

Polyether Polyol을 이용한 수분산 폴리우레탄의 1,4-butanediol 사슬연장에 의한 물성변화

이주엽[†]

중원대학교 이공대학 방재안전공학과
(2014년 11월 20일 접수; 2014년 12월 9일 수정; 2014년 12월 23일 채택)

A Study on Measurement of Mechanical Properties of Polyther Polyol Base Polyurethane Dispersion by 1,4-butanediol Chain Extension

Lee Joo-Youb[†]

*Department of Disaster Management and Safety Engineering, Jungwon University
Chungbuk, 367-700 Korea*

(Received November 20, 2014; Revised December 9, 2014; Accepted December 23, 2014)

요약 : 본 논문에서는 피혁에 사용되는 수용성 폴리우레탄 사슬 연장제인 1,4-butanediol(1,4-BD)의 함유에 따른 물성변화를 조사하였다. 합성에 사용된 시약은 poly propylene glycol(PPG), isoporon diisocyanate(IPDI), dimethylolpropionic acid(DMPA), 1,4-BD를 사용하였다. 1,4-BD의 함유에 따른 내용제성과 내굴곡성 측정값은 시료 전부 우수한 물성을 보였다. 인장강도, 내마모성 측정결과 1,4-BD가 많이 함유된 시료들이 각각 1.80 kg/mm², 49.54 mg.loss로 우수한 물성을 확인하였다. 연실율 측정결과 1,4-BD가 적게 함유된 시료가 364%로 가장 우수한 측정값을 나타냈다.

주제어 : 수분산, 폴리우레탄, 피혁코팅, 사슬연장, 1,4-butanediol

Abstract : In this paper, the mechanical property change was investigated by adding 1,4-butanediol as chain extender of polyurethane dispersion for leather coating. Reagents for the synthesis were polypropylene glycol(PPG), isoporon diisocyanate(IPDI), dimethylolpropionic acid(DMPA) and 1,4-BD. All samples showed good solvent resistance and flexibility by different content of the 1,4-BD. As results, samples which contains a lot of 1,4-BD showed good properties whth strength of 1.80 kg/mm² and abrasion test measurement of 49.54 mg.loss. According to elongation test, the sample which contains low amount of 1,4-BD was good property as 364 %.

Keywords : dispersion, polyurethane, leather coatings, chain extention, 1,4-butanediol

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

1. 서론

최근 산업 전반에 걸쳐 친환경적인 코팅제의 개발에 대한 필요성들이 많이 요구되어지고 있다. 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 진행되고 있는 추세이다[1-5]. 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 진행 중이다[6,7].

일반적으로 코팅 가공에 사용되는 우레탄 수지의 합성은 폴리올과 이소시아네이트로 이루어지는데, 적절한 폴리올의 폴리에틸렌옥사이드기의 도입은 고분자수지의 수용화를 증진시키고, 전해 상태에서 안정하며 저온에서 겔화되지 않도록 안정성을 유지시켜준다[8-11]. 고분자수지에서 음이온성 우레탄 작용기를 형성케하는 카르복실기는 아민 중화에 의해 염이 형성 되었으며, 이 이소시아네이트와 폴리머릭 폴리올이 반응하여 이루어진 연결고리는 연결이 되고,쇄연장제와 반응할 경우 경질의 연결고리가 만들어진다[12,13]. 일반적으로 분자량이 큰 폴리머릭 폴리올보다 분자량이 작은 사슬 연장제의 경우가 디이소시아네이트 보다 빠른 반응을 한다. 폴리우레탄 합성에 사용되는 폴리올은 폴리에스테르, 폴리에테르 또는 폴리 카프로락탐계열의 폴리올이 hard segment 수용성 폴리우레탄에 널리 사용되고 있다[14-17].

본 연구에서는 피혁용 base binder로 많이 사용되고 있는 폴리우레탄 수분산체를 이용하였으며, 합성에는 투명성과 낮은 결정성으로 수분산 제품에 많이 사용되고 있는 폴리프로필렌글리콜 (polypropylene glycol, PPG, Mw=2000)을 사용하였다. 물과의 반응 안정성 및 무황변성을 위해 isophorone diisocyanate(IPDI)를 사용하였으며, Hydrophilic 카르복실기(-COOH)의 부여를 위해 보편적으로 사용되고 있는 dimethylolpropionic acid(DMPA)를 이용하였다. 사슬 연장제로는 환경 및 인체영향을 최소화하기 위해 1,4-butandiol(1,4-BD)을 사용하였다. IPDI

와 DMPA의 함유량은 고정 한 체로 PPG와 1,4-BD의 함유량을 달리하면서 우레탄 합성을 진행하였다. 합성 완성된 수지를 필름형태로 인장 강도, 연신율등 물리적 실험을 실시하였으며, 가죽 표면에 코팅 처리하여 내마모성, 내용제성 및 내굴곡시험을 실시하였다.

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), Acetone(Aldrich), Dibutyltin dilaurate(DBTDL, Aldrich), Triethylamine(TEA, Fluka), 1,4-butandiol(1,4-BD, Fluka), BYK-080(소포제, BYK chemi)를 각각 사용하였다

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, 코셈), Taber abrasion tester(TO 880T, (주)테스트원), Sun lamp(DW-300, 동성과학)

2.3. 수용성 우레탄 수지 합성

먼저 프리폴리머를 합성하기 위해서 4구 플라스크를 40℃에서 내부 건조 완료 후 질소치환 하여 준비 한다. 이후 PPG와 NMP, DMPA, acetone을 넣은 다음 60℃에서 2시간 동안 교반시켰다. 다음단계로 IPDI와 DBTDL을 천천히 플라스크에 적하한 뒤 85℃에서 4시간동안 교반시켰다. 이때 반응물 말단 NCO함량은 습식법 (dibutylamine 역적정법)으로 측정하여 잔류 NCO함량이 계산치에 도달했는지 확인하였다. 사슬연장을 위해 1,4-buthanediol을 천천히 30분 동안 적하시켜 주었다. 1,4-butanediol 투입완료 후 1시간동안 교반시킨 뒤 이후 반응조를 35℃ ~ 40℃까지 냉각시킨다. 이후 중화제로 TEA를 증류수와 혼합하여 1차 투입해 준 다음 rpm 100으로 교반시켜 중화를 완료하여 이후 증류수를 추가 투입하여 수분산시켜 주었다. 이후 20분 더 교반시켜 분산을 완료 후 소포제(BYK-080)을

0.2 % 넣고 1시간 동안 교반하여 각각 카르복실기를 이용한 수용성 우레탄수지(고형분 30%)를 합성하였다. 합성에 사용된 화합물은 Table 1과 같으며 합성 공정은 Fig. 1 에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. FT-IR 분석

합성한 수용성 폴리우레탄수지의 시료를

FT-IR 이용하여 분석하였다. Fig. 2에서 PUD 샘플들은 거의 유사한 진동 특징을 보였다. 수소 결합 고리인 우레탄 카르보닐 그룹 N-H 스트레칭 밴드는 3333cm^{-1} 부근에서 확인 되었으며, C-N 스트레칭과 N-H 스트레칭 밴드는 1540cm^{-1} 에서 폴리올의 C-H 스트레칭은 2850cm^{-1} 에서 2974cm^{-1} 사이에서 나타났다. 한편 우레아 C=O 카르보닐 스트레칭 밴드그룹영역은 1740cm^{-1} , 1710cm^{-1} 에서 나타났으며, 우레탄 C=O 카르보닐 스트레칭 밴드그룹은 1711cm^{-1} 에서 확인되었다. 이소시아네이트 잔량 여부확인

Table 1. Recipe for the preparation of polyurethane dispersion(weight in g)

Sample	Ingredient					
	IPDI	PPG-2000	DMPA	TEA	1,4-butanediol	NMP
PUD1	40	71.40	12.01	10.06	1.61	40
PUD2	40	68.03	12.01	10.06	1.77	40
PUD3	40	64.45	12.01	10.06	1.93	40
PUD4	40	60.87	12.01	10.06	2.09	40

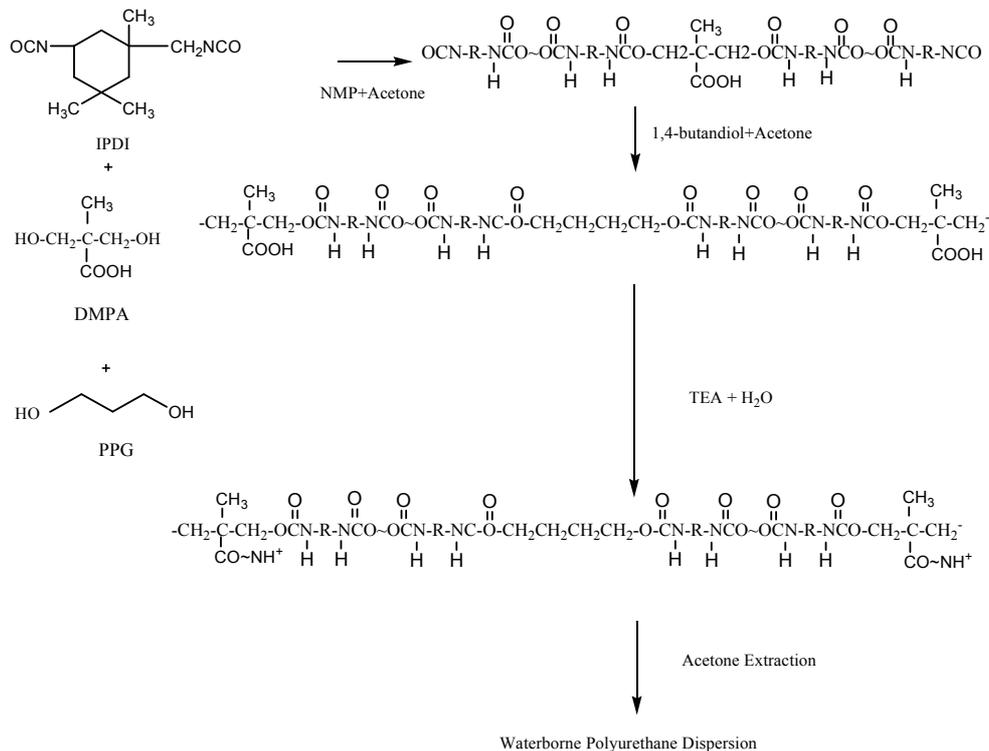


Fig. 1. Synthesis route of waterborne polyurethane dispersion.

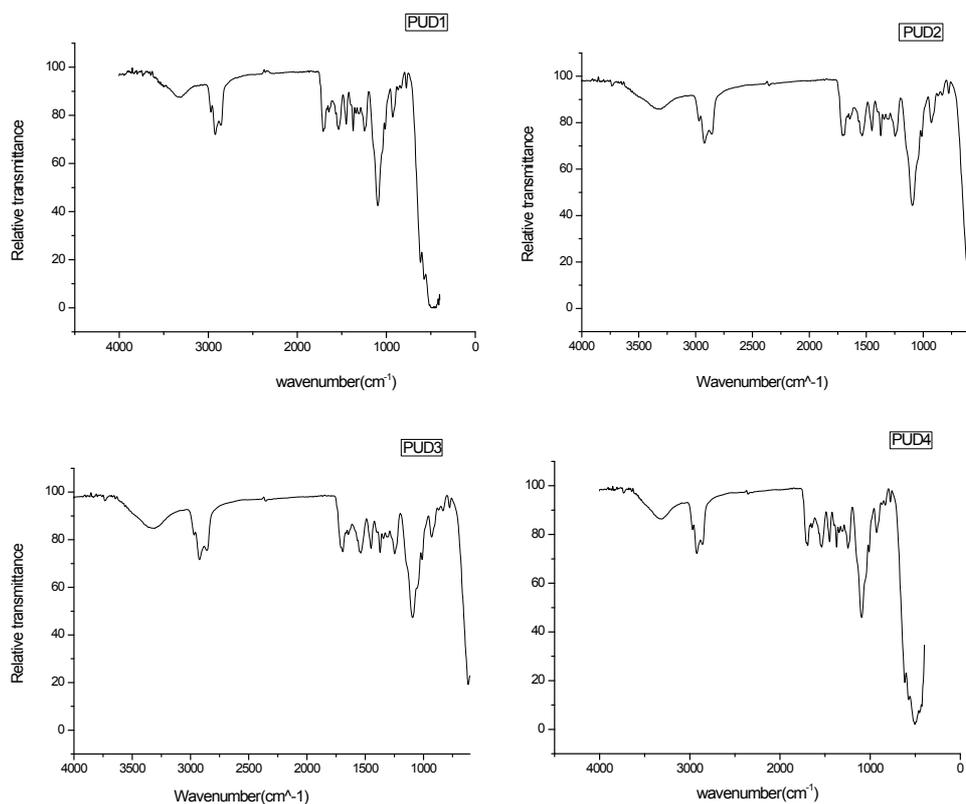


Fig. 2. FT-IR spectra of waterborne polyurethane dispersion.

을 위한 N=C=O 스트레칭 밴드가 2200 cm^{-1} 부근에서 나타나지 않는 것으로 보아 이소시아네이트 미반응기가 존재하지 않아 폴리우레탄 수지가 형성되었음을 확인할 수 있었다.

3.1. 기계적 물성 측정 분석

Table 2는 수용성 폴리우레탄의 1,4-BD를 이용한 사슬 연장도에 따른 내용제성과 내굴곡 물성을 측정된 수치이다. 기계적 물성 측정의 시료는 가죽 코팅에 필요한 탄닝 및 기초 염색 작업이 끝난 상태의 가죽(leather garment : 의류용 천연소가죽, (주)디아이씨캠)에 수지를 0.2 mm 두께로 코팅한 다음 상온에서 24 시간 건조 후 $80 \sim 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 5 hrs 건조시킨다. Table 2에서와 같이 내용제성 측정시에는 유기용제인 톨루엔을 가죽 표면에 2-3방울 적하 한 다음 24시간 후 변색정도를 Sun lamp로 Glay scale을 확인하였다. 각각의 실험 표본은 10회 실시하였다. Table 2에서와 같이 폴리우레탄수지의 PPG와

1,4-BD의 상대적 몰 비율에 의한 사슬 연장 반응에 따른 내용제성은 KS M 6882 에 의거 5등급의 높은 등급을 시료 모두 나타냈으며, 굴곡도 또한 DIN 53328 에 의거 10,000이상의 굴곡 안정성을 나타내었다. 위의 결과로 1,4-BD의 사슬 연장반응에 의한 화학적 성질인 내용제성 증감에는 특히 영향을 보이지 않았으며, 가죽 표면 코팅필름의 파괴 정도를 Fig 3에 SEM측정을 통해 확인하였다. 가죽 특성상 터짐에 의한 크레임이 많은 중요 측정인 내굴곡성 측정 결과 또한 사슬연장 반응도에 따른 표면 터짐 결과는 나타나지 않았다. 이는 1,4-BD에 의한 사슬연장에 따른 합성 결과가 수지의 가죽 표면 접착력과 굴곡 스트레스에 의한 코팅 필름의 내구성 저하 영향은 없는 것으로 판단된다. Table 3 물성 측정치 결과 중 내마모도 측정은 ASTM 1175 시험방법에 의거하여 시험편(내용제성, 내굴곡성 시험편과 동일)의 무게를 측정 후 내마모도 측정장비에 의해서 Wheel number CS-10번으로 1,000

Table 2. Solvent resistance and flexibility test of PUD1, PUD2, PUD3 and PUD4

ITEM	UNIT	SAMPLES				METHOD
		PUD1	PUD2	PUD3	PUD4	
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

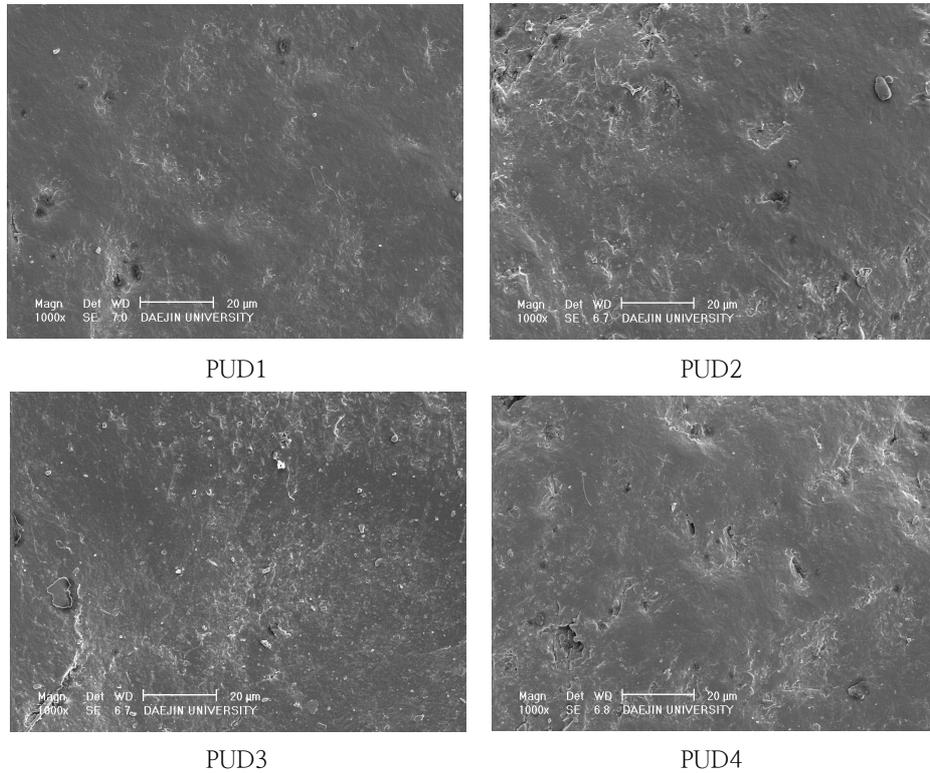


Fig. 3. The SEM image of solvent resistance result in leather surface coated by PUD1, PUD2, PUD3 and PUD4.

Table 3. Mechanical property test of PUD1, PUD2, PUD3 and PUD4

ITEM	UNIT	SAMPLES				METHOD
		PUD1	PUD2	PUD3	PUD4	
Tensile Strength	kgf/mm ²	1.30	1.49	1.64	1.80	KS M 6882
Abrasion	mg-loss	88.81	75.90	65.20	49.54	ASTM 1175 (H-22, 1,000 cycle)
Elongation	%	364	330	297	288	KS M 6882

사이클 회전 후 감소된 무게 측정을 하였으며, 인장강도 및 연신율 측정은 필름 시험편을 두께 0.2 mm 너비 30 mm 로 준비한 다음 인장시험기에 의해서 인장속도 100 ± 20 mm/min으로 인장하였다. 절단 될 때의 시험편의 단면적에 대한 최대 하중을 나타내는 측정 식은 다음 식(1)과 같고, 연신율 계산식은 식(2)와 같다. 폴리우레탄 수지의 기계적 물성 측정은 각각 모든 표본을 15 회 측정 시행하였다

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

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.

인장강도 측정치는 Fig 4에서와 같이 사슬연장제인 1,4-BD의 함유량이 많은 PUD4의 경우 가장 높은 1.80 kgf/mm²로 측정되었으며, 함유량이 적어 몰당 NCO 반응비가 낮은 PUD1의 경우가 낮은 값인 1.30 kgf/mm²으로 측정되었다. 이는 사슬연장도에 따른 우레탄 결합이 인장강도의 상승 요인으로 작용 했으므로 판단된다. Fig. 4에서는 피혁제품 표면의 기본 물성요구치인 표면 마찰측정을 실시하였으며, 측정값은 1,4-BD의 함유가 높은 PUD4 시료가 49.54 mg.loss로 사슬연장으로 인한 결합력의 상승이 표면의 물성에도 영향을 줘 코팅 표면의 물성상승 효과를 얻을 수 있었다. 반대로 1,4-BD가 적게 함유된 PUD1의 경우 88.81 mg.loss 측정치로 상대적으로 표면 물성이 약화된을 알 수 있었다. Fig 6에서는 1,4-BD의 함유량에 따른 내마모성 측정후 표면 손상도를 SEM으로 촬영하였으며 보는바와 같이 PUD1의 경우가 표면에 좀더 깊게 마찰에 의한 손상이 생겼음을 확인할 수 있었다. 연신율 경우 인장강도와 내마모성과 달리 1,4-BD의 함유에 따른 물성 측정값은 함유량이 많은 PUD4의 경우 288 %로 함유량이 적은 PUD1의 364 %비해 측정값이 떨어짐을 Fig. 5에서 확인할 수 있었다.

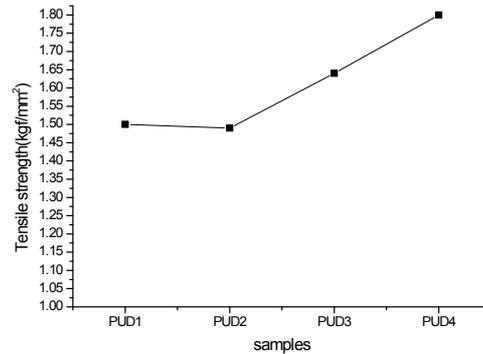


Fig. 4. Tensile strength property of PUD1, PUD2, PUD3 and PUD4.

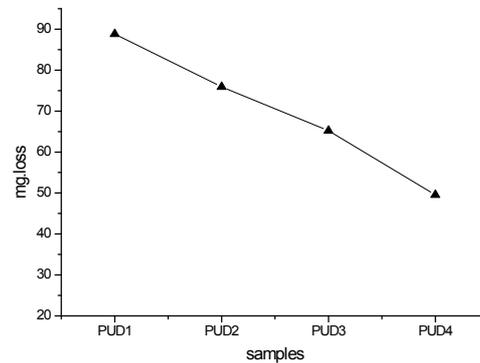


Fig. 5. Abrasion property of leather coated by PUD1, PUD2, PUD3 and PUD4.

3. 결론

본 연구를 위해 먼저 수용성 폴리우레탄 prepolymer를 합성하였으며, 이후 prepolymer 수지의 중화반응 이후 수분산 단계에서 각각 함양을 달리한 1,4-butanediol을 사슬연장제로 사용하여 합성 완성하였다. 시료를 준비 한 뒤 각각의 특성을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

내용제성 실험 결과 1,4-BD의 함유에 따라 내용제성의 특성적 물성저하는 없었으며, 내굴곡성 실험을 통해서도 1,4-BD의 함유에 따른 사슬연장 후 물성의 저하도는 없었다.

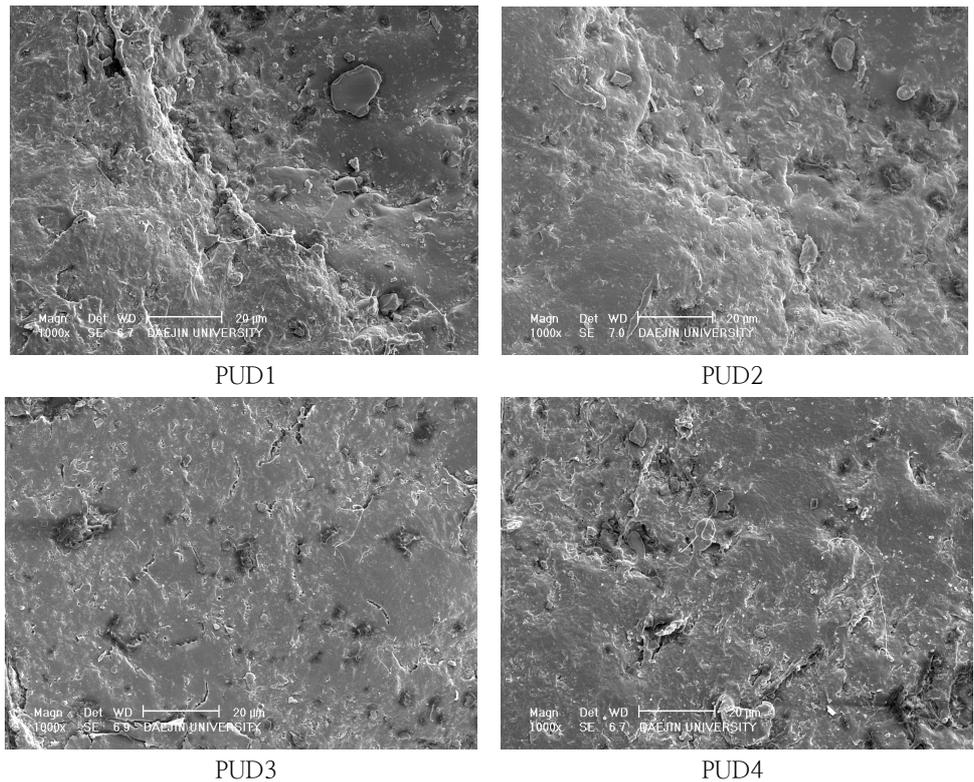


Fig. 6. The SEM image of abrasion property result in leather surface coated by PUD1, PUD2, PUD3 and PUD4.

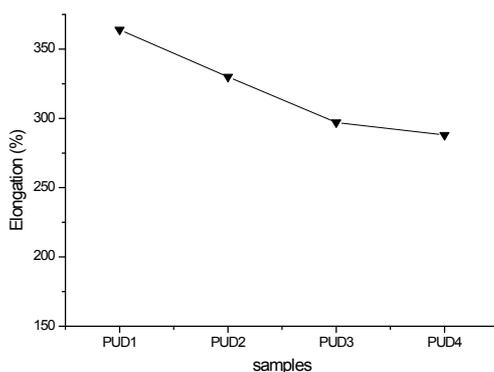


Fig. 7. Elongation property of PUD1, PUD2, PUD3 and PUD4.

인장강도 실험 결과 폴리올의 몰비당 이소시아네이트와 반응하는 1,4-BD의 몰당량이 많은 PUD4의 인장강도가 1.80 kgf/mm²으로 가장 강한

특성을 나타냈으며, 1,4-BD의 반응 몰당량이 적은 PUD1의 경우가 1.30 kgf/mm²으로 인장강도가 나타남을 확인 할 수 있었다.

내마모성 실험 결과 역시 인장강도와 같이 1,4-BD의 반응 몰당량에 따른 사슬연장 반응에 따라 가장 1,4-BD의 함유량이 많은 PUD4의 경우가 내마모성 측정값이 49.54 mg.loss로 가장 손실량이 적었으며, 반응 몰당량이 적은 PUD1의 경우 88.81 mg.loss로 손실량이 측정되었다.

반대로 연신율의 경우 PUD4의 경우가 가장 낮은 288 %로 측정되었으며, PUD1의 경우가 364 %로 우수한 물성을 나타내었다.

본 연구에서 실시한 1,4-BD를 이용한 수용성 폴리우레탄의 합성시 polyol이 반응하는 이소시아네이트의 반응 몰비당 1,4-BD의 몰당량의 증가에 따른 합성 결과는 1,4-BD의 함유량이 폴리우레탄수지의 우레탄반응 결합을 강하게 형성 시킴을 확인 할 수 있었다.

References

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-A 1 sa, Ana M. Torro -Palaua, A. Cesar Orgiles-Barcelo A and Jose Miguel Mart 1 n-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).