

## Vegetable Leather 표면코팅에 대한 Glycerol을 이용한 수분산 폴리우레탄의 합성 및 기계적 특성

이주엽<sup>†</sup>

중원대학교 이공대학 방재안전공학과  
(2015년 3월 4일 접수; 2015년 3월 15일 수정; 2015년 3월 25일 채택)

## Mechanical Properties and Synthesis of Polyurethane Dispersion by Glycerol for Vegetable Leather Surface Coatings

Lee Joo-Youb<sup>†</sup>

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

*(Received March 4, 2015; Revised March 15, 2015; Accepted March 25, 2015)*

**요약** : Vegetable leather 표면 코팅에 사용된 폴리우레탄 수지는 glycerol의 함유를 mole % 비로 달리하면서 합성하였다. 합성된 폴리우레탄 수지의 기계적 특성은 SEM, FT-IR, UTM 등을 이용하여 측정하였다. 친환경적인 고분자 수지의 관심이 고조됨에 따라 용제의 사용을 최소화한 vegetable leather 코팅에 사용되는 수분산 수지를 합성하였다. 지방족 3가 알콜인 glycerol의 mole % 비가 증가함에 따라 내마모도, 인장강도가 증가함을 알 수 있었다. 반대로 연신율, 내굴곡 물성은 감소함을 알 수 있었다. Toluene을 이용한 내용제성 물성측정 결과에는 glycerol의 mole % 증가에 따른 물성 증감 효과는 없었다.

**주제어** : 수분산, 폴리우레탄, 피혁코팅, 사슬연장, 글리세롤

**Abstract** : Prepared polyurethane resin for vegetable leather coating on surface was synthesized with glycerol which had different mole ratio. Mechanical properties of the synthesized polyurethane resin were measured by the SEM, FT-IR, UTM. Growing concerns in the environment-friendly polymer resin, we have synthesized low late obtained solvent water dispersion resin to be coating on vegetable leather. The increase of aliphatic trihydric alcohol glycerol mole %, abrasion resistance and tensile strength had highly stronger in intensity and longer durability. On the contrary, demonstrated reduce properties of elongation and flexibility. In the result of toluene solvent resistance, there was no effect of increased or decreased by the ratio of glycerol mole %.

**Keywords** : dispersion, polyurethane, glycerol, leather coatings, chain extention

---

<sup>†</sup>Corresponding author  
(E-mail: [jake20@jwu.ac.kr](mailto:jake20@jwu.ac.kr))

## 1. 서론

수분산 폴리우레탄(PUDs)은 여러 가지 이유에 의해 코팅제, 실란트, 접착제등으로 널리 사용되어 지고 있다[1-5]. 폴리우레탄 자체의 높은 접착력으로 기인해 피혁, 플라스틱, 콘크리트, 유리 등에 응용이 되어지고 있다. 더욱이 대기 환경적으로 감소 되도록 요구되어지고 있는 유기용제(VOCs)의 배출 감소효과가 기존의 solvent-base 시스템보다 우수하다[6-8].

수분산 폴리우레탄 합성에서 발생하는 문제는 여타 다른 고분자들과 비교하면 이소시아네이트 그룹의 높은 물과의 반응성이다. 따라서 40°C 이하에서 물과의 반응성이 느리며 건조시 필름의 황색 변형이 적은 isophoron diisocyanate(IPDI)를 많이 사용한다[9].

일반적으로 많이 사용되는 수분산 폴리우레탄 합성 프로세스는 prepolymer mixing process이다. 위의 방법은 two-step 진행 방식으로 이루어져있다. First-step 으로는 소수성 prepolymer 합성 단계이며, 이단계 이후 여타 다른 반응물과의 공중합이 이루어지기도 한다. 그다음 second-step은 아민(NH)중화 반응을 거친 후 수분산을 통한 사슬연장 단계이다[10-11]. 2차 가죽 가공 공정에 사용되는 우레탄 수지의 합성은 폴리와올과 이소시아네이트로 이루어지며 폴리와올의 폴리에틸렌옥사이드기의 도입은 우레탄수지의 수용화를 증진시켜 전해상태에서도 안정한 콜로이드 상태를 유지토록 작용한다. 우레탄 수지에서 음이온성 우레탄 작용기를 형성하는 카르복실기(-COOH)는 아민 중화에 의해 염이 형성 되며, 이소시아네이트와 폴리머릭 폴리와올이 반응하여 이루어진 연결고리는 연결이 되고, 사슬 연장제와 반응하여 경질의 연결고리가 만들어진다[12-13]. 일반적으로 분자량이 큰 polymeric polyol 보다 분자량이 작은 사슬 연장제의 경우가 디이소시아네이트와 빠른 반응을 한다.

피혁 코팅에 사용되고 있는 글리세롤은 글리프탈 수지 등의 합성 원료로 쓰이는 외에 윤활제 혹은 연고 같은 약품, 담배나 화장품의 방전제, 정미제 등에, 나아가서는 방동제, 냉각제, 인쇄용 잉크 등 대단히 넓은 이용도를 가진 중요한 물질이다. 그러므로 오늘날에는 이와 같은 유지 분해에 의해서 뿐 아니라 프로필렌을 원료로 하는 합성법에 의해서도 제조되고 있다[14-15]. 피혁산업에서는 표면 코팅전 경화제와 후점으로 사용되

고 있으나 본 연구에서는 first-step 공정에 글리세롤을 이소시아네이트와 반응시켜 변화하는 물성 변화를 연구하였다. 합성 완성된 수지를 필름형태로 인장강도, 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), glycerol(Aldrich), dibutyltin dilaurate(DBTDL, Aldrich), triethylamine(TEA, Fluka), BYK-080(소포제, BYK chemi)를 각각 사용하였다

### 2.2. 기기

합성한 수분산 우레탄의 완성 분석을 위해 fourier transforminfrared spectrophotometer (FT-IR 430, Jascow)을 이용하였으며, 기계적 물성 측정을 위해 UTM(Universal testing machine, Instron Co., U.S.A.)을 사용하였으며 표면 변형도를 확인하기위해 Scanning electron microscope(SEM, CX-100S, 코셈)로 확인하였다. 내마모성 Taber abrasion tester(TO 880T, (주)테스트윈)를 내용제성은 Sun lamp(DW-300, 동성과학)로 확인하였다. Mole 비에 따른 점도변화는 BROOKFIELD(LVDV-II PRO, USA)를 이용하였다.

### 2.3. 수분산 우레탄 수지 합성

Prepolymer를 합성하기 위해서 용제 회수를 위한 컨테이너가 설치된 5구 플라스크를 40°C에서 내부 건조 완료 후 질소치환 하여 준비 한다. 이후 PPG와 NMP, DMPA, acetone을 넣은 다음 65°C ~ 70°C에서 2시간 동안 교반시킨다. 다음단계로 IPDI를 천천히 적하한뒤 DBTDL을 첨가한 다음 85°C ~ 90°C에서 5시간동안 교반시켰다. 이때 반응물 말단 NCO함량은 습식법(dibutylamine 역적정법)으로 측정하여 잔류 NCO함량이 계산치에 도달했는지 확인 한 다음 glycerol의 mole % 비를 0.1 %, 0.3 %, 0.5 %.

Table 1. Recipe for the preparation of polyurethane dispersion

Sample	Ingredient					
	PPG-2000 (mol)	DMPA (mol)	Glycerol (mol)	IPDI (mol)	TEA (mol)	EDA (mol)
PUD1	1.00	1.00	0.1	3.00	1.00	1.00
PUD2	1.00	1.00	0.3	3.00	1.00	1.00
PUD3	1.00	1.00	0.5	3.00	1.00	1.00
PUD4	1.00	1.00	0.7	3.00	1.00	1.00

0.7 %로 첨가하여 2시간 교반 하였다. 중화를 위해 TEA를 첨가하였으며, EDA를 사슬연장제로 활용해 천천히 30분 동안 적하시켜 주었다. 투입 완료 후 1시간동안 교반시킨 뒤 반응조를 35 °C ~ 40 °C까지 냉각시킨다. 이후 증류수를 투입하여 수분산 시켜 주었다. 이후 소포제(BYK-080)을 0.1% ~ 0.2 % 넣고 20분간 동안 교반한뒤 반응조의 온도를 60°C 까지 승온 한 다음 acetone을 제거해주었다. 합성에 사용된 화합물의 조성은 Table 1과 같으며 합성 공정은 Fig. 1 에 나타내었다.

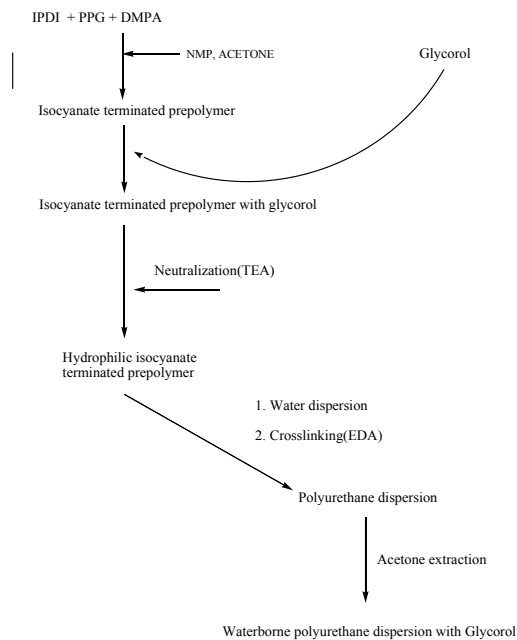


Fig. 1. Synthesis route of waterborne polyurethane dispersion.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. FT-IR 분석

합성한 수분산 폴리우레탄수지의 시료를 FT-IR 이용하여 분석하였다. Fig. 2에서 PUDs 샘플들은 거의 유사한 진동 특징을 보였다. 수소 결합 고리인 우레탄 카르보닐 그룹 O-H 신축 밴드는 3300cm<sup>-1</sup> 부근에서 확인 되었으며, 폴리프로필렌 글리콜의 폴리올 CH<sub>2</sub> 알킨 스트레칭 밴드는 2850 cm<sup>-1</sup> 에서 2974 cm<sup>-1</sup> 사이에서 나타났다. 한편 ester의 C=O 카르보닐 스트레칭 밴드그룹영역은 1740 cm<sup>-1</sup>, 1710 cm<sup>-1</sup> 에서 확인 되었으며 3300 cm<sup>-1</sup> 부근과 1540 cm<sup>-1</sup> 부근의 피크는 우레탄기중 -NH기를 타나내고 있다.

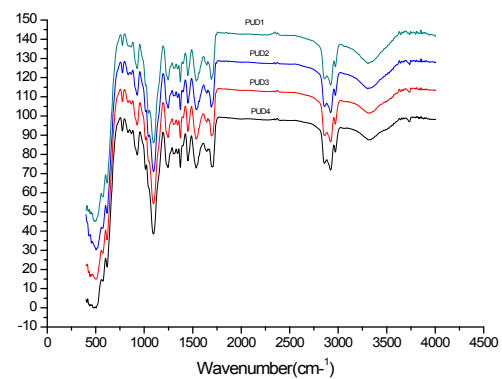


Fig. 2. FT-IR spectra of waterborne polyurethane dispersion.

#### 3.1. 기계적 물성 측정 분석

Table 2는 시료의 내용제성과 내굴곡 물성을 측정할 수치이다. 기계적 물성 측정의 시료는 가

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	100,000 ↑	100,000 ↑	100,000 ↑	100,000 ↑	DIN 53328

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

ITEM	UNIT	SAMPLES				METHOD
		PUD1	PUD2	PUD3	PUD4	
Tensile Strength	kgf/mm <sup>2</sup>	2.01	2.77	3.82	4.25	KS M 6882
Abrasion	mg-loss	90.00	88.85	86.44	83.68	ASTM 1175 (H-22, 1,000 cycle)
Elongation	%	277	269	250	232	KS M 6882

죽 코팅에 필요한 탄닝 및 기초 염색 작업이 끝난 상태의 가죽(leather vegetable, 케이디아아씨물산)에 수지를 0.3 mm 두께로 코팅한 다음 상온에서 48 시간 건조 후 80 ~ 90 °C 에서 5 hrs 건조시킨다. Table 2에서와 같이 내용제성 측정 시에는 준비된 시료에 톨루엔을 가죽 표면에 2-3방울 적하 한 다음 24시간 후 표면 변색 파괴 정도를 Sun lamp로 Glay scale을 확인하였다. 각각의 실험 표본은 10회 실시하였다. Table 2에서와 같이 폴리우레탄수지의 PPG와 glycerol의 상대적 몰 비율에 의한 내용제성은 KS M 6882 에 의거 5등급의 높은 등급을 시료 모두 나타냈으며, 굴곡도 또한 DIN 53328에 의거 100,000회 이상의 굴곡 안정성을 나타내었다. 위의 결과로 3가 알콜인 glycerol의 반응이 화학적 성질인 내용제성 증감에는 특이 영향을 보이지 않았으며, 가죽 표면 코팅필름의 파괴 정도를 Fig 3에 SEM측정을 통해서도 표면의 파괴 정도가 미비함을 확인하였다. 내굴곡성 측정 결과 또한 glycerol 몰비 함량에 따른 물성 증감 나타나지 않았다. 이는 glycerol의 함량에 따른 우레탄결합 반응의 결과가 수지의 가죽 표면 접착력과 굴곡 스트레스에 의한 코팅 도막의 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 1,000사이클 회전 후 감소된 무게 측정을 하였으며, 인장강도 및 연실율 측정은 필름 시험편을 두께 0.3 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, 연실율 계산식은 식(2)와 같다. 폴리우레탄 수지의 기계적 물성 측정은 각각 모든 표본을 10 회 측정 시행하였다.

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

위 식에서 T는 인장강도(kgf/mm<sup>2</sup>)을 나타내고, W는 절단시의 최대하중(kgf)을 S는 시험편의 단면적(mm<sup>2</sup>)(두께×너비)을 의미한다.

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

위 식에서 A 는 초기길이, A<sup>0</sup>은 늘어난 길이를 의미한다.

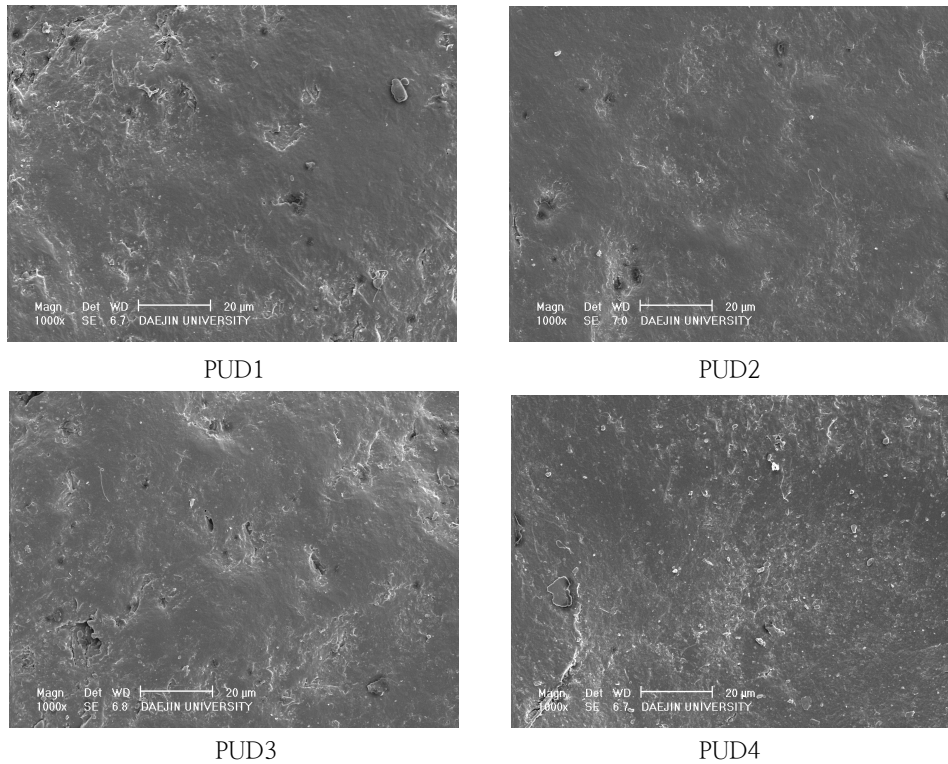


Fig. 3. The SEM image of solvent resistance result in leather surface coated by PUD1, PUD2, PUD3 and PUD4.

인장강도 측정치는 Fig 4에서와 같이 지방족 3가 알콜인 glycerol의 함유량이 많은 PUD4의 경우 가장 높은  $4.25 \text{ kgf/mm}^2$  로 측정되었으며, 함유량이 적어 몰당 NCO 반응비가 낮은 PUD1의 경우가 낮은 값인  $2.01 \text{ kgf/mm}^2$  으로 측정되었다. 이는 glycerol의 3개의 OH기가 우레탄 합성시 사슬연장제로서의 역할이 인장강도의 상승요인으로 작용 했으므로 판단된다. Fig. 4에서는 피혁제품 표면의 기본 물성요구치인 표면 마찰측정을 실시하였으며, 측정값은 glycerol의 함유가 높은 PUD4 시료가  $83.68 \text{ mg.loss}$ 로 사슬연장으로 인한 결합력의 상승이 표면의 물성에도 영향을 줘 코팅 표면의 물성상승 효과를 얻을 수 있었다. 반대로 glycerol이 적게 함유된 PUD1의 경우  $90.00 \text{ mg.loss}$  측정치로 상대적으로 표면 물성이 약화됨을 알 수 있었다. Fig 6에서는 glycerol의 함유량에 따른 내마모성 측정후 표면 손상도를 SEM으로 촬영하였으며 보는바와 같이 PUD1의 경우가 마찰에 의한 표면파괴 손상이 많이 생겼

음을 확인 할 수 있었다. 연실율 경우 인장강도와 내마모성과 달리 glycerol의 함유에 따른 물성 측정값은 함유량이 많은 PUD4의 경우 232 %로 함유량이 적은 PUD1의 277 % 비해 측정값이 떨어짐을 Fig. 7에서 확인 할 수 있었다.

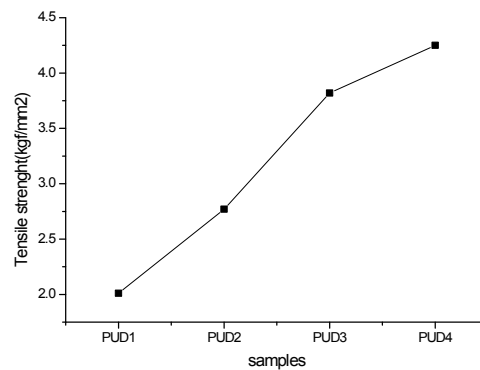


Fig. 4. Tensile strength property of PUD1, PUD2, PUD3 and PUD4.

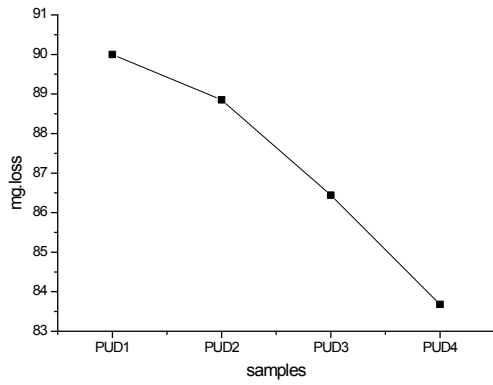


Fig. 5. Abrasion property of leather coated by PUD1, PUD2, PUD3 and PUD4.

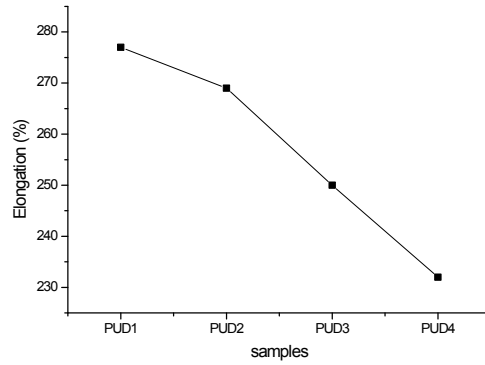


Fig. 7. Elongation property of PUD1, PUD2, PUD3 and PUD4.

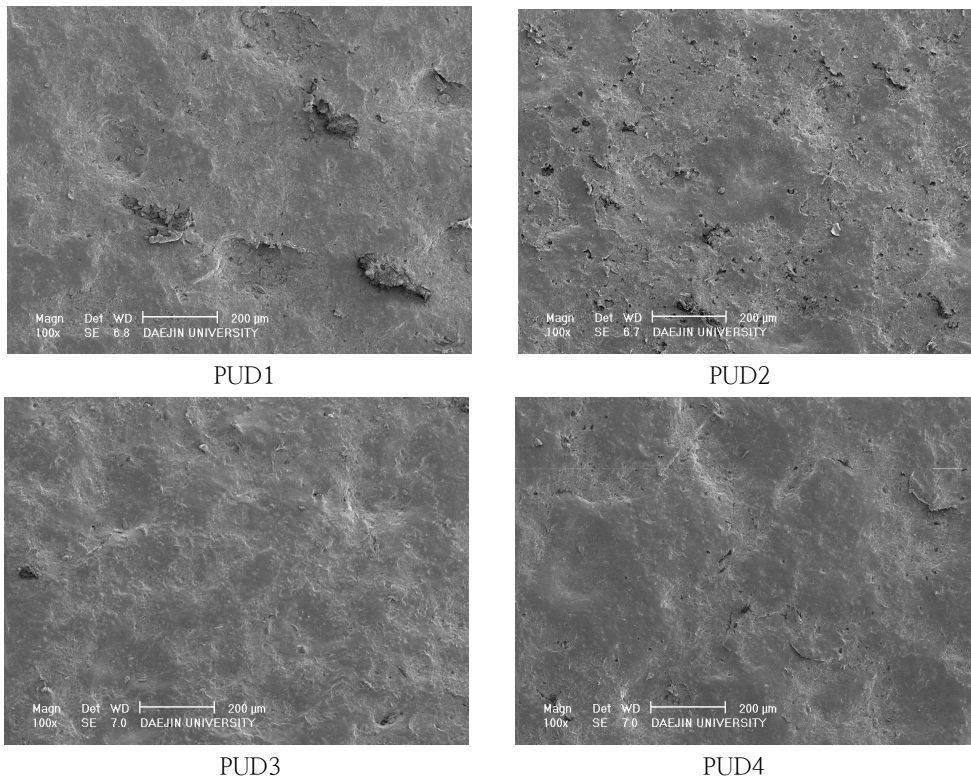


Fig. 6. The SEM image of abrasion property result in leather surface coated by PUD1, PUD2, PUD3 and PUD4.

Table 4. Viscosity test of PUD1, PUD2, PUD3 and PUD4.

ITEM	UNIT	SAMPLES				METHOD
		PUD1	PUD2	PUD3	PUD4	
Viscosity	cp	5.2	5.9	6.5	6.8	BROOFILD

Table 4와 Fig 8에서는 glycerol의 함유 몰비에 따른 수분산 수지의 점도변화는 점도측정은 brookfield 점도기를 이용하여 외부 온도 25°C 조건하에 측정된 값을 나타내었다. 결과에서와 같이 지방족 3가 알콜인 glycerol의 함유량이 증가함에 따라 점도가 증가함을 알수있는데 이는 glycerol이 사슬연장제로서 작용을 하여 알킬체인이 연장되어 나타나는 물리적 현상으로 판단 할 수 있다.

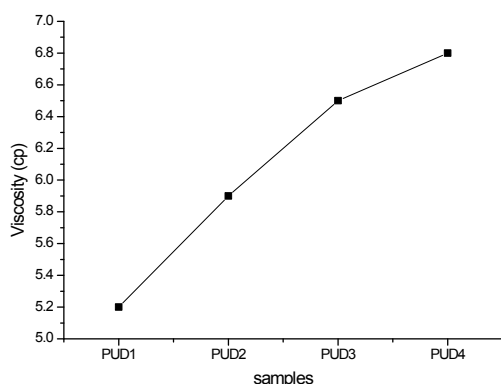


Fig. 8. Viscosity property of PUD1, PUD2, PUD3 and PUD4.

### 3. 결론

본 연구를 위해 먼저 수분산 폴리우레탄 prepolymer를 합성하였으며, 이후 prepolymer 수지의 중화반응 전 단계에서 각각 함양을 달리한 glycerol을 합성 반응후 중화반응을 거쳐 수분산 폴리우레탄을 합성 완성하였다. 시료를 준비 한 뒤 각각의 특성을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

내용제성 실험 결과 glycerol 함유에 따라 내용제성의 특성적 물성저하는 없었으며, 내굴곡성 실험을 통해서도 glycerol의 함유에 따른 사슬연장 후 물성의 저하도는 없었다.

인장강도 실험 결과 glycerol의 몰비당 이소시아네이트와 반응하는 glycerol의 몰당량이 많은 PUD4의 인장강도가 4.25 kgf/mm<sup>2</sup>으로 가장 강한 특성을 나타냈으며, glycerol의 반응 몰당량이 적은 PUD1의 경우가 2.01 kgf/mm<sup>2</sup>으로 인장강도가 나타남을 확인 할 수 있었다.

내마모성 실험 결과 역시 인장강도와 같이 glycerol의 반응 몰 당량에 따른 사슬연장 반응에 따라 glycerol의 함유량이 많은 PUD4 의 경우가 내마모성 측정값이 83.68 mg.loss 로 가장 손실량이 적었으며, 반응 몰 당량이 적은 PUD1 의 경우 90.00 mg.loss 로 손실량이 측정되었다.

반대로 연신율의 경우 PUD4의 경우가 가장 낮은 232 %로 측정되었으며, PUD1 의 경우가 277 % 로 우수한 물성을 나타내었으며, 점도측정결과 glycerol의 함량이 높아질수록 수분산체의 점도가 높아짐을 알 수 있었다.

본 연구에서 실시한 glycerol을 이용한 수용성 폴리우레탄의 합성시 반응하는 이소시아네이트의 반응 몰비당 glycerol의 몰당량의 증가에 따른 합성 결과는 glycerol의 3개의 OH기가 prepolymer의 NCO와 결합 체인을 늘려줌으로써 폴리우레탄수지의 우레탄반응 결합을 강하게 형성시킴을 확인 할 수 있었다.

### Reference

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 eight 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
  6. 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).
  7. 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).
  8. Alex Wegmann, Chemical resistance of waterborne epoxy/amine coatings, *Prog. Org. Coatings*, vol. **32**, 231 (1997).
  9. Elisabete Almeida, Dulcinea Santos, Jorge Uruchurtu, Corrosion performance of waterborne coatings for structural steel, *Prog. Org. Coatings*, vol. **37**, 131 (1999).
  10. 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).
  11. 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).
  12. 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).
  13. 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).
  14. X. Tong, X. Luo, Y. Li, Development of blend films from soy meal protein and crude glycerol-based waterborne polyurethane, *Industrial Crops and Products*, vol. 67, 11 (2015).
  15. E. F. Gómez, X. Luo, C. Li, F. C. Michel Jr, Y. Li, Biodegradability of crude glycerol-based polyurethane foams during composting, anaerobic digestion and soil incubation, *Polymer Degradation and Stability*, vol. 102, 195 (2014).