

Skin layer 코팅에 사용되는 Mono Methyl Ether 기반 수성 폴리우레탄의 제조 및 물리적 성질

이주엽[†]

중원대학교

(2019년 6월 8일 접수: 2019년 6월 8일 수정: 2019년 6월 24일 채택)

Preparation and Physical Properties of Aqueous Polyurethane Based on Mono Methyl Ether for Skin Layer Coating

Lee Joo-Youb[†]

*Department of Fire and Disaster Prevention Engineering, Jungwon University
Chungbuk, Korea*

(Received June 8, 2019; Revised June 8, 2019; Accepted June 24, 2019)

요약 : 본 연구에서는 가죽 스킨층에 코팅용으로 사용할 수용성 폴리우레탄의 합성을 위해 polypropylene mono methyl ether (PM)를 기반으로 폴리 에테르 폴리올인 폴리 프로필렌 글리콜과 이소포론 디 이소시아네이트 (isophorone diisocyanate, IPDI)를 합성 하였다. 예비 중합체의 합성 후, 점도 상승을 억제하기 위해 40 °C에서 1M, 2M, 3M 및 4M으로 PM을 첨가하고 중화 반응 및 사슬 연장 반응을 수행하여 폴리 우레탄 시료를 준비 하였다.

준비된 시료의 인장강도와 연신율, 접착강도를 측정된 결과로 인장강도는 PM 이 1M 일 때 2.109 kgf/mm², 4M 에서 1.721kgf/mm², 연신율은 PM이 1M일 때 496%, 4M 에서 522%, 접착력은 PM 이 1M 일 때 1.114 kgf/cm, 4M 에서 0.99 kgf/cm 로 확인 되었다.

주제어 : Polypropylene mono methyl ether, dispersion, tensile strength, adhesive strength, elongation

Abstract : In this study, polyether polyol polypropylene glycol and isophorone diisocyanate (IPDI) were synthesized based on polypropylene mono methyl ether (PM) for the synthesis of water - soluble polyurethane for coating on leather skin layer. After synthesis of prepolymer, PM was added at 40 °C to 1M, 2M, 3M, and 4M to inhibit the viscosity rise, and neutralization reaction and chain extension reaction were carried out to prepare polyurethane samples. According to the measurement results of the tensile strength, elongation and adhesive strength of the prepared sample, the tensile strength was 2.109 kgf / mm² for PM 1M, 1.721kgf / mm² for 4M,

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

elongation was 496% for PM 1M, 522% for 4M, adhesion was 1.114 kgf / cm for PM 1M and 0.99 kgf / cm for 4M.

Keywords : Polypropylene mono methyl ether, dispersion, tensile strength, adhesive strength, elongation

1. 서론

지속적인 산업 발전과 함께 환경 보호는 큰 과제로 인식되어 왔다[1]. 요즘, 고분자 재료는 기능적 응용성의 우수성에 기인해서 전기공학, 건축, 도료등에 많이 활용되고 있다. 그러나 대부분의 고분자 재료는 석유 기반 원료에서 추출되며, 생산 및 폴리머의 재료로서의 가공 공정에서 인간과 환경에 커다란 해를 끼친다[2-3]. 그러므로, 이러한 석유 계 고분자 물질 특히 이번연구에서는 고분자의 합성에 시에 발생하는 물리적인 현상 중 생산 공정에서 문제를 야기하는 점도 희석용 유기용제를 친환경적으로 처리하여 연구하고자 한다.

그중 대표적으로 많이 사용되는 수성폴리우레탄은 앞에서 언급한 친환경의 범주에 포함되는 재료로 판단할수 있다. 물을 주로 용매로 사용하며, 최대 80%의 함량이 다른 용매와 같이 사용되기도 한다. 일반적으로 수성 폴리머 코팅시스템에는 물희석성수지, 수용성 수지, 에멀전수지 및 폴리우레탄 수지를 사용하고 있다. 그중에서도 수용성 폴리우레탄수지는 우수한 필름 탄성 및 우수한 공정성과 함께 친환경적인(유해한 유기용제 저배출)성질로인해 다른 수성 폴리머 코팅시스템보다 활용에 유리하다[4-8].

수용성 폴리우레탄은 기본적으로 폴리올 및 이소시아네이트를 사용하며, 최종상태에서의 용매로 사용되는 물은 이소시아네이트 그룹의 독성을 제거하는 역할을 한다. 순차적으로 수용성 폴리우레탄의 합성중에는 대표적인 반응이 진행되는데 첫 번째로 초과된 이소시아네이트와의 폴리올의 반응, 두 번째는 이소시아네이트가 아민과 반응하여 요소를 형성하고, 세 번째로 물은 잔류이소시아네이트의 독성을 제거한다[9-11]. 따라서 이소시아네이트는 아민 및 우레아로 완전히 전환되어 독성을 완전히 없앨 수 있다. 그러나 솔벤트 기반의 폴리우레탄과 비교할 때 환경친화적인 부분은 높게 평가될수 있지만 기계적 강도 부족등에 대

한 추가 연구가 많이 필요하다. 폴리우레탄의 코팅의 기능 및 성능을 향상시키기 위한 방법으로 사슬연장 및 제 2차성분(무기/유기 또는 혼합물)의 첨가로 기계적 및 화학적 변화를 기대 할 수 있다[12-14].

이러한 친환경적인 결과물을 얻기 위해 프리폴리머 합성시에 점도 희석제로 사용되는 재료가 유기용제인데, 대체적으로 환경규제등의 영향으로 아세톤을 사용 한 뒤 감압을 통해 용제를 추출하는 방법이 일반적으로 사용되고 있다. 상기의 용제는 별도의 추출 공정이 추가되어 공정에 생산비용이 상승하는 문제점이 발생하는데 이의 극복을 위해 본 연구에서는 친환경 용매로 사용되고 있는 폴리프로필렌 모노메틸에테르(PM)[15]을 우레탄 합성 공정에 적용시켜 수용성 폴리우레탄을 제조하여 준비된 시료의 인장강도, 연신율, 접착강도 물성변화를 연구 분석하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 분석 기기

수용성 폴리우레탄 합성에 사용한 폴리올은 polypropylene glycol(PPG, 분자량 2000, Junsei chem.Co.)과 지방족 계열 diisocyanate인 isoporon diisocyanate (IPDI, Bayer)을 사용하였으며, 카르복시기를 이용하여 음이온성 친수성기의 도입을 위해 dimethylolbutanoic acid (DMBA, GEO)를 사용하였다. 프리폴리머 합성시 발생하는 점도의 역제를 위해 propylene glycol mono methyl ether(PM, Aldrich)를 이용하였으며, 우레탄 반응의 촉매제로는 dibutyltin dilaurate(DBTDL, Aldrich)을 사용했다. 중화반응은 triethylamine(TEA, Fluka)을 사용했으며 사슬연장을 위해 ethylene diamine(EDA, Fluka)을 사용했다.

합성된 수용성 폴리우레탄의 인장강도, 연신율의 분석을 위해 UTM(Universal testing machine,

Instron Co., U.S.A.)을 사용하였다. 표면 부착강도를 측정하기 위해 PosiTest AT-A(DeFelsko, USA)를 사용하였으며, 부착표면의 든김 상태를 육안으로 확인하기 위해 SEM(Scanning electron microscope, Saron tech, Korea)를 사용했다.

2.2. 합성방법

본 실험에서는 먼저 4구 원형 플라스크를 60°C에서 질소 치환 시킨뒤 폴리올과 DMBA를 투입하여 1시간동안 교반시켜 DMBA를 녹여준다. 이후 이소시아네이트와 촉매를 투여한뒤 80°C~90

°C에서 4시간 반응을 진행시켜 프리폴리머를 합성한다. 1차로 프리폴리머를 합성후 40°C 이하로 냉각시킨 뒤 PM을 몰수를 달리다여 프리폴리머의 점도를 희석시킨다음 TEA로 중화반응을 완료한다. 이후 증류수를 첨가하여 수분산 시킨뒤 EDA를 20분간 천천히 적하하여 사슬연장반응을 시행한다. Table 1에 합성에 사용된 시료의 조성을 표기하였으며 합성공정은 Fig. 1에 표기하였다. 실험에 사용된 필름시료는 200mm 글라스 사레 위에 20g을 계량 한 뒤 12시간 자연건조 시킨 다음 120°C에서 1hr동안 열 건조시켜 가로

Table 1. Preparation of raw materials for polyurethane synthesis using propylene glycol mono methyl ether

Sample	PPG(mol)	DMBA(mol)	IPDI(mol)	TEA(mol)	EDA(mol)	PM(mol)
PUD-P1	3.90	0.5	4.00	0.02	0.015	1
PUD-P2	3.90	0.5	4.00	0.02	0.015	2
PUD-P3	3.90	0.5	4.00	0.02	0.015	3
PUD-P4	3.90	0.5	4.00	0.02	0.015	4

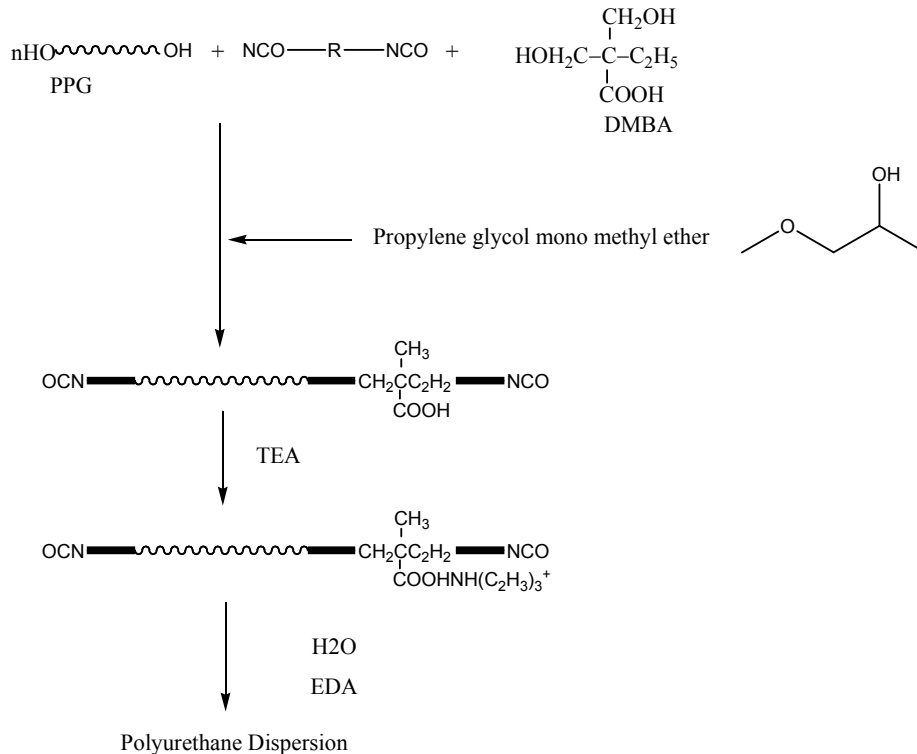


Fig. 1. Synthesis of water-dispersed polyurethane using Propylene glycol monomethyl ether (PM)

50mm, 세로 200mm의 규격으로 진행했다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 시료의 물성 분석(인장강도, 신율, 접착강도)

시료의 인장강도, 연신율을 측정하기 위해 준비된 샘플을 UTM에 의해서 인장속도 100 ± 20 mm/min으로 설정하여 측정하였다. Table 2와 Fig 2 에서는 합성된 수용성 폴리우레탄에 PM의 몰수를 달리해서 프리폴리머 공정에 적용 한 뒤의 최종 사슬연장반응을 마친 시료들의 인장강도 측정 결과이다. PM이 1M 적용된 시료의 인장강도는 2.109 kg/mm^2 로 확인되었으며, 가장 많은 양(4M)이 적용된 의 경우 1.721 kg/mm^2 로 측정되었다. PM의 투여양에 따른 인장강도의 변화가 낮은 인장력으로 이동 되었지만 적용된 양대비 유의미한 물성 변화로 보기에는 무리가 있어 보였다. PM의 비점이 120°C 정도에서 형성되어 있으며, 시료의 건조온도가 120°C 인 점을 감안하면 대부분의 PM이 증발하여 수지의 물성에 많은 영향을 끼치지 않는다고 판단되나 4M이상의 더 많은 양이 적용된다면 현재 진행된 시료 제조 방법(120°C , 1hr)에서는 더 많은 미증발 PM이 시료의 물성에 관여 할 것으로 판단된다.

마찬가지로 Table 2와 Fig. 3에서는 PM의 적용에 따른 신율의 변화를 확인했는데, PM 1M이 적용된 PUD-P1의 경우 469%의 신장율로 확인되었으며, PM이 4M 적용된 시료 PUD-P4의 측정값이 522%로 측정되었다. 이는 PM의 소량 잔유물이 인장력에서는 물성변화 폭이 좁게 형성되었던 결과와 마찬가지로 필름의 신율에도 소량의 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

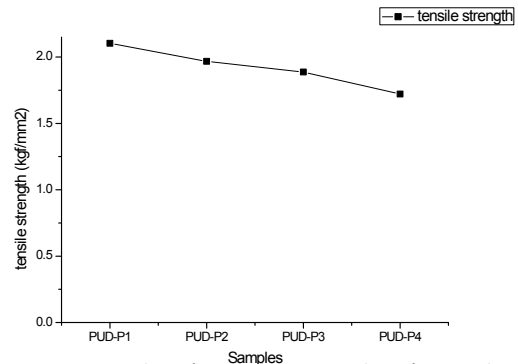


Fig. 2. Graph of tensile strength of samples with propylene glycol mono methyl ether.

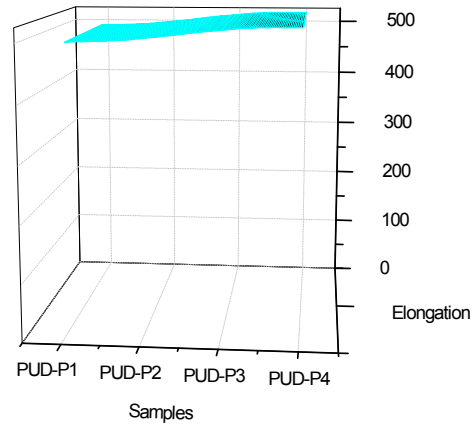


Fig. 3. A graph of elongation measurement of a sample to which propylene glycol mono methyl ether is applied.

접착강도 측정의 경우 합성된 수용성 폴리우레탄 시료를 천연 가죽의 표면에 0.1m의 두께로

Table 2. Tensile Strength, Elongation, Adhesive Strength Properties of Samples with propylene glycol mono methyl pther

ITEM	UNIT	SAMPLES				METHOD
		PUD-P1	PUD-P2	PUD-P3	PUD-P4	
Tensile strength	kg/mm ²	2.109	1.967	1.887	1.721	UTM
Elongation	%	496	503	517	522	UTM
Adhesive strength	kg/cm	1.114	1.102	1.006	0.99	KS M 3699

롤코팅 적용후 90°C 온풍기에 10분간 적용하여 표면건조를 시킨 뒤 24시간동안 자연 건조시킨다. 이후 120°C에서 1시간 건조과정을 거쳐 시료를 준비한다. 마찬가지로 Table 2와 Fig 4에서 확인할 수 있듯이 접착강도 역시 PM이 1M 적용된 측정값과 PM이 4M 적용된 측정값의 변화가 0.12 kg/cm 로써 큰 차이는 나타나지 않았다. 그리고 Fig 5에서는 접착강도 측정 후의 시료의 표면을 SEM으로 확대하여 접착면이 박리 될 때의 표면파괴 정도를 육안으로 확인할 수 있었다.

SEM을 통해 촬영된 피착면의 상태를 육안으로 확인할 수 있는데, Fig 5에서와 같이 PM의 적용여부와 상관없이 가죽의 섬유질의 파괴정도가 일정함을 확인할 수 있었다. 이는 롤코팅후 건조 시간동안의 가죽 표면으로부터의 침투 및 피착제와의 결합경도의 변화의 변화가 크지 않음을 확인할 수 있었다.

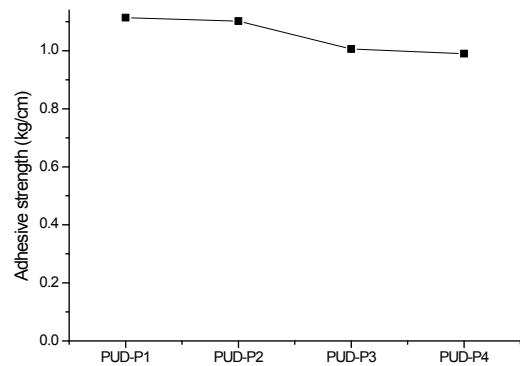


Fig. 4. A graph of ^{samples} adhesion strength measurement of a sample to which propylene glycol monomethyl ether was applied.

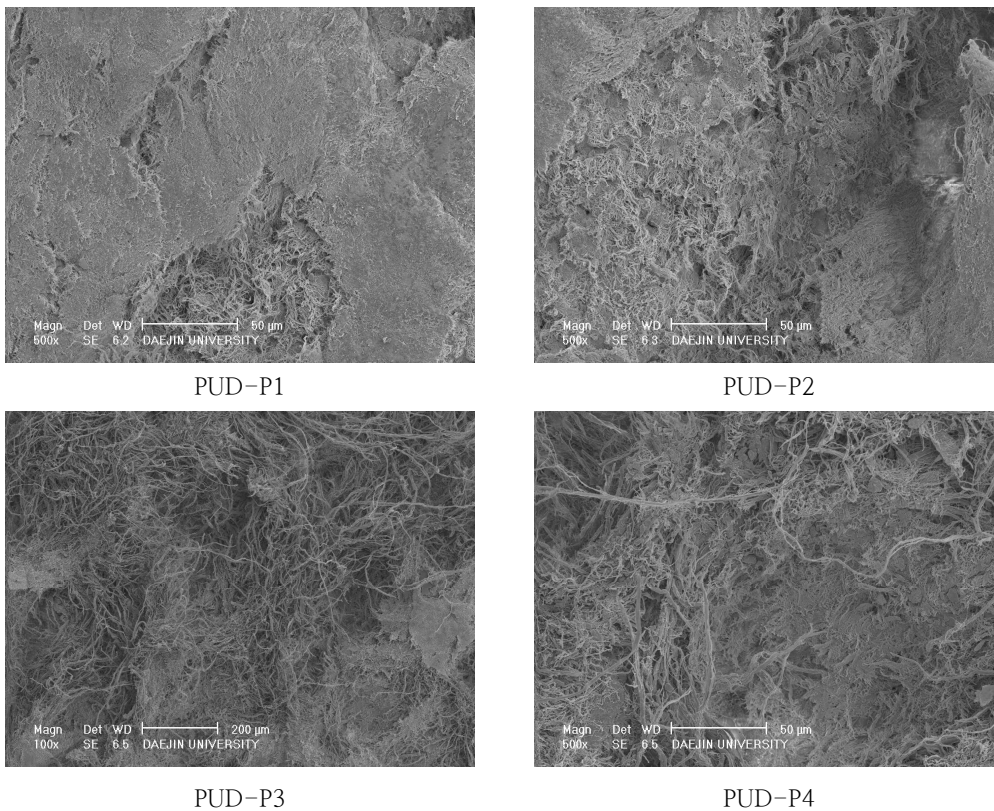


Fig. 5. Confirmation of the degree of surface fracture after adhesion according to the composition of propylene glycol mono methyl ether determined by SEM.

4. 결 론

본 연구를 위해 polypropylene glycol(PPG), isophrone diisocyanate(IPDI), dimethylol butanoic acid(DMBA)를 합성원료로 선택하여 프리폴리머를 합성한뒤 propylene glycol mono methyl ether(PM)를 합성된 프리폴리머에 점도희석제로써 1M, 2M, 3M, 4M 적용 한 다음 TEA로 중화시켜 물에 분산시켜 PUD를 제조하였다. PM의 함량을 달리 하여 합성한 시료를 준비하여 인장강도, 연신율, 부착강도를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

인장강도 실험 결과 PM이 1M 적용된 시료의 인장강도가 2.109 kgf/mm² 으로 측정됐으며, PM의 적용범위가 늘어남에 따른 변화율이 4M이 적용된 시료의 인장강도 1.721 kgf/mm² 과 비교시 많은 물성의 변화는 일어나지 않았다. 또한 연신율의 경우도 PM 이 1M 적용된 시료의 측정값은 496% 로 PM이 4M 적용시의 신율 522%와 비교해봐도 많은 변화는 일어나지 않았다.

PM이 적용되어 합성된 수용성 폴리우레탄수지의 접착 경화도를 평가하기 위한 접착강도 측정에서도 PM이 1M 적용된 시료의 측정값(1.114 kgf/cm)과 PM이 4M 적용된 측정값(0.9 kgf/cm)의 편차가 크지 않음을 알수있었으며, SEM을 통한 표면의 박리정도를 확인결과 역시 큰 차이를 나타나지 않았다. 상기의 결과로 알수 있듯이 본 연구에서 시행한 시료의 제조 공정에서는 인장강도, 연신율, 부착강도가 유의미한 변화를 보이지는 않았으나, 조금씩이나마 인장력, 연신율, 접착강도가 변화 하는 것은 확인 할 수 있었다. 만약, 시료의 건조시간을 본 연구에서 행한 시간보다 짧거나 저온으로 시행한다면 비점이 120℃ 인 PM의 잔존물에 의해 물성의 변화는 더 많이 생길 것으로 판단 할 수 있다. 즉 PM의 적용에 따른 점도 희석성과, 시료의 제조 공정에 따라 가죽 스킨 코팅, 그라비아 잉크등수지등의 산업에 응용이 가능 할 것으로 판단된다.

References

1. S. Sauve, S. Bernard, P. Sloan, "Environmental sciences, sustainable development and circular economy: alternative concepts for trans-disciplinary

- research", *Environ.* Vol.17, pp. 48-56, (2016).
2. A. Ghosal, S. Ahmad, "High performance anti-corrosive epoxy-titania hybrid nanocomposite coatings", *New J. Chem.* Vol.41, pp. 4599-4610, (2017).
3. P. Luliński, "Molecularly imprinted polymers based drug delivery devices: a way to application in modern pharmacotherapy". *Mater. Sci. Eng.* Vol.76, pp.1344-1353, (2017).
4. E. Sharmin, D. Akram, A. Ghosal, O.U. Rahman, F. Zafar, S. Ahmad, "preparation and characterization of nanostructured biohybrid", *Prog. Org. Coat.* Vol.72, pp.169-472, (2011).
5. A. Ghosal, O.U. Rahman, S. Ahmad, "High-performance soya polyurethane networked silica hybrid nanocomposite coatings", *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol.54, pp. 12770-12787, (2015).
6. S. Khan, S. Masood, K. Siddiqui, M. Alam, F. Zafar, Q.M. Rizwanul Haque, N. Nishat, "Utilization of renewable waste material for the sustainable development of thermally stable and biologically active aliphatic amine modified Cardanol (phenoliclipid) - formaldehyde free standing films", *J. Clean. Prod.* Vol.196, pp.1644-1656, (2018).
7. M.P. Ansell, R.J. Ball, M. Lawrence, D. Maskell, A. Shea, P. Walker, *Green composites for the built environment*, p.123-148, Green Compos, (2017).
8. D. Akram, E. Sharmin, S. Ahmad, "Linseed polyurethane/tetraethoxyorthosilane/ fumed silica hybrid nanocomposite coatings: Physico-mechanical and potentiodynamic polarization measurements studies", *Prog. Org. Coat.* Vol.77, pp.957-964, (2014).
9. S. Miao, P. Wang, Z. Su, S. Zhang, "Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials", *Acta Biomater.* Vol.10, pp.1692-1704, (2014).
10. M. Alam, D. Akram, E. Sharmin, F. Zafar, S. Ahmad, "Vegetable oil based

- ecofriendly coating materials: a review article“, *Arab. J. Chem.* Vol.7, pp.469-479, (2014)
11. V. García-Pacios, V. Costa, M. Colera, JM. Martín-Martínez. “Waterborne polyurethane dispersions obtained with polycarbonate of hexanediol intended for use as coatings“. *Prog Org Coat*, Vol.71, pp.36-49, (2011).
 12. I.W. Cheong, H. C. Kong, J.S. Shin, J. H. Kim. “Kinetic aspects of chain extension reaction using water-soluble diamines in aqueous polyurethane dispersion“. *J Disper Sci Technol*, Vol.23, pp.1-8, (2002).
 13. Y. S. Kwak, S.W. Park, Y H. Lee, H. D. Kim. “Preparation and properties of waterborne polyurethanes for water-vapor-permeable coating materials“. *J Appl Polym Sci*, Vol.89, pp.123-129, (2003).
 14. S. M. Cakic, I. S. Ristic, I. Krakovsky, D. T. Stojilkovis, P. Belsky, L. Kollova. “Crystallization and thermal properties in waterborne polyurethane elastomers: influence of mixed soft segment block“. *Mater Chem Phys*, Vol.144, pp.31-40, (2014).
 15. U. Dorn, S. Enders, “Heat of mixing and liquid-liquid-equilibrium of water + polypropylene glycol (PPG) with different molecular weights and water + propylene glycol dimethyl ether“, *Fluid Phase Equilibria*, Vol.424, pp.58-67, (2016).