.426 kgf/mm², (c)는 1.711 kgf/mm², (d)는 1.928 kgf/mm²임을 알 수 있었다. 이러한 각각의 물리적 특성에 기인해 폴리우레탄-아크릴 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. 5에서와 같이 EDA의 적하량이 증가함에 따라 필름의 연신율이 떨어짐을 알 수 있었으며, (a)의 경우 528%, (b)는 505%, (c)는 488%, (d)는 465%임을 알 수 있었다. 내마모도의 경우 Fig. 6에서 확인할 수 있듯이 (a) 시료가 마모성이 가장 나쁜 30.2 mg 이며, 가장 마모성이 좋은 (d)의 경우 23.61 mg 로 내마모도는 a<b<c<d임을 알 수 있었다. 이는 사슬연장제의 적하량의 증가에 따른 합성이 폴리우레탄-아크릴 hybrid resin 의 경화도 및 가죽의 부착력 증가에 영향을 끼침을 알 수 있었다.

Table 3의 결과에 나타난 내용제성과 내마모도의 측정후 표면을 SEM을 이용하여 각각 Fig. 7, Fig. 8 에 나타내었으며, 내용제성과 마모도 측정에 의한 결과에 따른 표면의 변화를 확인할 수가 있었다.

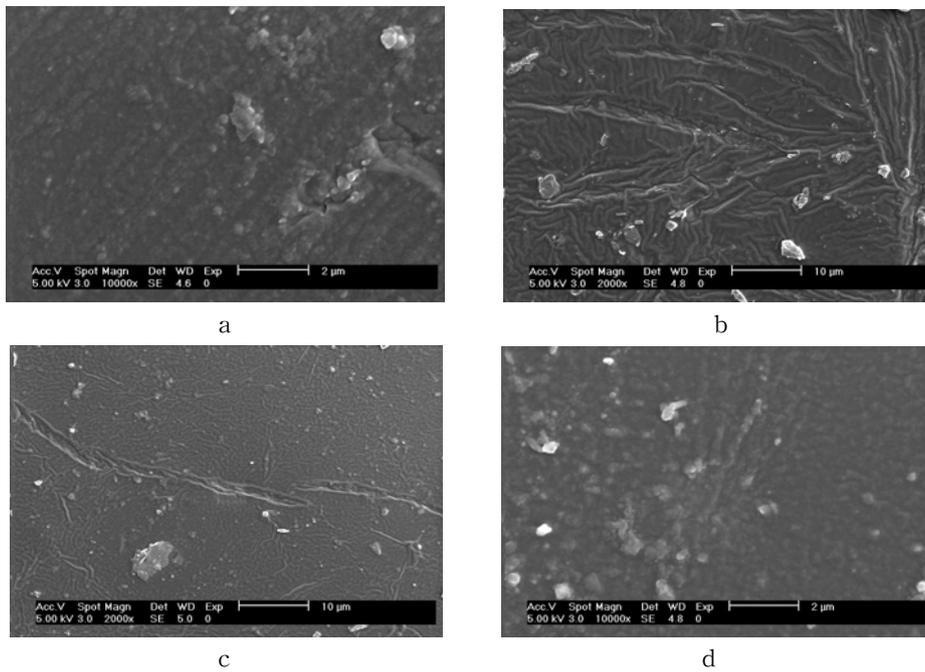


Fig. 7. Solvent resistance phenomena of polyurethane-acrylic hybrid resin coatings in leather surface by SEM.

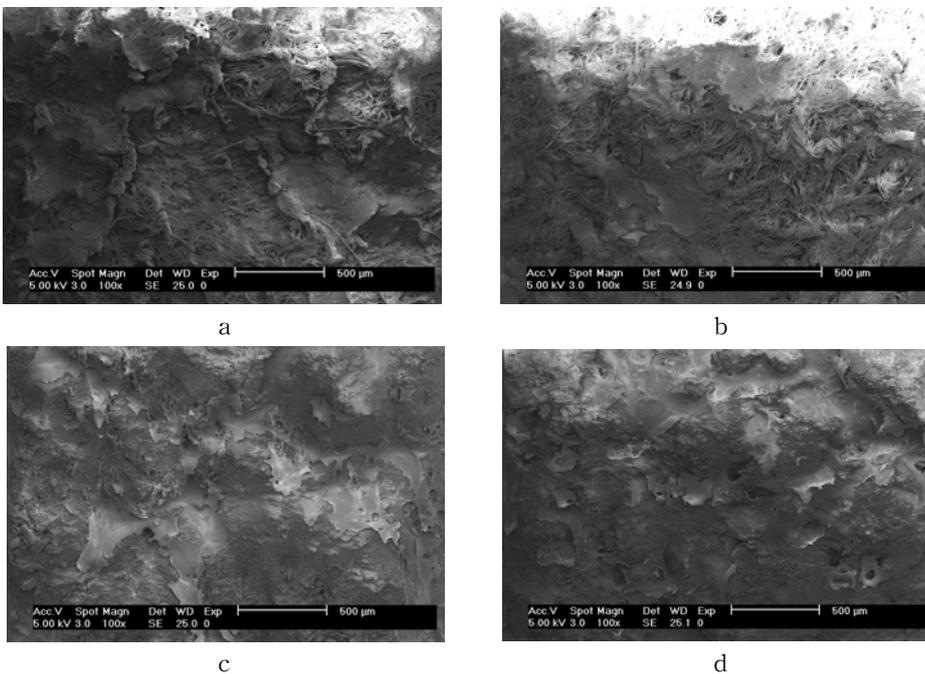


Fig. 8. Abrasion test phenomena of polyurethane-acrylic hybrid resin coatings in leather surface by SEM.

4. 결 론

본 연구를 위해 먼저 수용성 아크릴을 합성하였으며, 이후 폴리우레탄 수지의 중화반응 이후 수분산 단계에서 수용성 아크릴을 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 1.3 g적하) 반응의 인장강도가 1.220 kgf/mm²으로 가장 취약했으며, EDA의 사슬연장 비율이 높아짐에 따라 인장강도가 점차 상승해 d(EDA 5.37 g적하)의 사슬연장 반응의 경우에는 1.928 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 1.3 g적하)의 경우가 내마모성이 가장 약했으며, d(EDA 5.37 g적하)의 경우가 내마모성이 가장 높음을 알 수 있었다. 반대로 연신율의 경우 a(EDA 1.3 g적하)의 경우가 연신율이 가장 높은 386 %로 알 수 있었으며 EDA의 함유가 가장 높은 d(EDA 5.37 g적하) 경우 가장 낮은 297% 임을 알 수 있었다. 또한 내산성의 경우에는 EDA의 함유에 따른 사슬연장 반응정도가 영향을 끼치지 않음을 알 수 있었다.

위의 결과에 따라 EDA의 함유에 따른 사슬연장반응은 폴리우레탄-아크릴 하이브리드수지의 기계적인 물성에 영향을 끼침을 알 수 있었다.

참고문헌

1. J. Y. Lee, and 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).
2. A. R. Marrion (Ed.), The Chemistry and Physics of Coatings, *Royal Society of Chemistry Paperbacks*. 1 (1994).
3. J. Y. Lee, and K. J. Kim, Study on Mechanical Properties of Waterborne Polyurethane-Acrylic Hybrid Resin for Leather Coatings, *J. Kor. Oil Chemist's Soc.*, **27(2)**, 188 (2010).
4. 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.* **37**, 1 (1996).
5. Elisabete Almeida, Dulcinea Santos, and Jorge Uruchurtu, Corrosion performance of waterborne coatings for structural steel, *Prog. Org. Coatings*, **37**, 131 (1999).
6. 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.*, **15**, 77 (1998).
7. J. M. Yeh, C. T. Yao, C. F. Hsieh, H. C. Yang, and C. P. Wu, Preparation and properties of amino-terminated anionic waterborne-polyurethane-silica hybrid materials through a sol-gel process in the absence of an external catalyst. *European Polymer Journal*, **44**, 2777 (2008).
8. F. M. B. Coutinho, M. C. Delpech, and L. S. Alves, Anionic waterborne polyurethane dispersions based on hydroxyl-terminated polybutadiene and poly(propylene glycol): synthesis characterization, *J. Appl. Polym. Sci.* **80**, 566 (2001).
9. 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.* **19**, 939 (2000).
10. P. Thomas, Waterborne and Solvent Based Surface Coating Resins and their Applications - Polyurethanes, *Sita Technology Ltd., London*, 141 (1999).

11. Richard A. Brown, Richard G. Coogan, Dave G. Fortier, Michael S. Reeve, and Joseph D. Rega, Comparing and contrasting the properties of urethane/acrylic hybrids with those of corresponding blends of urethane dispersions and acrylic emulsions. *prog. Org. Coatings*, **52**, 73 (2005).
12. Y. Okamoto, Y. Hasegawa, and F. Yoshino, Urethane/acrylic composite polymer emulsions. *Prog. Org. Coatings*, **29**, 175 (1996).
13. S. Sundar, N. Vijayalakshmi, S. Gupta, R. Rajaram, and G. Radhakrishnan, Aqueous dispersions of polyurethane - polyvinyl pyridine cationomers and their application as binder in base coat for leather finishing, *Prog. Org. Coatings*, **56**, 178 (2006).
14. M. Hirose, J. Zhou, and K. Nagai, The structure and properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsions. *Prog. Org. Coatings*, **38**, 27 (2000).