

Full-Grain 피혁용 수용성 아크릴 Base coat 수지의 합성 및 물성측정 연구

이주엽[†] · 김기준

대진대학교 공과대학 화학공학과
(2011년 9월 10일 접수 ; 2011년 9월 26일 채택)

A Study of Synthesis and Mechanical property measurement for Waterborne Acrylic Base coat Resin in Full-Grain Leather

Joo-Youb Lee[†] · Ki-Jun Kim

Department of Chemical Engineering, Daejin University
Pochun 487-711, Korea
(Received September 10, 2011 ; Accepted September 26, 2011)

Abstract : In this study we experimented that how polyurethane effect to acrylic-polyurethane resin in Full-Grain leather coatings. First of all, we consummated waterborne acrylic emulsion and waterborne polyurethane resin, Than we prepared F.G leathers which were coated by acrylic resin and acrylic-polyurethane resins. According to measured data for solvent resistance, acrylic resin and acrylic-polyurethane resins had good property. Sample a(WAC) had most low strength(2.10 kg_f/mm²) and sample d(WAC 93 : WPU 7) had most high strength(3.41 kg_f/mm²). Also we knew that most good property of abrasion is d(47.4 mg). In elongation case, a(WAC) had most good result(645 %) in this experiment.

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

1. 서론

최근 사회 전반적으로 친환경적인 코팅제의 개발에 대한 필요성들이 코팅산업 전반에 많이 요구 되고 있다[1-3]. 휘발성 유기용제를 포함한 코팅제료를 친환경적인 수계 고분자로 대체 하기 위한 연구의 일환으로 수용성 아크릴과 수용성 폴리우레탄이 많이 활용되어 지고 있으

며, 상기 두가지의 고분자 수지는 섬유, 피혁, 고무, 목재, 점착제, 코팅제, 도료, 페인트등 중요한 재료로 많이 사용되고 있다. 특히 피혁산업에서 수용성 아크릴 수지는 저렴한 생산원가로 많이 활용되어지고 있다[4-6].

일반적으로 피혁에 사용되는 수용성 아크릴 수지는 아크릴산, 메틸메타아크릴레이트, 메타크릴산, 2-에틸헥실아크릴레이트 등의 아크릴 단량체와 스티렌 모노머를 공중합시켜 합성하고 있다.

그러나 피혁산업이 점차 발전함에 있어서 요

[†]주저자 (E-mail : jooyoub@hanmail.net)

구되는 기대 물성치는 점차 높아지고 있는 실정에 아크릴 수지가 가지고 있는 약한 물성의 보완이 중요시 되고 있다. 이에 피혁 산업계에서는 수용성 아크릴 수지에 기타 충전제 및 첨가제를 혼합하여 아크릴 수지의 단점인 인장강도, 내마모성, 내열성 등 기계적인 물성을 높이기 위해 많은 노력 중에 있다.

본 연구에서는 수용성 아크릴 수지의 물성을 보완하기 위해 수계 고분자 수지중 수용성 폴리우레탄 수지를 일정량씩 혼합하여 물성 변화에 대해 연구하였다.

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

수용성 폴리우레탄에서 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 우레탄 기를 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 [7-9].

상기 수용성 폴리우레탄을 수용성 아크릴에 첨가시에 단순히 Blending 방법을 사용하면 우레탄과 아크릴의 pH의 충돌로 인한 겔화되는 현상이 발생해 가공 시 SPRAY 노즐에 막힘 현상이 발생하기도 한다. 따라서 이러한 문제점들을 해결할 수 있는 수용성 아크릴과 수용성 폴리우레탄의 합성이 중요하다[10, 11].

본 연구에서는 상기 합성한 수용성 아크릴 수지와 아크릴-폴리우레탄 혼합수지를 이용하여 Full-Grain 피혁 가죽표면에 코팅 처리 한 후 기계적 물성의 변화를 분석 하였다.

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 아크릴과 수용성 우레탄수지 합성

2.3.1. 수용성 아크릴의 합성

합성 장치는 저속 교반기, 콘텐서, 항온조, 5구 플라스크로 구성하였으며, 이를 이용하여 수용성 아크릴 에멀전 (waterborne acrylic emulsion, WAC) 합성하였다. Fig. 1에서는 수성 아크릴 에멀전의 제조법을 나타내었는데 먼저 5구 플라스크에 증류수와 준비한 SA와 증류수, SLS(100%)와 소량의 음이온계면활성제 A-103을 섞은 유화제를 투입 후 73 °C 까지 30분 교반하면서 승온 한다. 이후 따로 준비해 놓은 증류수에 SLS 30%, NP-30 물, 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 °C 에서 나머지 SBS를 섞어놓은 촉매제 80% 와 5% 기 투입한 단량체를 3시간 동안 적하 한다. 촉매제는 15분 간격으로 투입한다. 이후 30분 교반 후 70 °C ~ 75 °C 에서 1시간동안 교반하여 WAC를 합성한다. 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	13
EAM	431
AN	15
N-M	24
IA	4
WATER	1171.567

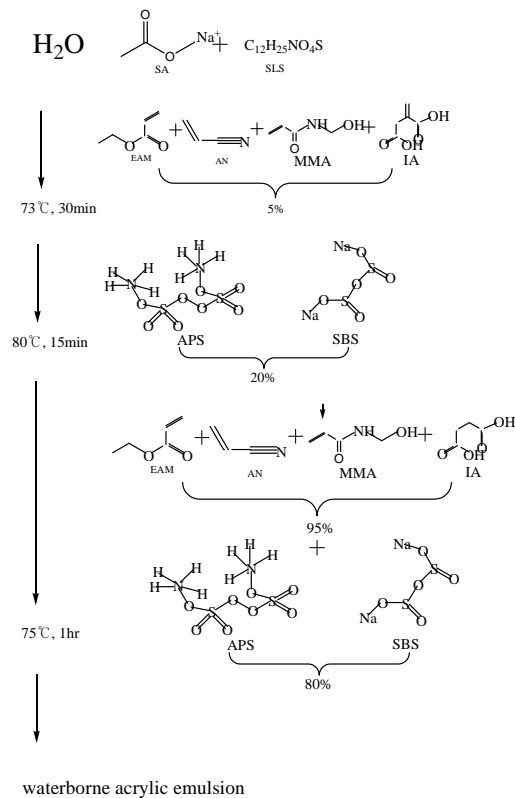


Fig. 1. Reaction schematic diagram of waterborne acrylic resin synthesis.

2.3.2. 수용성 폴리우레탄수지의 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 사슬연장을 위해 EDA를 천천히 2시간 동안 적하시켜 주었다. EDA 투입완료 후 3시간동안 교반시킨 뒤 소포제(BYK-080)을 0.2% 넣고 1시간 동안 교반하여 카르복실기를 이용한 수용성 우레탄수지(waterborne polyurethane resin, WPU)를 합성하였다. 합성에 사용된 화합물은 Table 2와 같으며, 합성 공정은 Fig. 2에 나타내었다.

Table 2. The Compounds Used in Waterborne Polyurethane Resin Synthesis

Components	Weight(g)
PPG-2000	71.62
IPDI	40.8
DMPA	10.81
NMP	20
TEA	8.15
DBTDL	0.015
EDA	1.4
Water	214.58

3. 결과 및 고찰

3.1. FT-IR 분석

합성한 수용성 아크릴수지와 수용성 아크릴-폴리우레탄 혼합수지의 시료는 a(WAC), b(WAC 97 : WPU 3), c(WAC 95 : WPU 5), d(WAC 93 : WPU 7)를 준비하였다. FT-IR이 용하여 분석한 결과는 Fig. 3와 같다. Fig. 3에

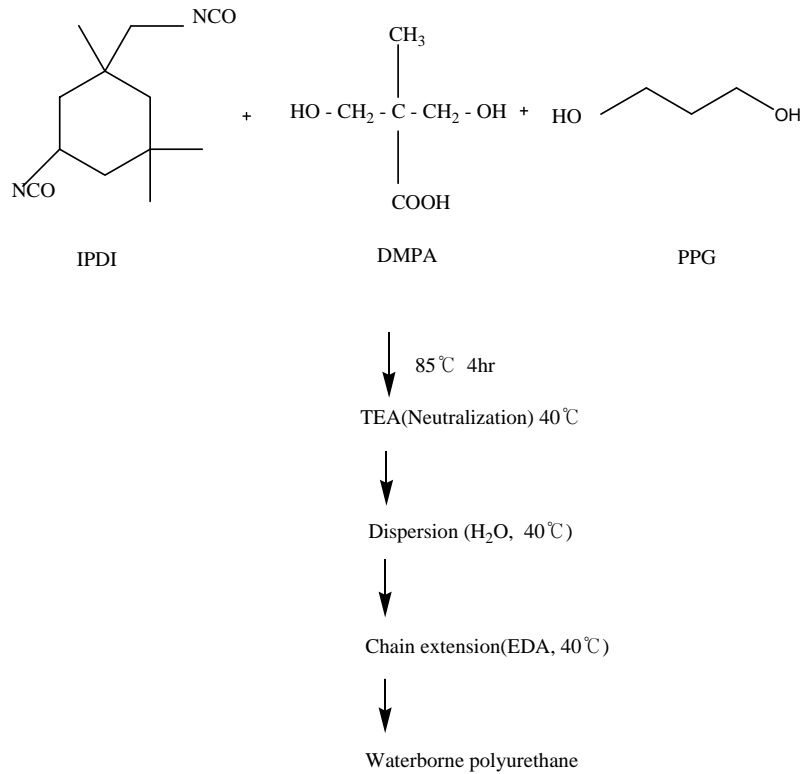


Fig. 2. Reaction schematic diagram of waterborne polyurethane resin synthesis.

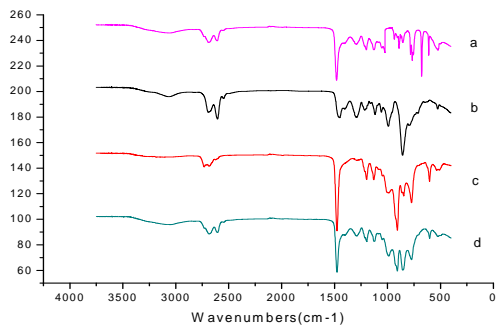


Fig. 3. FT-IR spectra of waterborne acrylic resin and acrylic-polyurethane resins.

서 (a)는 아크릴 특성피크인 C-S 피크가 990 cm^{-1} 부근에서 나타났고, S=O의 경우에는 1300 cm^{-1} 및 1500 cm^{-1} 부근에서 나타났음을 확인할 수 있었으며, (b), (c), (d)에서는 아크릴 특

성 피크와 더불어 우레탄작용기인 NH 와 C=O 피크가 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 잔량이 남지 않고 합성되어 폴리우레탄 수지가 형성됨을 알 수 있었다.

3.2. 기계적 물성 측정 분석

Table 3은 아크릴과 아크릴-우레탄 resin의 내용제성과 인장강도, 내마모도, 연신율을 측정 한 수치이다. 기계적 물성 측정의 시료는 가죽 코팅에 필요한 1차적인 작업이 끝난 상태의 가죽(Full Grain : 천연소가죽), (주)디아이씨캡)에 각각의 코팅 수지를 0.2 mm 두께로 코팅한 다음 상온에서 24시간 건조후 80°C 에서 10시간 건조시킨다. Table 3에서와 같이 내용제성 측정 시에는 유기용제인 톨루엔을 가죽 표면에 2-3 방울 적하 한 다음 24시간 후 변색정도를 Sun

Table 3. Mechanical Properties Test of Acrylic Resin and Acrylic-Polyurethane Resins in Leather Coatings

ITEM	UNIT	SAMPLES				METHOD
		a	b	c	d	
Solvent resistance	Grade	5	5	5	5	KS M 6882 (Toluene test)
Tensile strength	kgf/mm ²	2.10	2.52	2.96	3.41	KS M 6882
Elongation	%	645	632	611	583	KS M 6882
Abrasion	mg. loss	52.3	50.5	49.9	47.4	ASTM 1175 (H-22, 1,000 cycle)

Table 4. Acid(Hydrochloric acid) Resistance Test of Films

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 : ×

lamp로 Glay scale을 확인하였다. Table 3에서와 같이 아크릴 수지와 아크릴-폴리우레탄 수지의 내용제성은 KS M 6882 에 의거 5등급의 높은 등급을 시료 모두 나타냈으며, 내마모도 측정은 KS K 0815, ASTM 1175 시험방법에 의거하여 시험편의 무게를 측정한 후 내마모도 측정 장비에 의해서 Wheel number CS-10번으

로 1,000 사이클 회전 후 감소된 무게 측정을 하였다. 인장강도 및 연실율 측정은 필름 시험편을 두께 0.2 mm 너비 30 mm 로 준비한 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. Table 4에서와 같이 내산성 실험은 준비된 필름 시험편을 각각 염산(99%, (주)대정)에 침하시킨 뒤 3일간 변화정도를 6시간 단위로 측정하였으며, 내용제성 실험과 아크릴 수지가 가장 낮은 것으로 나타났으며, 우레탄의 함량이 높아질수록 내산성이 높아짐을 알 수 있었다.

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

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 A는 초기길이, A⁰은 늘어난 길이를 의미한다.

Table 3의 결과에 나타난 내마모도, 인장강도, 연신율의 측정값을 Fig 4, Fig 5, Fig 6에 Bar 그래프를 통해 나타내었으며, 내용제성과 내마모도 측정 표면을 SEM을 이용하여 각각 Fig. 7, Fig. 8에 나타내었으며, 내용제성과 마모도 측정에 의한 결과에 따른 표면의 변화를 확인할 수가 있었다.

Fig. 4의 그래프에서 아크릴 단독 (a)의 내마모성이 가장 낮게 나타났으며, 내마모도는 52.3 mg으로 측정되었으며 우레탄 수지가 가장 많이 혼합된 (d)의 경우 내마모도가 47.4 mg로 우레탄수지의 비율이 높아짐에 따라 코팅된 가죽 표면의 강도가 높아짐을 알 수 있었다. 인장강도의 경우 Fig. 5에서와 같이 폴리우레탄의 혼합비율이 증가함에 따라 필름의 인장강도 측정 수치가 높아짐을 알 수 있었으며, (a)의 경우 2.10 kgf/mm²으로 가장 낮은 수치를 나타내었으며, (d)의 인장강도 측정 수치는 3.41 kgf/mm²으로 가장 높은 수치가 나타났다. 반대로 연신율의 경우 Fig. 6에서 확인 할 수 있듯이 (a) 시료가 연신율이 가장 좋은 645%이었으며, (d)의 경우 가장 낮은 583%로 우레탄의 혼합비율이 높아짐에 따라 측정 수치가 낮아짐을 알 수 있었다.

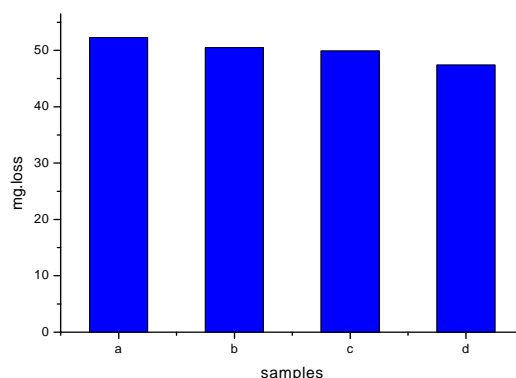


Fig. 4. Abrasion bar graph of acrylic resin and acrylic-polyurethane resins in leather coatings.

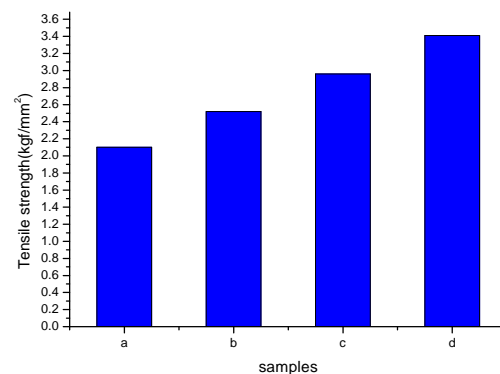


Fig. 5. Tensile strength bar graph of acrylic resin and acrylic-polyurethane resins in leather coatings.

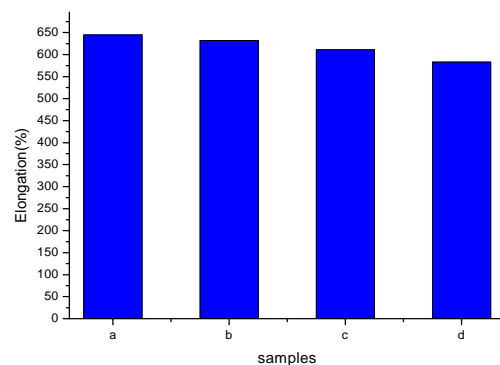


Fig. 6. Elongation bar graph of acrylic resin and acrylic-polyurethane resins in leather coatings.

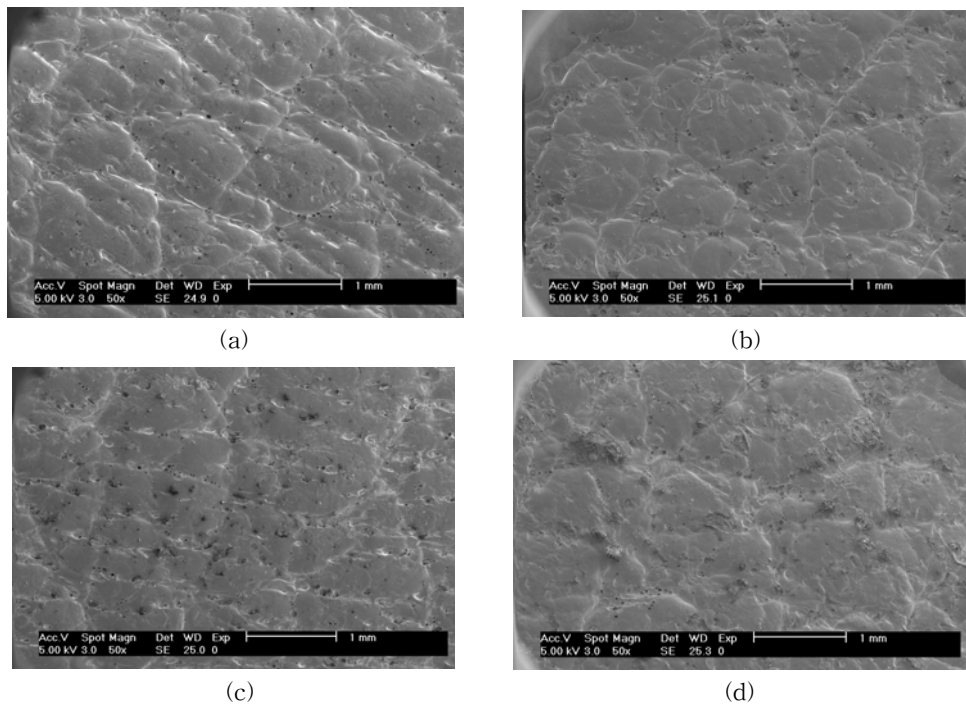


Fig. 7. Solvent resistance phenomena of acrylic resin and acrylic-polyurethane resins coatings in leather surface by SEM.

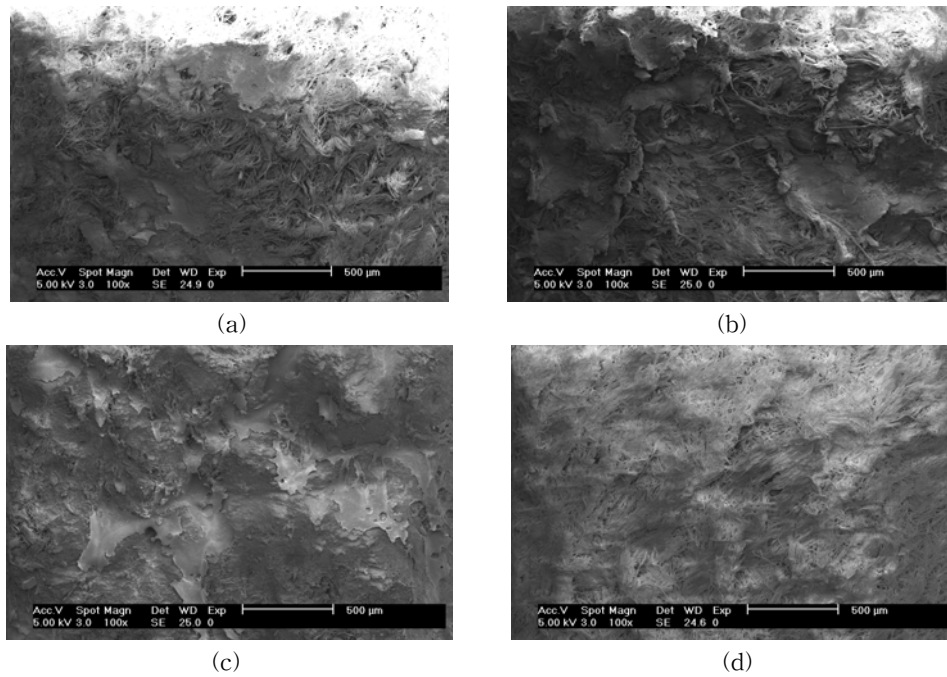


Fig. 8. Abrasion phenomena of acrylic resin and acrylic-polyurethane resins coatings in leather surface by SEM.

4. 결 론

본 연구를 위해 먼저 수용성 아크릴을 합성하였으며 이후 폴리우레탄 수지합성 한 후 각각의 수지를 혼합하여 아래와 같은 분석 결과를 얻었다.

내용제성 실험 결과 폴리우레탄 수지의 함유에 따라 Toluene 의 가속 표면 파괴도가 낮아짐을 알 수 있었다.

인장강도 실험 결과 a(WAC) 인장강도가 2.10 kg/mm²으로 가장 약했으며, 폴리우레탄 수지의 함유가 늘어남에 따라 인장강도가 점차 상승해 d(WAC 93 : WPU : 7)의 경우에는 3.41 kg/mm² 으로 인장강도가 강해짐을 알 수 있었다. 내마모성 실험 결과 역시 인장강도와 같이 폴리우레탄 함유량에 따라 a(52.3 mg)의 경우가 내마모성이 가장 약했으며, d(47.4 mg)의 경우가 내마모성이 가장 높음을 알 수 있었다.

반대로 연신율의 경우 a의 경우가 연신율이 가장 높은 645 %로 알 수 있었으며 폴리우레탄 수지의 함유가 가장 높은 d의 경우 가장 낮은 583 % 임을 알 수 있었다. 또한 내산성의 경우에는 폴리우레탄 수지의 함유에 따라 내산성이 조금 높아짐을 알 수 있었으나, 아크릴 수지 자체의 내산성 또한 우수함을 확인 할 수 있었다.

위의 결과에 따라 수용성 아크릴 수지에 수용성 폴리우레탄 수지의 혼합 비율이 높아짐에 따라 피혁 표면 코팅시의 물성에 변화가 있음을 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**, 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**, 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. R. A. Brown, R. G. Coogan, D. G. Fortier, M. S. Reeve. J. D. Rega, Comparing and contrasting the properties of urethane/acrylic hybrids with those of corresponding blends of urethane dispersions and acrylic emulsion. *Prog. Org. Coatings*, **52**, 73 (2005).
7. M. Hirose, J. Zhou, K. Nagai, The structure and properties of acrylic-polyurethane hybrid emulsion. *Prog. Org. Coatings*, **38**, 27 (2000).
8. L. K. Aggarwal, P. C. Thapliyal, S. R. Karade, Properties of polymer-modified mortars using epoxy and acrylic emulsion, *Con. Bul. Materials*, **21**, 379 (2007).
9. Y. Okamoto, Y. Hasegawa, F. Yoshino, Urethane/acrylic composite polymer emulsions, *Prog. Org. Coatings*, **29**, 175 (1996).
10. V. I. Yeliseyeva, N. G. Zharkova, A. V. Chubarova, P. I. Zubov, Emulsion polymerization of lower alkyl acrylates, *Polym. Sci. U.S.S.R.*, **7**, 171 (1965).
11. S. K. Kim, P. W. Shin, D. C. Lee, Synthesis of Water Soluble Acrylic Modified Epoxyester Resin and Physical Properties of Coatings, *J. Kor. Oil Chemist's Soc.*, **28**, 35 (2011).