

Lamb skin 코팅용 polyether polyol을 이용한 hard segment를 형성하는 polyurethane compound의 합성 및 물성에 관한 연구

이주엽[†] · 남상성^{*}

중원대학교 방재안전공학과, *자원순환환경공학과
(2014년 6월 3일 접수; 2014년 6월 27일 수정; 2014년 6월 27일 채택)

A study on properties and synthesis of polyurethane compound formed hard segments by polyether polyol for lamb skin coat

Lee Joo-Youb[†] · Nam Sang-Sung^{*}

[†]Department of Disaster Management and Safety Engineering,
^{*}Department of Resource Recycling and Environmental Engineering,
Jungwon University, Chungbuk 367-805, Korea
(Received June 3, 2014; Revised June 27, 2014; Accepted June 27, 2014)

요약 : 본 연구에서는 hard segment를 형성하고 있는 폴리우레탄을 합성한 다음 피혁산업에서 마감 코팅시 많이 사용되고있는 폴리에틸렌왁스의 적하량을 점차 증가시켜 필름 및 Lam skin에 코팅에 적용하여 변화하는 물성을 측정하였다. 내용제성 측정 결과 높은 내용제성 물성을 지닌 폴리우레탄 수지에 폴리에틸렌왁스의 함량에 따른 물성적 변화는 크게 나타나지 않았다. 인장 강도 측정치에서는 폴리우레탄 단독 필름의 측정치가 1.235 kgf/mm²로 가장 높은 수치를 나타내었으며, 폴리에틸렌왁스의 함량이 제일 높은 PUD-EW3가 가장 낮은 인장력 1.022 kgf/mm²를 나타내었다. 또한 내마모도 측정에서는 PUD가 제일 높은 52.22 5mg.loss로 우수한 물성변화를 나타내었고, 연실율의 경우 역시 우레탄 단독 코팅인 PUD가 698%로 가장 높은 수치를 나타내었다.

주제어 : 고분자수지, 수분산, 폴리우레탄, 가죽 코팅, 왁스

Abstract : For this research, prepared polyurethane dispersion of hard segment type and polyethylene emulsion wax. Use these resin, this article has been analyzed about mechanical properties variation by increasing amount of polyethylene emulsion wax on Lam skin leather and dried film.

According to measure data for solvent resistance, PUD had good property. As known in the results, increase of polyethylene wax constant did not influence to big variation of hybrid resin properties. As test of tensile strength, PUD had good tensile characteristic(1.235 kgf/mm²) and PUD-

[†]Corresponding author
(E-mail: jake20@jwu.ac.kr, ssnam@jwu.ac.kr)

EW4 had lowest tensile characteristic(1,022 kg/mm²). As same as tensile characteristic, abrasion test determined PUD(52,225 mg.loss) had highest properties. In elongation case, PUD showed 698 % modulus which was best properties in this experiment.

Keywords : polymer resin, dispersion, polyurethane, leather coatings, wax

1. 서론

최근 휘발성 유기용제(VOC : Volatile Organic Compounds)가 대기오염을 일으키는 원인으로 주목되어 유기용제를 사용하는 코팅재료는 점차 규제대상이 되어 사용범위가 제한되고 있다[1-5]. 이에 따라 피혁산업전반에 걸쳐서도 유기용제를 사용한 코팅제 및 조재약품들이 수성화 되고 있는 추세이다. 이러한 흐름의 선두에는 유럽 피혁 가공회사들이 흐름을 이끌고 있으며 유럽 및 수출생산 기지로 많이 이용되고 있는 중국피혁산업 역시 유기용제 마감제는 사용을 금하고 있는 실정이다[5]. 이에 국내 피혁산업도 점차 유기용제를 사용한 락가 및 코팅마감제를 수성 조제품으로 바꾸고 있다. 이중 친환경 마감 코팅제인 수용성 고분자 수지로 폴리우레탄(PUD : Polyurethane Dispersion)이 많이 사용되어지고 있다[6-7]. 초창기 수분산 폴리우레탄은 불안정하여 도막형성에 문제가 있었고, 이런 문제를 해결하기위해 추가로 계면활성제를 투입하여 안정성과 피착제에 대한 습윤력을 향상시켰으나 [8-10] 요구되어지는 물성중 하나인 내수성의 저하로 최근에는 폴리우레탄 사슬에 친수성 그룹(hydrophilic group)을 도입하거나 hybrid화하여 안정화하는 방법이 개발되어 1액형 수지가 합성되어 용제형 폴리우레탄과 비슷한 물성 및 안정성을 지니게 되었다[11-12]. 그러나 피혁가공 최종 마감제로 사용하기에는 사람이 느끼는 감성적인 부분을 무시할수 없어 플라스틱과 같은 느낌을 주는 우레탄 단독 처리는 상품가치의 저하로 나타났으며 이에 각종 조제를 브렌딩하여 사용하고 있는 추세이다. 본 연구에서는 마감제로 사용되고 있는 피혁 조제중 폴리에틸렌 왁스를 이용하여 피혁 코팅 마감 고분자 수지를 완성하였다.

일반적으로 폴리에틸렌 왁스는 폴리프로필렌이 첨가되면 유동성, 수축률 및 표면광택을 개선하는 특성을 가지므로 용해진행율(melt flow rate)향상제로서 사용된다. 또한 인쇄잉크의 내마모성 향상

제, 응괴방지제, 도료의 광택소거제, 표면활제, 내마모성 향상제로 사용되고 있다[13]. 저밀도 형태는 고밀도 형태보다 소입경 고점도의 안정산 분산이 되는 반면 내마모 효과는 떨어지는 특징이 있다[14-15]. 폴리스틸렌, 폴리카보네이트, 페놀수지, 우레탄수지등에서는 상용성이 결여되어 이들 수지의 성형시의 금형이형제나 활제로서 이용되나 에멀전 상태의 폴리에틸렌 왁스는 수분산 폴리우레탄과 상용성이 우수하여 피혁산업에서는 고밀도 에멀전 폴리에틸렌 왁스를 이용 하고 있다.

본 연구에서는 현 피혁 산업 분야 중에서 고가의 경제적인 가치를 지니는 Lam skin 에 hard segment를 형성하는 폴리우레탄과 폴리에틸렌 왁스를 hybrid화하여 피혁 표면에 코팅 처리하여 폴리에틸렌 왁스의 적하량이 코팅 필름의 물성에 어떠한 영향을 주는지 각각의 물성 변화를 분석하였다.

2. 실험

2.1. 시약

수용성 폴리우레탄 수지의 합성시 사용한 시약은 PPG(poly propylene glycol 분자량 1000, 2000), isoporon diisocyanate(IPDI, Aldrich), dimethylolpropionic acid(DMPA, GEO), n-methyl-2-pyrrolidone(NMP, BASF), dibutyltin dilaurate(DBTDL, Aldrich), triethylamine(TEA Aldrich), ethylene diamine(EDA, Aldrich)이며, 폴리에틸렌왁스 에멀전(solid : 30%)은 (주)디아이스켐의 PE-200을 이용하였다.

2.2. 기기

합성한 하이브리드 수지의 분석을 위해 FT-IR(Fourier transform infrared spectrophotometer 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), 등의 분석기기를 활용하였다.

2.3. 수분산 폴리우레탄 수지의 합성 및 폴리우레탄-폴리에틸렌 hybrid수지 준비

2.3.1 수분산 폴리우레탄

프리폴리머를 합성하기위해서 4구 플라스크를 40°C에서 건조 시킨 후 질소치환하면서 PPG-1000, 2000을 NMP, DMPA와 같이 넣은 뒤 60°C에서 2시간 교반시켜 준비한다. 다음단계로 IPDI를 넣은 뒤 분산시킨 후 DBTDL을 플라스크에 투입한 뒤 85°C에서 4시간 교반시켜준다. 이때 반응물의 NCO 함량은 dibutylamine역적 정법으로 측정하여 잔류 NCO함량이 계산치에 도달했는지 확인한다. 이후 플라스크를 35°C ~ 40°C까지 냉각시킨다. 이후 중화제로 사용한 TEA를 증류수와 혼합하여 1차 투입해준 다음 rpm 300으로 교반시켜 중화를 완료시켰다. 중화 완료 후 증류수를 추가 투입하여 수분산 시켜준다. 이후 20분 더 교반시켜 분산을 완료 후 EDA를 증류수와 같이 천천히 1시간 Dropping 시켜준다. EDA 투입완료 후 3시간 교반시킨 뒤 소포제(BYK-080)을 0.2%넣고 1시간 동안 교반하여 카르복실기를 이용한 수분산 우레탄수지(solid 30%)를 합성한다. Table 1에는 수분산 폴리우레탄 합성에 이용된 시약의 조성비를 나타내었다.

2.3.2 폴리우레탄-폴리에틸렌 왁스(DPU-EW) 준비

먼저 합성된 수분산 폴리우레탄(DPU) 수지를 30°C±5를 유지하면서 폴리에틸렌 왁스를 각각 일정 비율로 blending하여 샘플을 준비한다. Table 2은 상기 합성한 DPU 수지의 폴리에틸렌 왁스 비율에 따른 샘플 조성을 정리하였다.

Table 1. Synthesis Composition of Polyurethane Dispersion

Synthesis reagents	Weight(g)
PPG-2000	40.62
PPG-1000	20.32
IPDI	40.8
DMPA	10.81
NMP	20
TEA	8.15
DBTDL	0.015
EDA	1.4
Water(ion-exchange water)	237.71

3. 결과 및 고찰

3.1. FT-IR 분석

합성한 수용성 폴리우레탄수지를 FT-IR을 이용하여 분석한 결과는 Figure 2와 같다. Figure 2에서 우레탄작용기인 NH와 C=O인데 2950cm⁻¹ 부근에서 N-H 특성피크가 나타났으며, 1700cm⁻¹ 부근에서 C=O 특성 피크가 확인되었다. 또한 1305cm⁻¹ 부근에서 C-N 진동이 측정되었으며, 1110cm⁻¹ 부근에서는 C-O-C polyetherdiol 진동이 확인되었다. 2200cm⁻¹ 부근에서 N=C=O 특성 피크가 나타나지 않는 것으로 보아 이소시아네이트가 잔량이 남지 않고 합성되어 폴리우레탄 수지가 형성됨을 알 수 있었다.

Table 2. The Compounds used in Hybrid Resin Analysis

Components	DPU	DPU-EW1	DPU-EW2	DPU-EW3	DPU-EW4
polyurethane dispersion	100%	98%	96%	94%	92%
polyethylene wax	0%	2%	4%	6%	8%

다이아씨켄)에 각각의 코팅 수지를 0.2mm 두께로

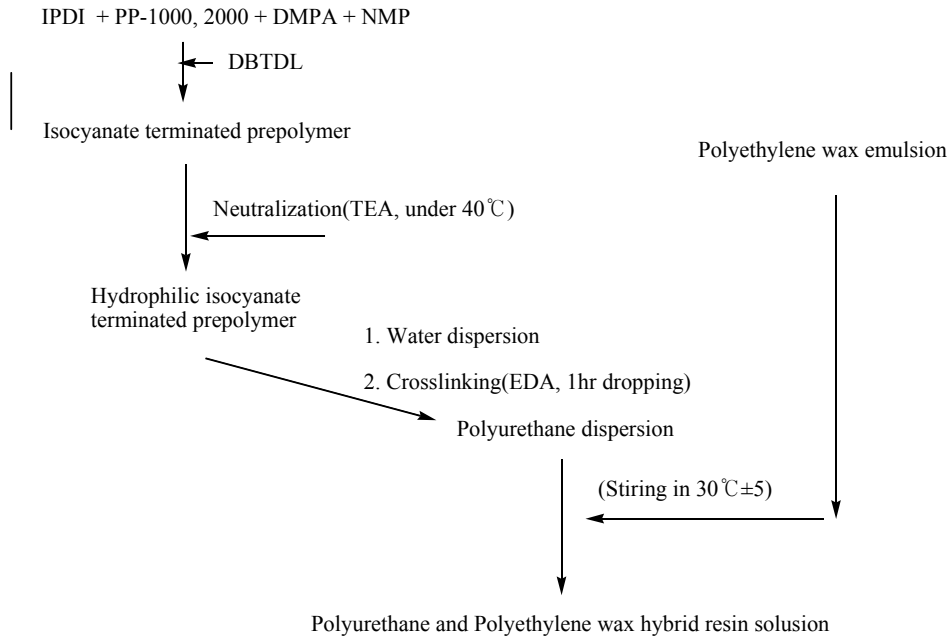


Fig. 1. Synthetic schematic of polyurethane-polyethylene wax resin.

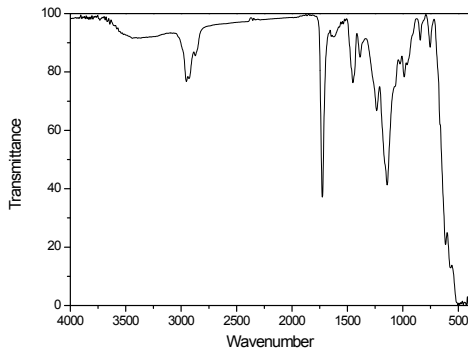


Fig. 2. FT-IR spectra of polyurethane dispersion.

3.2. 기계적 물성 측정 분석

수분산 폴리우레탄수지와 폴리우레탄수지에 폴리에틸렌왁스가 함유되어 수지를 lam skin에 코팅 처리한 샘플의 내용제성 및 내마모도를 측정 한 수지와 필름 가공 처리한 수지의 인장강도와 연실율을 측정 한 수지를 Table 3에 표기하였다. 물성 측정의 시료는 가죽 코팅에 필요한 1차가공이 끝난 상태의 가죽(leather : Lamb skin, (주)

코팅한 다음 상온에서 24시간 건조후 70 ~ 80°C에서 48시간 열풍 건조시킨다. 내용제성 시험은 톨루엔을 코팅된 가죽 표면에 2-3방울 적하한 다음 24시간 후 변색정도를 Sun lamp로 Glay scale을 확인하여 유기용제 저항성 측정결과 도출은 한국신발피혁연구소에 의뢰 시행하였으며 KS M 6882 에 의거 5등급의 높은 등급을 시료 모두 확인하였다. KS K 0815, ASTM 1175 시험방법에 의거하여 내마모도를 측정하였으며 가죽표면에 코팅된 시험편의 무게를 측정 한 후 내마모도 측정 장비에 의해서 Wheel number CS-10번으로 1,000 싸이클 회전 후 감소된 손실 무게를 측정을 하였다. 인장강도 및 연실율 측정은 필름 시험편을 두께 0.2mm 너비 50mm 로 준비한 다음 인장시험기에 의해서 인장속도 100 ± 20mm/min으로 인장하였으며, 절단 될 때의 시험편의 단면적에 대한 최대 하중을 나타내는 측정 식은 다음 식(1)과 같고, 연실율 계산식은 식 (2)와 같다.

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

위 식에서 T는 인장강도(kg/mm²)을 나타내고, W

는 절단시의 최대하중(kg)을 S는 시험편의 단면적(mm²)(두께×너비)을 의미한다.

$$\text{연신율(\%)} = \frac{l_0 - l}{l_0} \times 100 \rightarrow (2)$$

위 식에서 l 는 초기길이, l₀은 늘어난 길이를 의미한다.

Table 2의 결과에 나타난 내마모도, 인장강도, 연신율의 측정값을 Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 3의 그래프에서 PUD의 내마모성이 가장 우수하게 나타났으며, 내마모도는 52.225 mg.loss로 측정되었으며 폴리에틸렌 왁스가 가장 많이 혼합된 PUD-EW4의 경우 내마모도가 64.664 mg.loss로 폴리에틸렌 왁스의 비율이 높아짐에 따라 코팅된 가죽 표면의 마찰 저항 강도가 낮아짐을 알 수 있었는데 이는 폴리에틸렌 왁스가 우레탄결합(-NHCOO-)에 영향을 끼쳐 물성변화가 생긴 것으로 유추된다. 인장강도의 경우 Fig. 4에서와 같이 폴리에틸렌 왁스의 혼합비율이 증가함에 따라 필름의 인장강도 측정 수치가 낮아짐을 알 수 있었으며, 왁스의 혼합비율이 없는 PUD의 경우 1.235 kg/mm²으로 가장 우수한 수치를 나타내었으며, 폴리에틸렌 왁스의 혼합비율이 가장 높은 PUD-EW4의 인장강도 측정 수치는 1.022 kg/mm²으로 가장 낮은 수치가 나타났다. 연신율의 경우도 이와 유사하게 Fig. 5에서 확인할 수 있듯이 PUD 시료가 연신율이 가장 좋은 698 %이었으며, PUD-EW4의 경우 가장 낮은

599 %로 폴리에틸렌 왁스의 혼합 비율이 높아짐에 따라 물성측정치가 떨어짐을 알 수 있었다. Fig 6, Fig 7에서는 내용제 측정에 의한 결과에 따른 표면의 변화와 내마모도 실험을 나타내었다. Fig 6의 SEM 측정 결과를 보면 toluene에 의한 코팅 표면 우그러짐 현상을 미세하게나마 볼 수 있지만 표면 코팅의 파괴정도는 거의 없다고 확인 할 수 있으며, Fig 7의 내마모성 실험을 통한 표면의 코팅제 박리현상 정도를 폴리에틸렌 왁스의 함유량이 높아짐에 따라 파괴 정도가 심해짐을 알 수 있었다.

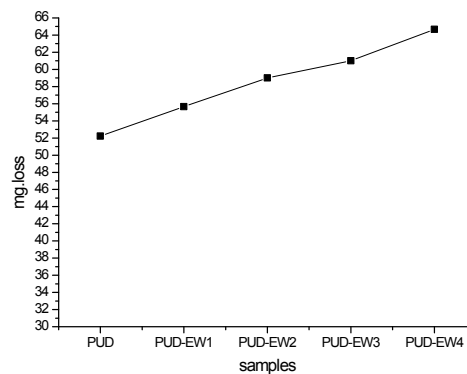


Fig. 3. Abrasion test result of PUD and PUD-EW samples on Lamb skin coatings.

Table 3. Mechanical Properties Test of PUD and PUD-EW Resins in Lamb Skin

ITEM	UNIT	SAMPLES					METHOD
		PUD	PUD-EW1	PUD-EW2	PUD-EW3	PUD-EW4	
Solvent resistance	Grade	5	5	5	5	5	KS M 6882 (Toluene test)
Abrasion	mg. loss	52.225	55.649	59.014	61.009	64.664	ASTM 1175 (H-22, 1,000 cycle)
Tensile strength	kg _f /mm ²	1.235	1.192	1.080	1.045	1.022	KS M 6882
Elongation	%	698	677	632	612	599	KS M 6882

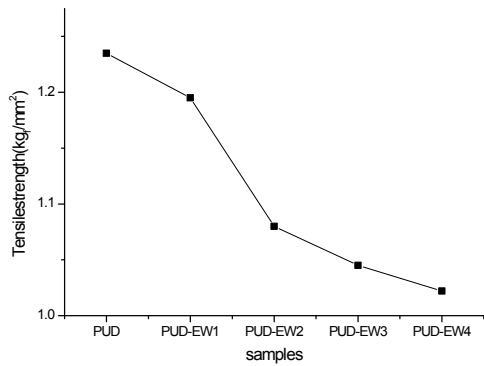


Fig. 4. Tensile strength property of PUD and PUD-EW samples on Lamb skin coatings.

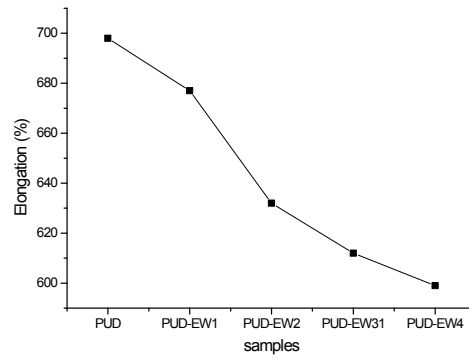


Fig. 5. Elongation property of PUD and PUD-EW samples on Lamb skin coatings.

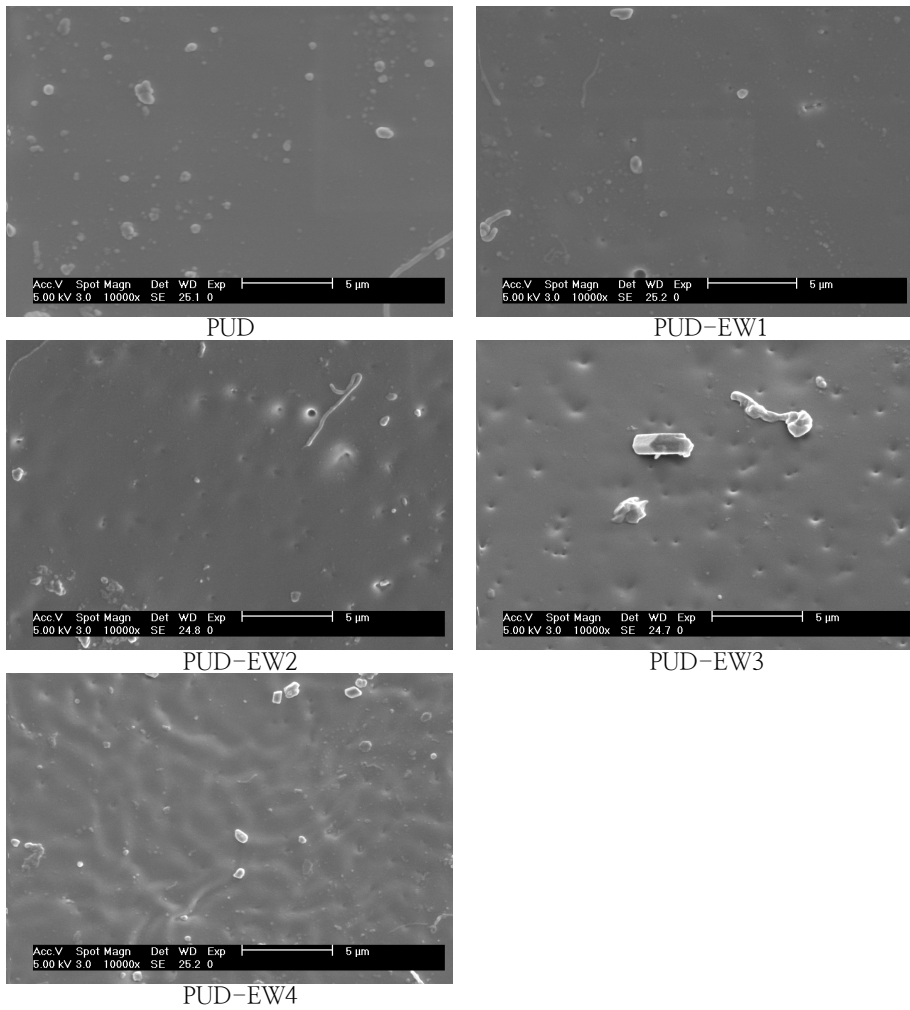


Fig. 6. Solvent resistance phenomena for PUD and PUD-EW samples on Lamb skin coatings by SEM.

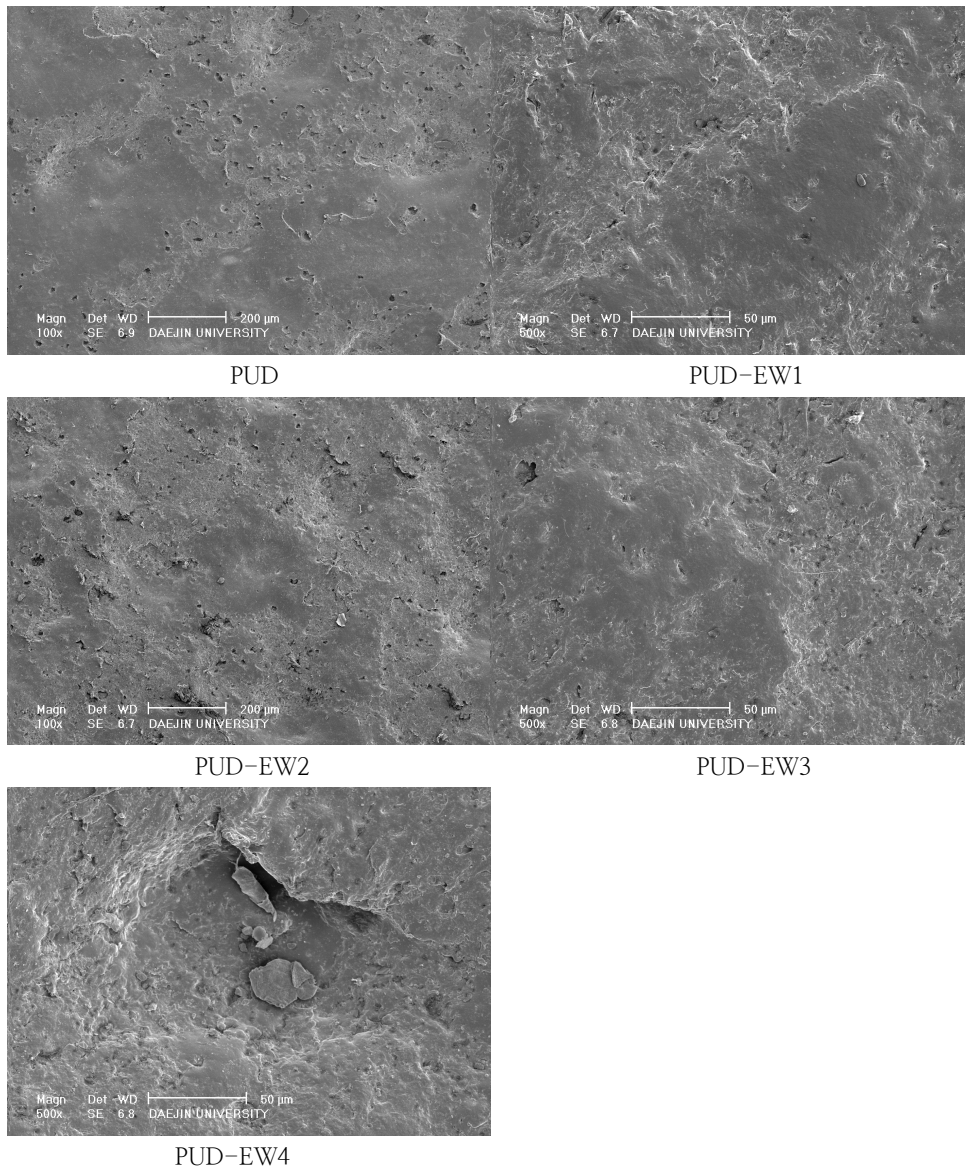


Fig. 7. Abrasion test phenomena for PUD and PUD-EW samples on Lamb skin 8coatings by SEM.

4. 결 론

본 연구의 결과를 도출하기 위해 먼저 수분산 폴리우레탄을 합성하였으며, 합성 완성한 폴리우레탄 수지에 폴리에틸렌 왁스 에멀전을 각기 다른 비율로 브랜딩 한 뒤 준비된 하이브리드 수지를 인장강도와 연성을 측정하기 위해 필름형태로

준비하고, 내마모성 물성측정과 내용제성을 측정하기 위해 준비된 Lamb skin 위에 코팅처리 한 후 각각의 물성을 측정하였다.

인장강도 실험 결과 브랜딩하지 않은 PUD 수지의 인장강도가 $1.235 \text{ kg}_f/\text{mm}^2$ 로 가장 우수한 물성을 나타냈으며, 폴리에틸렌 왁스 수지의 함량이 늘어남에 따라 인장강도가 점차 낮아져

PUD-EW4의 경우에는 1,022 kg/mm² 으로 물성이 변화함을 알 수 있었다.

내용제성 실험 결과 폴리에틸렌 왁스 함유에 따른 툴루엔의 가죽 표면 파괴도의 변화는 본 연구에서 실시한 비율에서는 큰 변화가 없음을 알 수 있었다.

내마모성 실험 결과 역시 인장강도와 같이 폴리에틸렌 왁스의 비율이 증가함에 따라 PUD의 경우 코팅 표면 손실양이 52.225 mg.loss로 가장 적은 우수한 물성을 나타냈으며, PUD-EW4의 경우 64.664 mg.loss로 표면 손실부분이 가장 많았다.

연신율의 경우 PUD 수지 단독의 경우가 연신율이 가장 높은 698 %로 폴리에틸렌 왁스 수지의 함유가 가장 높은 PUD-EW4의 599 % 보다 우수한 물성을 확인 할 수 있었다.

본 물성 측정값을 참고하면 브랜딩 되지 않은 PUD 수지의 물성이 가장 우수한 물리적 물성을 보임을 알 수 있는데 이는 피혁 상품의 상품가치를 높이기 위해 사용되는 폴리에틸렌 왁스가 코팅수지의 물리적인 물성측면에서는 마이너 브랜딩임을 확인 할 수 있었다.

References

1. J. Li, W. Zheng, W. Zeng, D. Zhang and X. Peng, Structure properties and application of a novel low-glossed waterborne polyurethane, *Applied Surface Science*, **307**, 255, (2014).
2. V. García-Pacios, J. A. Jofre-Reche, V. Costa, M. Colera and J. M. Martín-Martínez, Coatings prepared from waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonates of 1,6-hexanediol of different molecular weights, *Progress in Organic Coatings*, **76**, 1484, (2013)
3. H. Daemi, M. Barikani and M. Barmar, Compatible compositions based on aqueous polyurethane dispersions and sodium alginate, *Carbohydrate Polymers*, **92** 490, (2013).
4. J. Bullermann, S. Friebel, T. Salthammer and R. Spohnholz, Novel polyurethane dispersions based on renewable raw materials—Stability studies by variations of DMPA content and degree of neutralisation, *Progress in Organic Coatings*, **76**, 609, (2013).
5. V. García-Pacios, V. Costa, M. Colera and J. M. Martín-Martínez, Waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonate of hexanediol intended for use as coatings, *Progress in Organic Coatings*, **71**, 136, (2011).
6. G. M. Wu, Z. W. Kong, J. Chen, S. P. Huo, and G. F. Liu, Preparation and properties of waterborne polyurethane/epoxy resin composite coating from anionic terpene-based polyol dispersion, *Progress in Organic Coatings*, **77**, 315, (2014).
7. S. M. Cacic, J. V. Stamenkovic, D. M. Djordjevic, I. S. Ristic, Synthesis and degradation profile of cast films of PPG-DMPA-IPDI aqueous polyurethane dispersions based on selective catalysts, *Polymer Degradation and Stability*, **94**, 2015, (2009).
8. V. D. Athawale and M. A. Kulkarni, Polyester polyols for waterborne polyurethanes and hybrid dispersions, *Progress in Organic Coatings*, **67**, 44, (2010).
9. M. Tielemans, P. Roose, P. D. Groote and J. C. Vanovervelt, Colloidal stability of surfactant-free radiation curable polyurethane dispersions, *Progress in Organic Coatings*, **55**, 128, (2006).
10. 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).
11. J. W. Lim, S. M. Yun and N. H. Jeong, Synthesis of Epoxy Functionalized Fluoro-silicone Surfactant, *J. Kor. oil Chemist's Soc.*, **27**, 87 (2010).
12. 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).
13. M. A. AlMaadeed, S. Labidi, I. Krupa and M. Ouederni, Effect of waste wax and chain structure on the mechanical and physical properties of polyethylene, Arabian Journal of Chemistry, 21, (2014).
 14. W. H. Sun, S. Kong, W. Chai, T. Shiono, C. Redshaw, X. Hu, C. Guo and X. Hao, 2-(1-(Arylimino)ethyl)-8-arylimino-5,6,7-trihydroquinolylcobalt dichloride: Synthesis and polyethylene wax formation, Applied Catalysis A: General, 447, 67, (2012).
 15. I. Krupa, G. Miková and A. S. Luyt, Phase change materials based on low-density polyethylene/paraffin wax blends, European Polymer Journal, 43, 4695, (2007).