



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

합성피혁용 수분산 폴리우레탄의
물성과 응용



2010년 12월

부경대학교 산업대학원

공업화학과

이승열

공학석사 학위논문

합성피혁용 수분산 폴리우레탄의 물성과 응용

지도교수 오 대 희

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2010년 12월

부경대학교 산업대학원

공업화학과

이승열

이승열의 공학석사 학위논문으로 인준함

2010년 12월



주심 공학박사 서 차 수 (印)

위원 공학박사 민 성 기 (印)

위원 공학박사 오 대 희 (印)

목 차

I 서론	1
II 이론적 배경	3
III 실험	20
1. 시 약	20
2. 수 분산 PU 의 제조	22
2.1 수 분산 PU 의 합성	22
2.2 코팅용 수 분산 PU 의 합성	22
2.3 우레탄 반응도	26
2.4 물성 실험	26
2.4.1 [NCO]/[OH] 비율에 따른 물성	26
2.4.2 Carbodiimide 경화제 함량에 따른 Film 의 신장율과 항복점 측정	26
2.4.3 NCO 경화제 함량 및 온도 변화에 따른 pot life변화	26

2.4.4 Tackiness	26
2.4.5 필름의 부착성	30
2.4.6 수지內 물과 에탄올의 증발 속도	33
2.4.7 수 분산 PU와 발포제에 의한 발포 효과	34
 IV 결과 및 고찰	 36
1. 수 분산 PU의 합성	36
2. [NCO]/[OH] 비율에 따른 물성	40
3. Carbodiimide 함량에 따른 코팅제의 영향	42
4. NCO 경화제 함량 및 온도변화에 따른 pot life변화	44
5. Tackiness	46
6. 필름의 부착성	47
7. 수지內 물과 에탄올의 증발 속도	48
8. 수 분산 PU와 발포제에 의한 발포 효과	51
 V 결론	 58
참고문헌	59

List of Figure

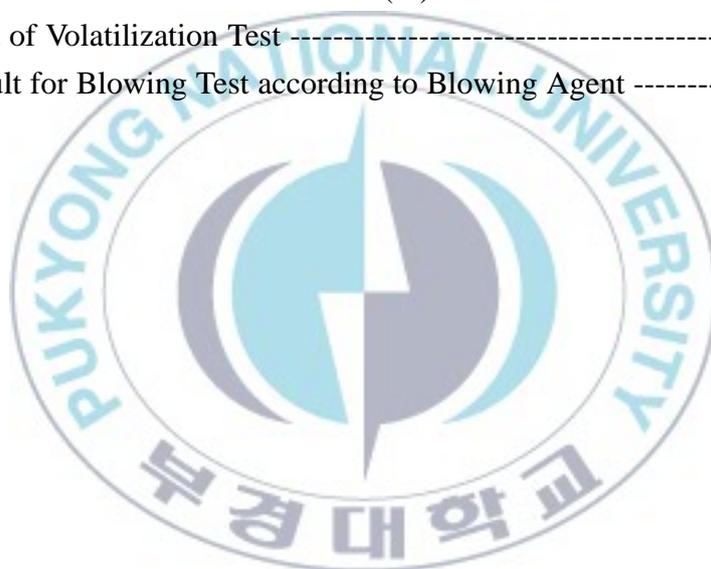
Fig. 1. Urethane prepolymer mixing process -----	7
Fig. 2. Structural formula of isophorone diisocyanate -----	8
Fig. 3. Variation of PUD size or dispersion according to DMPA -----	9
Fig. 4. Variation of PUD size or dispersion according to $[NCO]/[OH]$ -----	10
Fig. 5. PUD solvent process of DMPA type -----	11
Fig. 6. 4-Isocyanatomethyl-1,1,1,8-tetraisocyanatononane -----	13
Fig. 7. Nonionic polyisocyanate -----	13
Fig. 8. 2-methyl-4-(1,4-dioxo)octanol -----	14
Fig. 9. N-methylmorpholine -----	15
Fig. 10. 2-Hydroxyethane sulfonic acid -----	15
Fig. 11. Isomer of H_{12} MDI and IPDI -----	18
Fig. 12. Apparatus for the synthesis of PUD prepolymer -----	24
Fig. 13. Reaction scheme -----	25
Fig. 14. Method of tacky test -----	28
Fig. 15. Manufacture process of water based polyurethane film -----	29
Fig. 16. Coated by water based polyurethane on the sheet -----	30
Fig. 17. Installation of velly tester -----	31
Fig. 18. Velly tester -----	32
Fig. 19. Volatilization ratio of thinner -----	33
Fig. 20. Method of blowing -----	34
Fig. 21. FT-IR Spectrum of WPU-1(PBA(2000)/PTMG(1000)) -----	37
Fig. 22. FT-IR Spectrum of WPU-2(PBA(2000)/PBA(1000)) -----	37
Fig. 23. FT-IR Spectrum of WPU-3(PBA(1000)/PPG(1000)) -----	38
Fig. 24. FT-IR Spectrum of WPU-4(PTMG(2000)/PBA(1000)) -----	38
Fig. 25. FT-IR Spectrum of WPU-5(PTMG(2000)/PBA(1000)) -----	39
Fig. 26. Effect of $[NCO]/[OH]$ value -----	41
Fig. 27. Change of properties according to variation carbodiimide(%) -----	43
Fig. 28. Pot life according to NCO(%) and temperature -----	45
Fig. 29. Graph for tacky test -----	46

Fig. 30. Result for velly tester -----	47
Fig. 31. Distilled water and ethanol for volatilization graph -----	50
Fig. 32. Test sheets after velly test -----	52
Fig. 33. Graph for velly tester as blowing agent -----	53
Fig. 34. Blowing effect according to remain of water -----	54
Fig. 35. Blowing mechanism -----	55
Fig. 36. Blowing process of SEM on sheet -----	56
Fig. 37. Blowing temperature area -----	57



List of Table

Table 1. Characteristics of Resin -----	4
Table 2. Developments Flow of the Water Based Polyurethane -----	5
Table 3. Information of Toxic Isocyanate -----	17
Table 4. Heat Stability of Urethane Base -----	19
Table 5. Characteristics of Reagents -----	21
Table 6. Water Based Polyurethane Recipe for Painting -----	22
Table 7. Amount of Variation Polyol(%) -----	23
Table 8. Recipe of Variation [NCO]/[OH] -----	23
Table 9. Recipe for Coating -----	35
Table 10. Result for Variation Carbodiimide(%) -----	43
Table 11. Data of Volatilization Test -----	49
Table 12. Result for Blowing Test according to Blowing Agent -----	51



Application and Properties of Water Based Polyurethane for Synthetic Leather *

By
Seung-Yeol Lee

Department of Industrial Chemistry
Graduate School of Industry
Pukyung National University

Abstract

Waterborne resins can be classified as polymers with ionic stabilization (self-emulsifying binders) or external emulsifiers. The "core-shell" emulsions of the self-emulsifying polymer generation give excellent results in the industrial coating field. The methods of synthesis are polycondensation, polyaddition, polymerization or combinations of themselves. By these method resins with very low VOC-values are obtained. These resins can be alkyds, acrylics, epoxies, polyurethanes or combinations of themselves. they are used as binders in top coats and primers (air-drying or stoving) for metal, plastics or wood in different industrial areas.

Polyurethane dispersions (PUD) show very good properties in coatings for plastic materials, even by low temperatures as -25°C (-13°F) as required in the car industry. 2-Component epoxy-polyamine systems give outstanding results on metal, concrete and plastics. The main technological and ecological advantages are remarkable chemical and mechanical characteristics, field-proven application properties, nonflammability, interesting recycling possibilities and biodegradability.

A thesis submitted to the committee of the Industrial Graduate School of Pukyung National University
in the partial fulfillment of the requirements for the Master of Engineering in Dec, 2010

I. 서 론

Polyurethane(PU)은 화학구조적으로 우레탄 결합(-NHCOO-)을 가지고 있는 고분자 화합물의 총칭이다. 대부분의 PU는 diisocyanate, polymeric polyol, chain extender 인 3가지 기본 출발 물질에 의해서 만들어 진다. Diisocyanate 와 polymeric polyol이 반응하여 얻어진 세그먼트는 연질 세그먼트가 되고, diisocyanate와 사슬 연장제(chain extender)가 반응하여 이루어진 세그먼트는 경질 세그먼트가 되어 한 분자 내에 동시에 존재하게 된다. 이와 같은 분자구조에 기인하여 PU는 독특한 성질인 강도와 탄성을 동시에 갖게 된다. 용제는 PU수지 용액의 점도와 작업성 및 건조속도를 조절하게 되는데, 용해성, 상용성, 가격등을 고려하여 PU에 대한 용해력이 크고 물과 잘 섞이는 DMF를 주로 사용하지만 DMF는 환경규제에 대상이기 때문에 용제로는 물과 에탄올을 사용한다. 부직포 복합소재는 폴리에스테르나 나일론과 같은 합성섬유로 제조된 부직포에 PU으로 함침한 후 다시 PU로 코팅함으로써 소재 단위 무게 당 PU가 차지하는 비율이 높고, 최종제품의 물성에 많은 영향을 미치므로 이와 관련된 연구는 주로 기능성 및 내구성을 부여하는데 연구되고 있다.¹⁾

PU를 부직포에 코팅하는 공정은 하중을 가하면서 전단 변형을 일으키며 도포하기 때문에 코팅막의 역학적 특성에 있어서 이방성이 나타나므로, 전체 복합구조의 물성에 많은 영향을 준다. 코팅에 있어서 코팅막의 형성은 응고되는 동시에 수지에 용해되어 있는 용제 및 물로 확산되어 나오면서 형성된다.

수성 PU는 수용성(Water soluble) 또는 수 분산성(Water dispersed) PU를 총칭하는 말이다. 폴리에틸렌에테르 글리콜(PEG)과 같이 수성인 폴리올류를 제외 하고는 대부분의 PU 제조에 사용되는 원료들이 소수성을 갖기 때문에 우레탄 중합체는 열역학적으로 물과의 상용성이 낮으며, 중합체의 분자량이 증가 할수록 상용성은 더욱 나빠지는 경향을 나타낸다. 디이소시아네이트(diisocyanate) 화합물은 물과 쉽게 반응하는 성질 때문에 수성 PU을 제조할 때에는 유성우레탄 제조와 다른 제조 기술을 필요로 한다. 이러한 열역학적 특성과 반응성은 PU의 수성화 공정기술에서 기본적으로 고려해야 할 인자들이다.²⁾

최근 소비 생활 방식이 변화하면서 목적에 따른 다양한 요구를 수용하기 위한 노력과 신소재 개발에 노력을 기울이고 있다. 부직포는 방직이나 재직에 의하지 않고 섬유집합체 또는 필름을 물리적, 화학적 수단에 의하거나 적당한 수분이나 열로써 섬유 상호간을 결합시킨 것을 말하며, 직물에 비해 생산성이 우수하고 외관이나 두께 등의 다양한 변화가

가능하다.

특히 신발에 요구되는 기능성 및 쾌적성은 이미 보편화되어 있다. 인류의 생활 수준의 향상에 따라 신발용 피혁에도 고도의 기능성 및 쾌적성에 대한 요구가 증가되고 있다. 천연피혁 제품은 다양한 기능성을 부여하는데 많은 제약을 받기 때문에 신발소재로써 합성 피혁의 비중은 급속히 증가되고 있다. 신발용 합성 피혁은 니트, 부직포 그리고 직물 등의 기재에 수지를 함침 코팅하는 방법으로 제조된다. 코팅 방법으로는 건식응고법, 습식응고법, 라미네이팅, 스프레이, touch up, screen printing 등의 방법으로 구분할 수 있다.

본 연구에서는 sheet류 등의 많은 소재를 대상으로 연구하여 왔으나 PVC를 대체하는 친환경적인 소재인 TPU 및 합성 PU피혁에 적용해 보고자 한다. 또한 NCO 경화제 외 carbodiimide (-N=C=N-)을 적용하여 물성이 어떻게 변하는지도 조사 하였다. 물성 시험은 신뢰성이 입증된 NIKE 규격 방법으로 진행 하며 수 분산성 PU를 [NCO]/[OH]의 비에 따라 물성을 조사하고, 수 분산성 PU의 취약점인 높은 열에 tacky성이 어떻게 나타나는지 조사 하고자 한다.

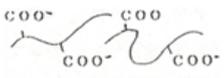
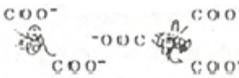


II 이론적 배경

물을 매체(matrix)로 하는 계(system)에 우레탄 중합체의 분산 및 용해를 유도 하기 위해서는 두 계사이의 열역학적 계면 에너지 차를 보상하여 안정된 분산액을 형성할 수 있는 유화제를 도입하여야 한다. 유화제를 도입하여 안정된 우레탄 기저 수지를 제조하는 방법은 유화기능의 부여방법에 따라 외부 유화제법과 내부 유화제법의 2가지로 구별 할 수 있다. 외부 유화제법은 한 분자구조 내에 친수성기와 소수성기를 갖는 제3의 물질인 계면활성제나 유화제(emulsifier)를 물리적으로 혼합하여 PU 입자가 물 매체 내에서 안정한 분산상태를 유지하도록 하는 기술이다. 수 분산 우레탄계에 도입된 저 분자량의 외부 유화제는 도막 형성 과정에서 제거되지 않으므로 최종 우레탄 도막의 물성에 부정적인 영향을 미치는 단점이 있다. 이에 대하여 내부 유화제법은 우레탄 중합체 사슬에 화학적 결합으로 적정량의 친수성기를 도입하여 PU 사슬 자체가 유화 안정성을 갖도록 하는 기술이다. 친수성기가 결합된 우레탄 중합체는 외부유화제의 첨가 없이 중합체의 자기 분산성에 의하여 수 분산을 이루기 때문에 품질의 균일성과 저장 안정성 면에서 외부 유화제법의 단점을 개선할 수 있는 수성화 기술이라 할 수 있다.

또한 수용성 수지는 수지의 종류가 같아도 그 형태가 다르면 전혀 다른 기능을 갖는 수지나 도료를 설계 할 수 있다. 건물의 외벽용 도료에 사용되는 아크릴 수지 에멀전이나 자동차의 상도에 사용되는 수용성 아크릴 수지, 알루미늄 샷시등의 전착도장에 사용되는 전착용 아크릴 분산 수지를 비교하여 보면 그 다양화를 알 수 있다. Table 1에 형태별 수성수지의 특징을 나타내었다.

Table 1. Characteristics of Resin

	수용성형 수지	Water Based 형 (Dispersion)수지	에멀전 수지
형태 이미지			
외 관	투명	반투명-유백색	유백색
입 경	10nm이하	10nm~100nm	100nm이상
분자량	소~중	중	대
점 도	분자량과 상관	분자량에 다소 상관	분자량과 무관계
유기용제량	대	중	소
용 도	가열용	상온-가열용	상온 건조용

PU는 폴리올이 강한 소수성을 띠고 있어 유성으로 제조되어 왔다. 소수성인 폴리머의 수 분산을 위해서는 외부 유화제를 넣고 높은 전단력으로 강제 유화시키거나, 폴리머 자체가 친수성 요소나 세그먼트를 갖고 있어 수상에서 자기유화 되도록 설계해야 한다. 강제유화는 입자의 안정성이 나쁘고 이차오염 등의 문제가 있다. 아울러 PU는 구조적으로 친수성 요소의 도입이 용이 하므로 오늘날 상업적으로 제조되는 수성 PU는 대부분 자기유화에 의한 것이다. Table 2는 PU을 수용성화하는 개발 과정을 설명한 것이다.

Table 2. Developments Flow of the Water Based Polyurethane

세 대	기술적 특성	물 성	기술 보유사
제1세대 ~1980	강제 분산형	유화제 오염 입자 안정성/ 필름 내수성 부족	DOW, NIKKA 大日本잉크
제2세대 1980s	자기 유화형	느린 건조속도 초기 접착력, 내 가수분해 및 내수성 이 약함 사용가능 모노머의 제한	NIKKA 삼양화학 Bayer
제3세대 1990s	혼성화 기술	이중 고분자 물성의 시너지적 결합	Akzo, Bayer Zeneca
제4세대 2000~	나노 복합화	미세하고 균일한 분산 열적, 기계적 특성의 향상	Zeneca UCB Chemicals

자기유화를 위해 도입되는 대표적인 친수성 요소는 이온성 디올이다. 이온기는 그 자체가 친수성이므로 PU 이오노머는 수상에서 ~100nm크기로 분산되며 이들 입자는 정전기적 반발력에 의해 안정화 된다. PU 이오노머의 이온 중심으로는 음이온, 양이온 및 양쪽이온이 이용되고 있다. 그러나 산업적으로 널리 사용되고 있는 것은 음이온이며 그 중에서도 카르복실레이트 음이온이 지배적이다. 중요한 것은 이온기의 역할은 수 분산을 가능케 하는데 있으며, 약간의 쿨롱력 기여를 제외하고는 필름 물성을 약화시킨다는 점이다. 예로서 수성은 유성에 비해 건조 속도가 느리고 초기 접착력, 내수성 및 내 가수분해능력이 약하며 이러한 문제점 들이 수성 PU의 광범위한 적용을 지연시키는 요인이 되어 왔다. 따라서 수성 PU의 향후 과제는 이온 중심의 도입에 따른 문제점. 사용되는 단량체의 제한 등 공정상의 제약 및 가공상의 문제점을 극복하면서 유성에 준하는 물성을 얻는 일이다. 최근에는 사용자의 요구가 보다 친환경적이면서도 고성능, 고기능을 갖는 수성 PU의 분자 설계기술이 요구되고 있다.

PUD(polyurethane dispersion)는 목재 및 플라스틱 도료, 의류, 신발류 등에 널리 쓰이고 있다. 목적에 따른 여러 가지 제조방법(acetone process, prepolymer mixing process, hot melt process, ketimine process 등) 중 대표적 생산방식으로는 prepolymer 혼합법을 들 수 있다.

Prepolymer 혼합법의 장점은 저 점도로 반응공정 중 용매의 사용량이 적고 반응제어가 간편하며 생산 재연성이 높다는 점이다.

사용되는 주 원료의 분자량은 1,000 ~3,000 정도의 폴리올, 결사슬에 친수기를 가지고 있는 글리콜, 히드록시기보다 약간 과잉의 디이소시아네이트, 그리고 쇄연장제(주로 디아민이나 글리콜)이다. Fig. 1은 전형적인 prepolymer 혼합 프로세스를 나타내었다.

친수기종류로는 크게 3가지가 있으며, 비이온기로는 polyethylene oxide, 양이온기로는 알킬화 또는 프로톤화 3차아민, 음이온기로는 카르복시기나 술폰화기 등이 있다. 이러한 친수기가 내부유화제로 작용하여 0.01 ~ 0.2 μ m의 대단히 작은 입자를 가진 안정한 에멀전을 형성한다. 대부분의 PUD가 음이온기를 사용하는데 이 중에서 대표되는 물질은 DMPA(dimethylol propanoic acid)이다.²⁾ 선형으로 합성된 PUD의 주요 물성은 주쇄에 형성된 우레탄, 우레아, 에스테르 결합들이 인접분자와 수소결합을 형성하여 생기는 이차 결합력에 의한 것이다. 이보다 더 좋은 물성(내용제성, 내오염성, 내마모성)을 얻기 위해 반응성기, 주로 히드록시기를 도입하여 상온건조에는 수성 HDI-trimer의 NCO기와의 반응을, 가열 건조에는 수성 멜라민 수지의 알콕시기와의 에테르 반응을 통하여 가교된 도막을 얻는다.

Fig. 2의 IPDI 모노머는 주로 PUD 제조에 사용되며 도료 경화제로는 trimer 형태로 사용되는데 지환족 고리(cycloaliphatic ring)의 경질구조로 인해 PU 도료의 표면경화를 촉진시킨다. IPDI 유도체 역시 우수한 내구성을 가지고 있는 무황변 코팅제 제조에 사용된다.

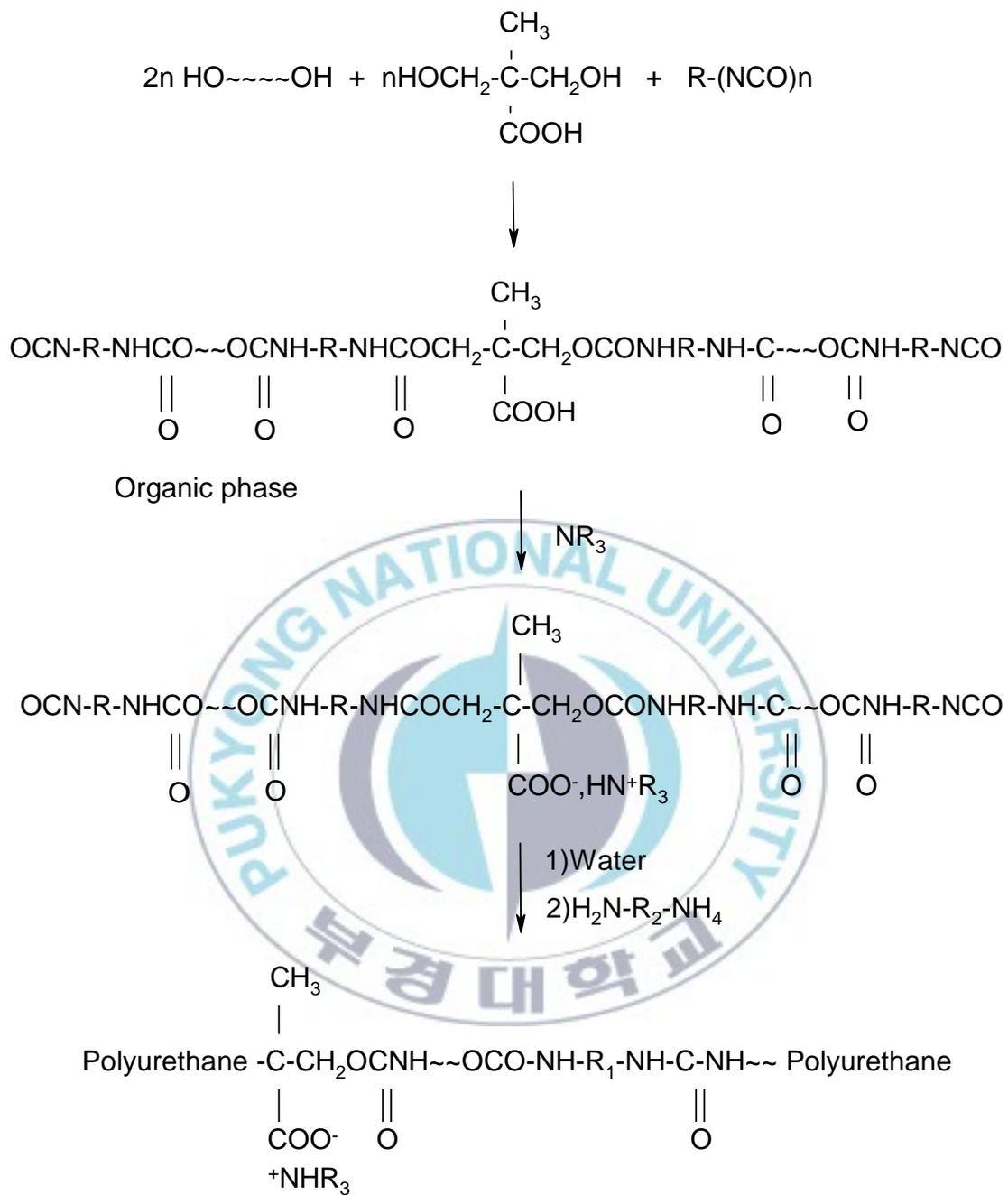


Fig. 1. Urethane prepolymer mixing process.

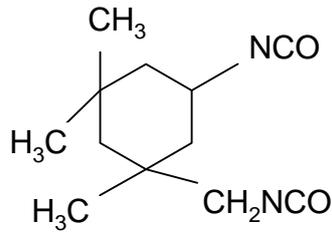


Fig. 2. Structural formula of isophorone diisocyanate

내부 유화제로 도입되는 친수성 작용기는 비이온성과 이온성으로 구분된다. 친수성 작용기의 친수성 및 중합체 사슬내의 농도는 분산 입자의 크기에 관여하고, 친수성이 증가함에 따라 분산 입자의 크기는 점차 감소한다. 이러한 효과는 Fig. 3에서 알 수 있다. Fig. 3은 방향족 폴리에스터 폴리올, IPDI, DMPA 및 히드라진 히드라이드(hydrazin hydride)를 이용하여 제조된 PUD의 입도 분포 특성을 나타낸 것이다. 친수기인 DMPA이 함량이 많을수록 PUD의 수평균 입자 크기가 작고 입도 분포도가 좁은 것을 볼 수 있다. 입자크기 및 분포도는 광택 및 여러 가지 외부 영향에 대한 내 저항성과 같은 최종 필름의 주요 물성에 영향을 미친다.³⁾

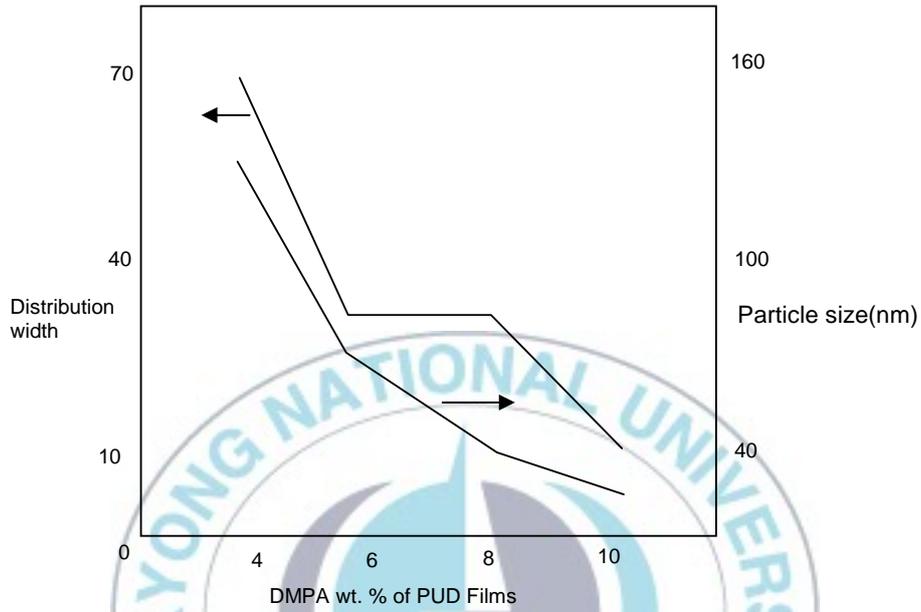


Fig. 3. Variation of PUD size or dispersion according to DMPA

수 분산을 위해서는 PU prepolymer의 점도가 낮아야 한다. Fig. 4에서는 prepolymer의 이소시아네이트기와 하이드록시기의 몰비([NCO]/[OH])의 변화에 따른 입자 분포도 및 수 평균 입자 크기의 변화를 나타내었다. 수 분산 PU는 방향족 폴리에스테르 폴리올, IPDI 및 DMPA, hydrazine hydride를 이용하여 제조한 것이다.⁴⁾ [NCO]/[OH] 값이 클수록 PUD 입자 크기가 작고 입경 분포도 좁은 것을 알 수 있는데, 이것은 [NCO]/[OH]가 클수록 prepolymer의 분자량이 감소 하여 점도를 감소시킴으로써 분산이 쉬워 진데 기인한 것이다.

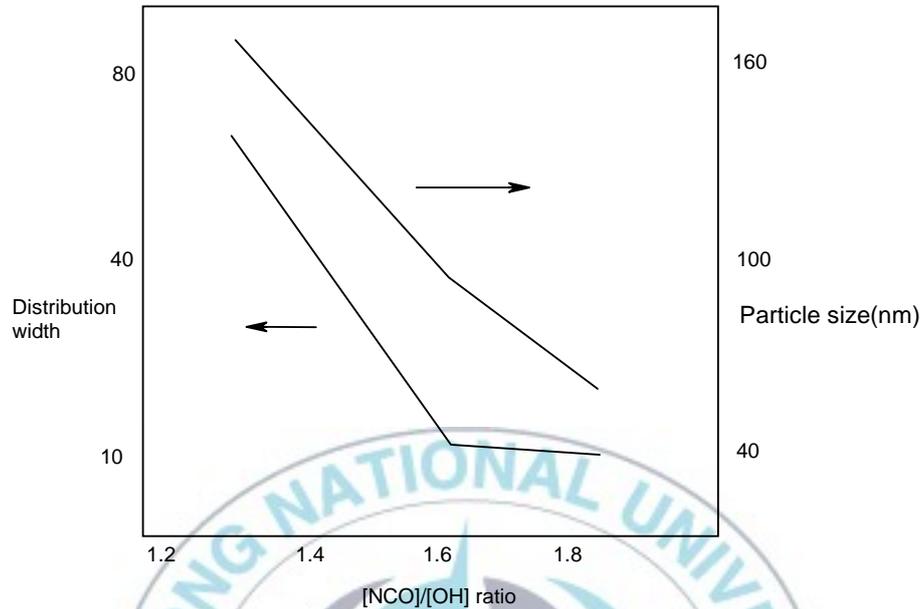


Fig. 4. Variation of PUD size or dispersion according to $[NCO]/[OH]$

유기용매에서 고분자의 PU 또는 PU 우레아 이오노머를 용액 중합 후 물을 첨가하여 혼합하고, 마지막 단계에서 유기 용매를 증류법으로 제거하는 과정을 통하여 PU용액 또는 수 분산 PU를 얻은 공정이다. Fig. 5에 DMPA극성기를 이용한 수 분산 PU의 용액 공정을 나타내었다. 용액 중합공정에 이용되는 유기 용매는 물과 혼화특성이 우수한 용매가 이용되며, 제조공정상 제거의 용이성 및 PU의 용해성도 고려 되어야 한다. 아세톤이 주로 사용되어 아세톤 공정으로 불리며, 제조되는 PU의 특성에 따라 methylethylketone(MEK)도 많이 이용되는 용매로써, 겔화가 일어나서 상용성이 어렵다.⁴⁾

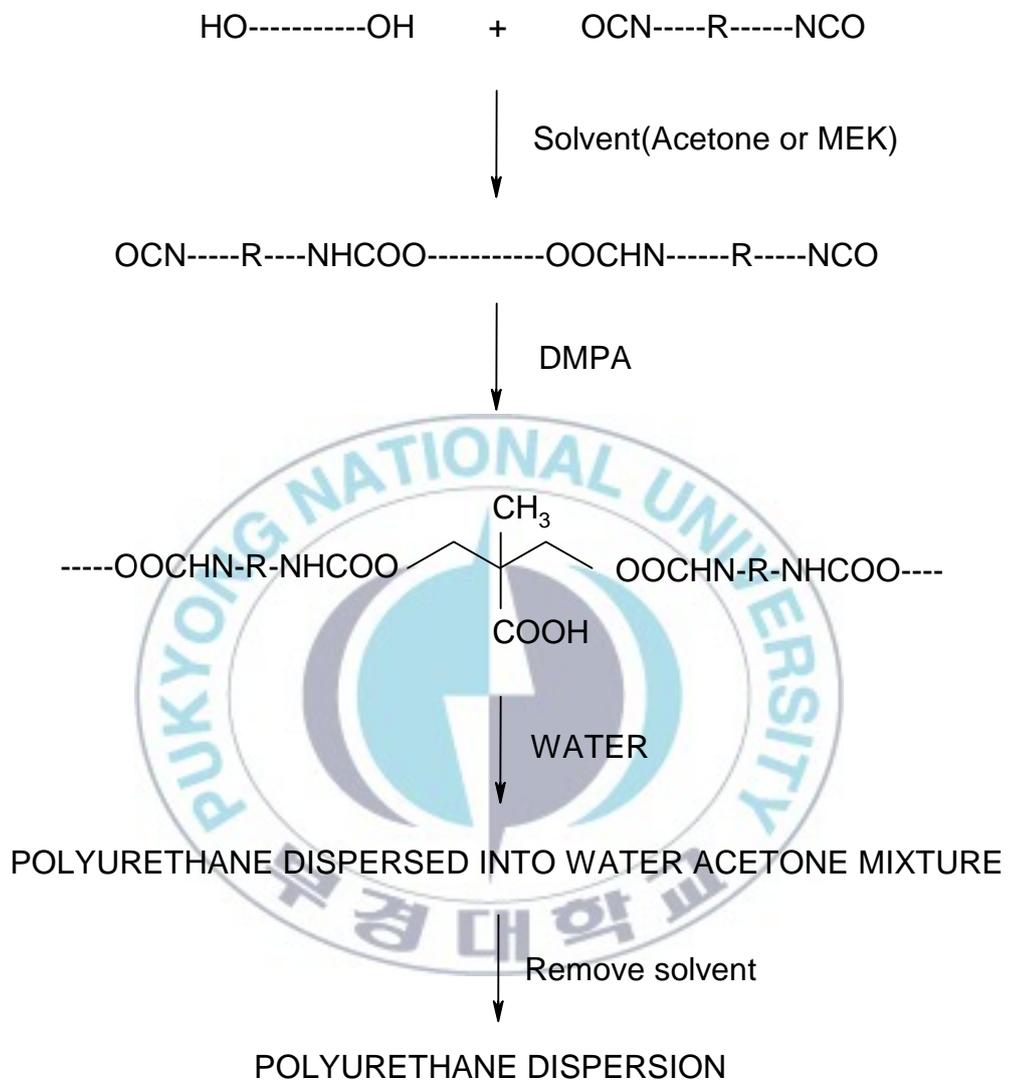


Fig. 5. PUD solvent process of DMPA type

아세톤 공정의 장점은 용액중합공정에서와 같이 화학 구조와 입자크기의 변화를 넓은 범위에서 조절할 수 있다. 분산 특성이 우수하며 제현성이 높은 점을 장점으로 들 수 있다.⁵⁾ 폴리이소시아네이트 수성화는 소수성 폴리이소시아네이트를 물리적으로 물에 강제 혼입시키는 방법과 친수성기로 변성된 폴리이소시아네이트를 제조하여 그 자체로 수성 우레탄 경화제로 사용하거나, 소수성 이소시아네이트의 유화제로 사용하는 방법으로 이루어진다. 수성 폴리이소시아네이트는 수성 이액형 PU의 경화제로 이용된다.⁶⁾ 소수성 폴리이소시아네이트를 물에 강제 유화한 액의 사용은 응용기재에 도달하기 전에 상분리 가능성이 높고 물과 이소시아네이트는 반응성이 있어 pot life(가사시간)가 매우 짧다. 이러한 제한으로 비변성 이소시아네이트를 물리적으로 혼합하여 사용하는 경우 스프레이 직전에 혼합하여 사용하는 proportioning spray로만 사용이 가능하다. 또한 가능한 한 저점도의 이소시아네이트를 사용하는 것이 바람직하다.⁷⁾ 작용기 3인 HDI의 점도는 28℃ 1.7Pa·s, HDI biuret은 8.5Pa·s이다.⁸⁾ 같은 작용기를 갖지만 점도가 낮은 HDI가 더 쉽게 분산될 수 있다. HDI와 uretidione혼합액의 점도는 HDI보다 더 낮아 더 쉽게 입자 안으로 혼입될 수 있다.⁹⁾ 작용기 5인 Fig. 6의 폴리이소시아네이트는 대표적인 저점도 이소시아네이트이다. 용매로 희석하여 점도를 낮추는 방법도 있으며 사용 용매는 부틸아세테이트, 싸이클릭 카보네이트 또는 락톤, 알콕시 에탄올 아세테이트 등이 있다.



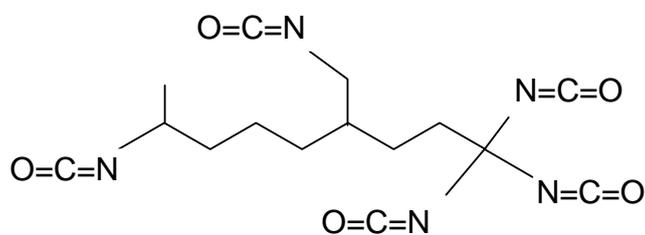


Fig. 6. 4-Isocyanatomethyl-1,1,1,8-tetrakisocyanatononane



Fig. 7. Nonionic polyisocyanate

폴리이소시아네이트는 Fig. 7과 같이 비이온성 친수기로 부분 변성화 할 수 있다. 비이온성 변성기인 폴리에테르 변성 폴리이소시아네이트 분산은 폴리에테르의 길이가 증가하면 폴리올 수지와 혼합이 용이하며 높은 안정성을 갖는다. 수 분산 PU에 유효한 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)의 수 평균 분자량은 약 120 ~ 1040정도이며 결정성을 나타내지 않으며 적절한 수 분산성을 갖는 범위는 에틸렌옥사이드 반복단위 n 이 5 ~ 10정도이다. 결정성을 피하고 최종 필름의 물에 대한 민감성을 감소시키기 위하여 폴리에테르/폴리에스테르 혼합계를 사용할 수 있다. 그 예로 MEPEG($n = 7$) / ϵ - 카프로락톤 변성 HDI를 들 수 있다.

또한 폴리올 수지와 혼화성 또는 폴리이소시아네이트의 분산안정성을 조절하기 위하여 폴리올 수지와 유사한 구조로 변성된 폴리에테르가 폴리이소시아네이트의 친수성 작용기로 도입되기도 한다. MEPEG/ 1-isobutylisopentylloxypolyethyleneoxyethyl alcohol, Fig. 8의 변성 IPDI로 유화된 IPDI계 수성 경화제도 보고된 바 있다. 친수성 작용기로 변성된 폴리이소시아네이트는 이와 같이 친수성 작용기 단독으로 변성되기 보다는 폴리올 수지와 혼화성, 작업성의 조절, 및 최종 필름 물성 등을 고려한 변성구조를 함께 포함된다.

HDI를 Fig. 9 와 같이 DMPA로 변성시켜 N-methylmorpholine으로 중화시키거나, Fig. 10과 같이 2-hydroxyethane sulfonic acid로 변성시켜 이온 변성 폴리이소시아네이트를 제조할 수 있다.

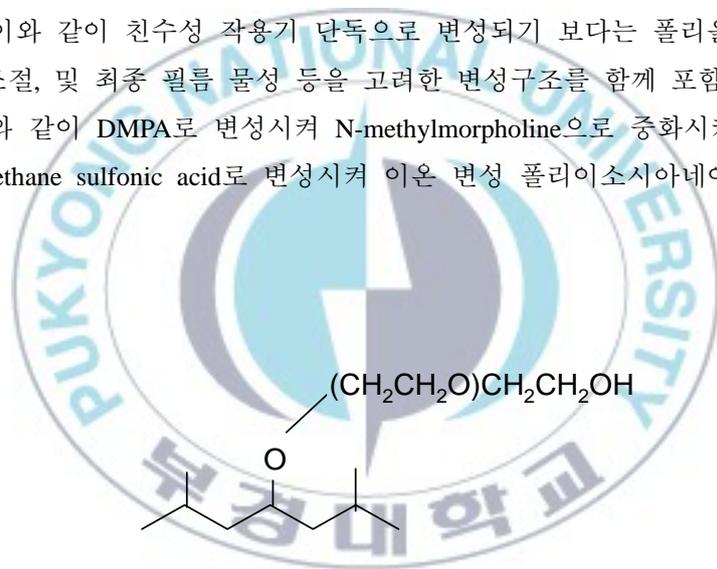


Fig. 8. 2-methyl-4-(1,4-dioxo)octanol

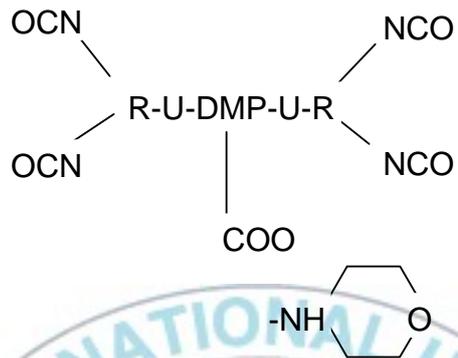


Fig 9. N-methylmorpholine

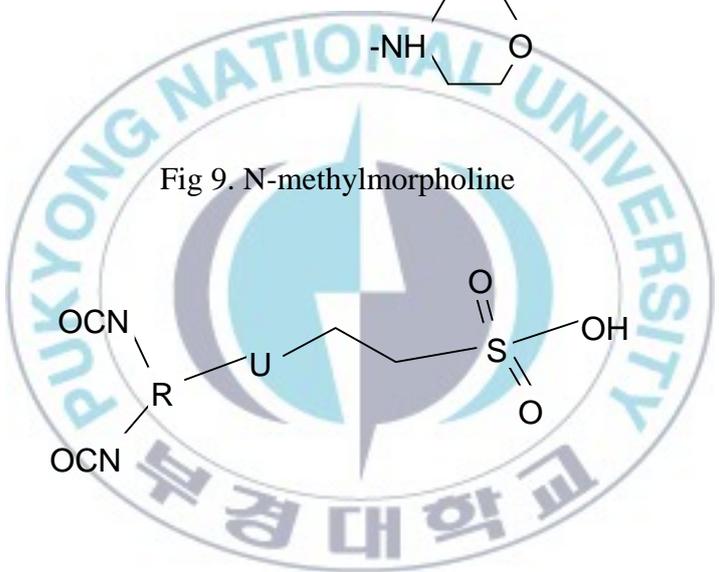


Fig. 10. 2-hydroxyethane sulfonic acid

폴리올 수지와 폴리이소시아네이트 경화제로 구성된 수성 2액형 PU계에서 광택 및 물리적 화학적 내구성과 같은 주요 코팅 물성은 균일하고 밀도 있는 폴리머 네트워크의 형성에 직접적인 영향을 받는다. 이러한 특성을 얻기 위한 중요한 조건은 하이드록시기를 갖는 폴리올 수지와 폴리이소시아네이트 경화제가 가능한 한 균일하게 잘 혼합되는 것이다. 수계에서 폴리이소시아네이트의 분산은 세가지 인자로 최적화가 가능하다.

계면장력을 감소하고, 유화과정에서 높은 전단력을 주고, 분산상 즉 폴리이소시아네이트를 낮은 점도로 유지하는 것이다. 계면장력은 친수성의 도입으로 감소시킬 수 있다. 그러나 과도한 친수성 변성은 코팅 물성에 부정적인 영향을 미친다. 또한 친수성이 낮을수록 분산시 jet 분산 기술에서와 같이 높은 전단력을 필요로 한다.

작업시간 동안 코팅제의 pH값은 이소시아네이트기와 물과의 반응에서 생성된 이산화탄소의 영향으로 계속 감소한다. 그러나 적절한 바인더와 증점제와 같은 첨가제를 선택하면 작업시간 동안 코팅제의 점도를 일정하게 유지 할 수 있다. 친수성 변성기인 PEO의 농도가 높을수록 pH의 감소가 빠르게 일어나며, 이소시아네이트 분산의 점도가 증가한다.

친수성 변성기인 PEO의 농도가 높을수록 이액형 PUD의 코팅막은 PEO의 가소화 효과로 최종 필름의 경도가 낮아지며, 내수성과 내산성이 낮아진다. 이와 같이 친수성 변성은 분산의 용이성, 분산 안정성, 폴리올 수지와 혼화성 및 최종 필름 물성에 영향을 미치므로 이 점을 고려하여 친수성 폴리이소시아네이트를 설계 한다. 이소시아네이트 화합물은 대부분 유해 물질이나 독성 물질로 분류되어 있으므로 취급 시 주의 하여야 하며, 특히 직접적인 피부접촉이나 흡입 등을 피해야 한다. 이 화합물이 피부나 안구에 노출되었을 경우, 최대한 빨리 깨끗한 물로 씻고 의사의 도움을 청해야 하며, 흡입시엔 신선한 공기를 마시도록 유도하여야 하며, 이때도 역시 가능하면 의사의 치료를 구해야 한다. 이에 대한 기본적인 독성 자료는 Table 3.과 같다.

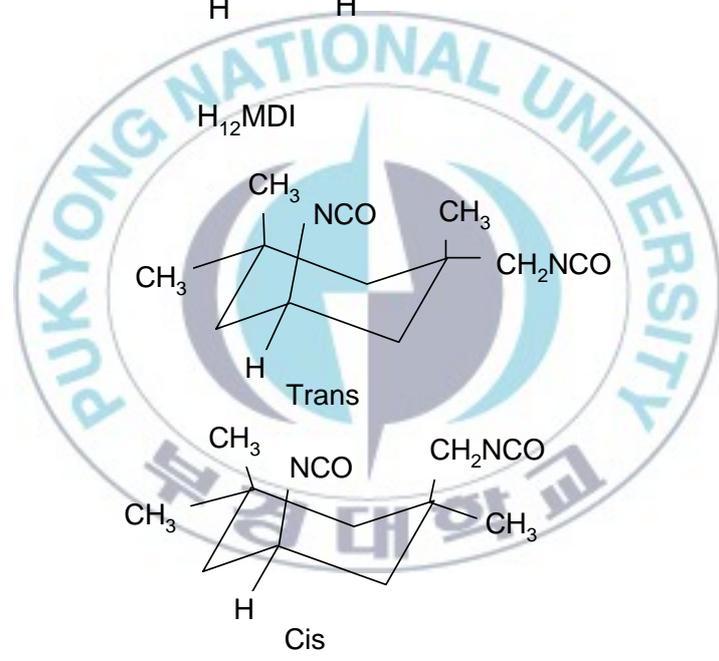
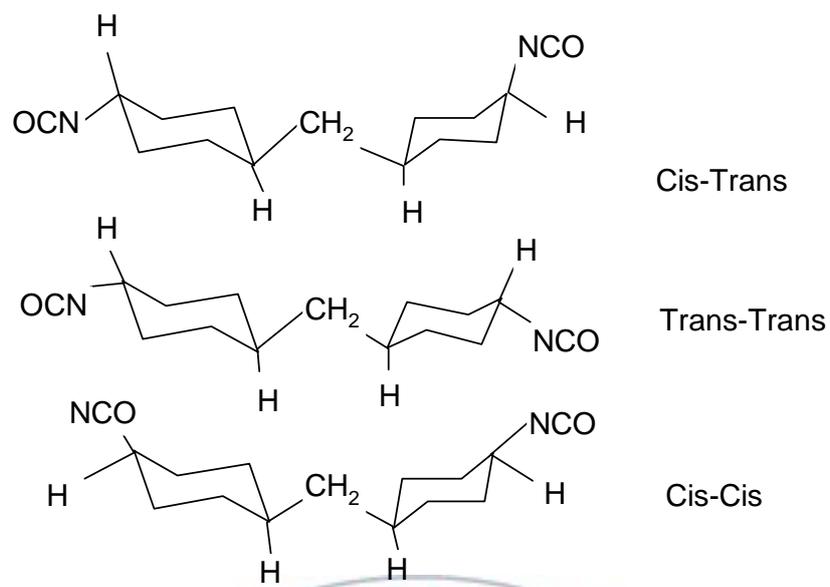
Table 3. Information of Toxic Isocyanate

Polyisocyanate	LD ₅₀ oral (mg/kg rats)	LD ₅₀ dermal (mg/kg rats)	LC ₅₀ Inhalation (mg/m ³ rats)	Concentration of the saturated vapor 20 °C (mg/m ³)
TDI	5800	Not observed	110 (aerosol. 4Hr)	142
MDI	> 15000	Not observed	370 (aerosol. 4Hr)	0.8
HDI	913	> 525 (4Hr)	150 (aerosol. 4Hr)	47.7
IPDI	4750	Ca. 1000 (4Hr)	123 (aerosol. 4Hr)	3.1
HMDI	>11000	Not observed	Not detected	3.5
NDI	>15000	Not observed	Not detected	0.16(50 °C)

이소시아네이트기는 물과 반응하여 우레아를 형성한다. 이것은 우레아가 형성됨으로써 NCO value가 감소하는 것을 의미하며, 불순물의 생성과 동시에 이소시아네이트 화합물의 반응성에 영향을 나타냄을 의미한다.

또한 밀폐된 용기에서 수분에 의한 오염이 발생하는 경우, 이산화탄소에 의한 용기 폭발로 이어질 수 있으므로 취급 시 주의해야 한다.¹⁰⁾ 지방족 이소시아네이트는 방향족 이소시아네이트에 비해 광 안정성이 높고 경질 세그먼트 블록 내에서 보다 강한 수소 결합을 형성하므로 연질 세그먼트의 상분리 정도가 크다.^{11,12)}

따라서 HDI, H₁₂MDI 및 IPDI 계 polyurethane의 연질 세그먼트의 T_g는 MDI, TDI계에 비해 낮다. 또 지방족 이소시아네이트 중 H₁₂MDI 및 IPDI는 Fig. 11의 기하 이성체의 존재로 경질 세그먼트의 결정화를 억제하여 외관이 투명하다. 또 H₁₂MDI는 trans-trans 이성체가 많을수록 사슬 충전이 용이하므로 수소 결합능이 증가하여 기계물성(탄성율, 강도 및 파단신장율)은 향상되지만 투명성은 떨어진다.¹³⁾



IPDI

Fig. 11. Isomer of H_{12} MDI and IPDI

이소시아네이트 함량이 증가 할수록 내열성은 증가한다. Table 4 와 같이 열적으로 안정한 isocyanate 고리의 생성은 내열성 향상에 크게 기여하며 이소시아네이트기 모체의 구조에도 영향을 받는다.¹⁴⁾

Table 4. Heat Stability of Urethane Base

Type of Urethane group	Approx. Maximum temperature of stability(°C)
n-Alkyl-NH-COO-n-Alkyl	250
Alkyl-NH-COO-n-Alkyl	200
n-Alkyl-NH-COO-Aryl	180
Aryl-NH-COO-Aryl	120

열 안정성을 안정된 고무상이 유지되는 최고 온도로 정의할 때 PCL2000 / 디이소시아네이트/BD계 엘라스토머에서 이소시아네이트 구조에 따른 열 안정성의 순서는 다음과 같다.

$H_{12}MDI(100\text{ }^{\circ}C) < TDI(135\text{ }^{\circ}C) < MDI(150\text{ }^{\circ}C) < PPDI(155\text{ }^{\circ}C) < CHDI(181\text{ }^{\circ}C)$

또 연질 세그먼트 T_g 에 해당하는 α -전이온도의 순서는 다음과 같다.

$CHDI(-33\text{ }^{\circ}C) < PPDI(-30\text{ }^{\circ}C) < H_{12}MDI(-22\text{ }^{\circ}C) < TDI(-21\text{ }^{\circ}C) < MDI(-15\text{ }^{\circ}C)$

수지에서 열 안정성은 제품이 되는 최우선 조건이다. 저장 안정성 즉 shelf life가 안정해야 코팅제로서 작업성이나 물성을 가질 수 있을 것이다. 수용성 우레탄 수지로 적용될 수 있는 범위는 다양하다.

III 실험

1. 시약

본 실험에 사용된 폴리올, 이소시아네이트, 사슬연장제의 특성을 Table 5에 나타내었다. PU합성에 사용된 폴리올은 에스테르계와 에테르계 폴리올로서, PBA(Polybutyl adipate)는 산과 디올로 제조된 에스테르계 폴리올이며 PPG(Polypropylene glycol)를 제외한 폴리올은 60℃에서 24시간 동안 감압 진공 건조기에서 정제 후 사용하였다.

다이소시아네이트는 지방족 이소시아네이트인 4,4'-Methylene bis(cyclohexyl isocyanate) (H_{12} MDI), Aldrich 사), 사슬연장제로는 1,4-butane diol과 1,6-hexane diol, 아민류로는 EDA(ethylene diamine)와 hexane diamine (1,6-HAD) 을 사용하였고, 이온성부여제로는 DMPA, 사슬연장 반응의 촉매로는 DBTDL(dibutyltin dilaurate, Aldrich)와 SnOc(stannous octoate, 동아 화학), 점도 조절제로는 아세톤을 사용하였다. 폴리올을 제외한 나머지 시약들은 정제 없이 그대로 사용하였다.



Table 5. Characteristics of Reagents

구 분	Compounds	MW	Maker
Ether	PPG(Polypropylene glycol)	1,000	Aldrich
	PTMG(Polytetramethylene glycol)	1,000	Aldrich
		2,000	Aldrich
Ester	PBA(Polybutyl adipate)	1,000	동아화학
	PBA(Polybutyl adipate)	2,000	덕산
Aliphatic Isocyanate	H ₁₂ MDI(4,4'-Methylene bis(cyclohexyl isocyanate))	262.35	Aldrich
Amine	EDA(ethylene diamine)	60.10	Junsei
Glycol	1,4-butane diol (1,4-BD)	90.12	Junsei
	1,6-hexane diol(1,6-HD)	118.18	Junsei
Ionic compound	DMPA (Dimethylol propionic acid)	134.13	Aldrich

2. 수 분산 PU의 제조

2.1 수 분산 PU의 합성

분리형 1000ml 4구 원형 반응기에 질소를 통과 시키면서 폴리올과 디올, DMPA를 반응기에 주입한 후 80~85℃까지 서서히 승온 시킨 후 1차 반응으로 H₁₂MDI를 약 90분 동안 적가 하면서 부가 중합을 하여 NCO-terminated prepolymer를 형성시키고, prepolymer 주쇄 말단의 NCO와 반응이 가능하도록 약 90분 동안 반응을 진행 시키면서 dibutylamine 역 적정법으로 잔존 NCO기가 이론 값에 도달 할 때까지 반응을 진행하였다. 2차 반응으로 온도를 50~60℃로 냉각시킨 후 아세톤과 중화제인 TEA를 DMPA와 동일한 몰비로 혼합하여 주입하고 약 30분 동안 중화시킨 후 40℃이하에서 2차 증류수를 주입하여 pre-emulsion을 형성시키고 소량의 증류수와 아민류의 사슬 연장제를 적가하여 2시간 동안 숙성시키면서 안정한 수 분산 PU가 합성하였다.

2.2 코팅용 수 분산 PU의 합성

Table 6은 코팅에 사용되는 수 분산 PU 제조의 기본 배합이고, Table 7은 다양한 수 분산된 PU를 제조하기 위해 다양한 폴리올의 함량 변화를 나타낸 것이다. 촉매는 전체 고형분의 0.1wt%로 사용하였다.

Table 6. Water Based Polyurethane Recipe for Painting

Component	Amount(mol)
Polyol (PBA, PTMG, PPG)	Variable
H ₁₂ MDI	1.5
DMPA	0.36
1,4-BD	0.5
TEA	0.36
EDA	0.12

Table 7. Amount of Variation Polyol(%)

	Polyester		Polyether		
	PBA (1,000)*	PBA (2,000)*	PPG (1,000)*	PTMG (2,000)*	PTMG (1,000)*
WPU-1		70			30
WPU-2	30	70			
WPU-3	30		70		
WPU-4	30			70	
WPU-5	17			83	

*Molecular weight

Table 8. Recipe of Variation [NCO]/[OH]

	[NCO]/[OH]=1.1	[NCO]/[OH]=1.3	[NCO]/[OH]=1.5
PBA(Mw=2,000)	1.0	1.0	1.0
H ₁₂ MDI	1.1	1.3	1.5
DMPA	0.36	0.36	0.36
1,4 BD	0.5	0.5	0.5
TEA	0.36	0.36	0.36
EDA	0.76	0.96	1.16

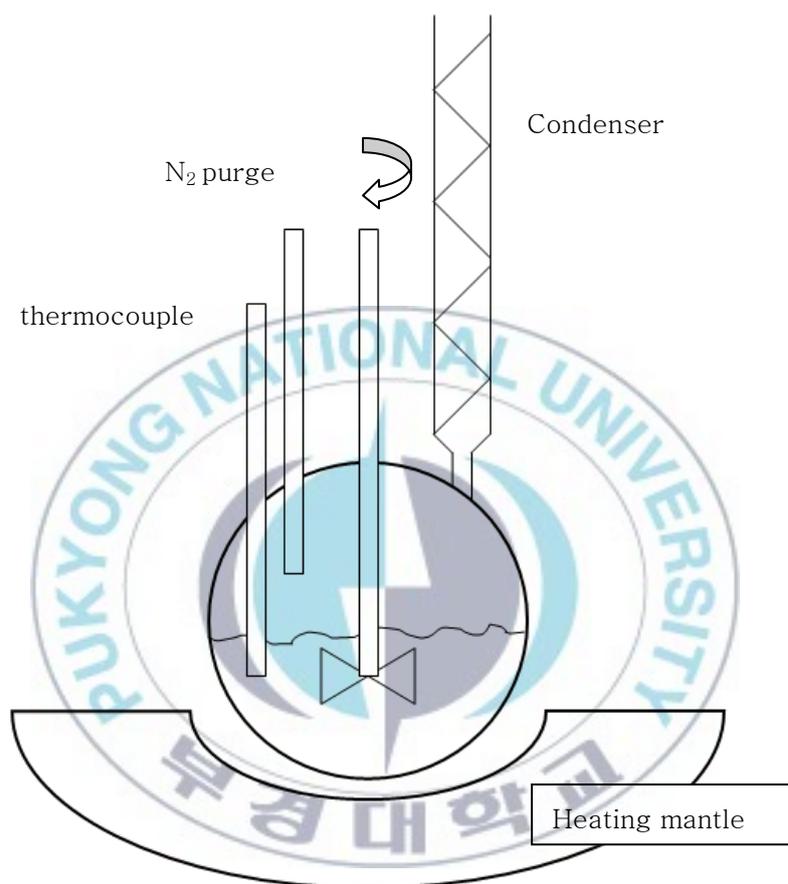


Fig. 12. Apparatus for the synthesis of PUD prepolymer

2.3 우레탄 반응도

합성한 시료를 AgCl disk 도포하고 용제와 물을 제거한 후 FT-IR(모델명: STELLITE, NICOLET사)spectrometer를 이용하여 우레탄 결합의 특성 피크로 우레탄 반응도를 분석하였다.

2.4 물성 실험

2.4.1 [NCO]/[OH] 비율에 따른 물성

Table 8에 따라 수지를 합성 하여 NCO terminated prepolymer의 [NCO]/[OH] 비율에 따라 인장강도와 탄성율을 instron사의 UTM(Model : 4411)로 측정 하였다.

2.4.2 Carbodiimide 경화제 함량에 따른 film의 신장율과 항복점 측정

경화제 carbodiimide (NV : 40%, Nishinbo V-02) 1~5% 함량 별로 주입한 시료를 신장율과 항복점은 Instron사의 UTM(Model : 4411)으로 측정 하였으며, crosshead speed는 500mm/min, 시편 폭은 10mm, 시편 두께는 15 μ m로 하여 신장율과 항복점을 측정을 하였다.

2.4.3 NCO 경화제 함량 및 온도 변화에 따른 pot life변화

수 분산 이소시아네이트 경화제 (삼부정밀화학 ET-3 (NOC 함량 19%))의 함량에 따라 온도 변화에 따른 pot life를 측정 하였고, 점도는 Brookfield DV-1(Spindle #3, RPM 20)으로 측정 하였다.

2.4.4 Tackiness

Tacky성은 15 μ m 두께의 코팅된 필름 위에 종이를 올리고 그 위에 5kg의 하중으로 80 $^{\circ}$ C 건조로에 두고 tacky 성을 측정 하였다. 종이는 코팅되어 있지 않은 비도공지로써 신문용지나 백상지를 사용한다. WPU-1를 Fig. 14와 같이 TPU 필름 위에 스크린인쇄를 한 후 60 $^{\circ}$ C와 30분간 건조 후 실험 할 필름이 형성되고 숙성 1일 후 tacky성 실험을 하였다. tacky성 실험은 Fig. 14와 같이 측정할 시편 위에 비도공지와 5kg 추로 하중을 가하였다. Fig. 15는 수 분산 PU를 이용하여 TPU필름에 도막이 형

성되는 과정이다. 열적 특성과 수지의 열적 안정성을 시험하는 방법으로 나이키 스펙에 적용된 방법이다. 나이키의 시험 방법은 KS T 1322 규격과 국제 규격보다 좀더 강화된 규격이다. KS 규격은 500g추에 60℃에서 실험을 실시한다. 그러나 나이키 시험 방법은 5kg추에 80℃에서 10만회의 실험을 진행하므로 좀더 강화된 실험이다.



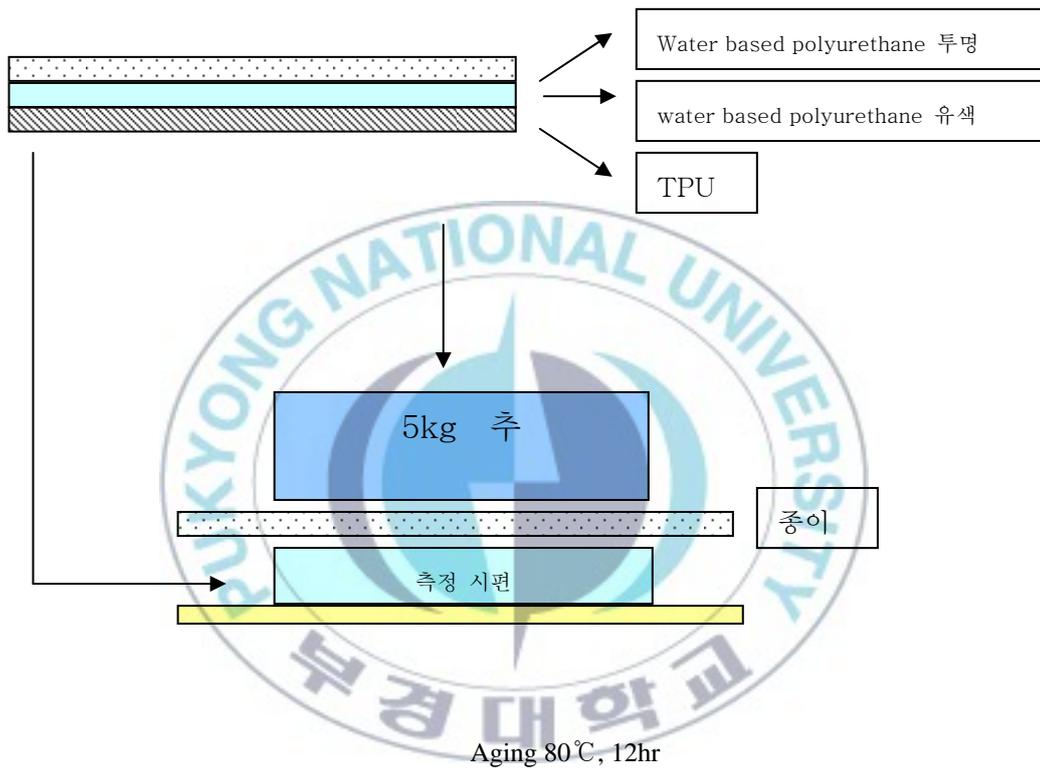


Fig. 14. Method of tacky test

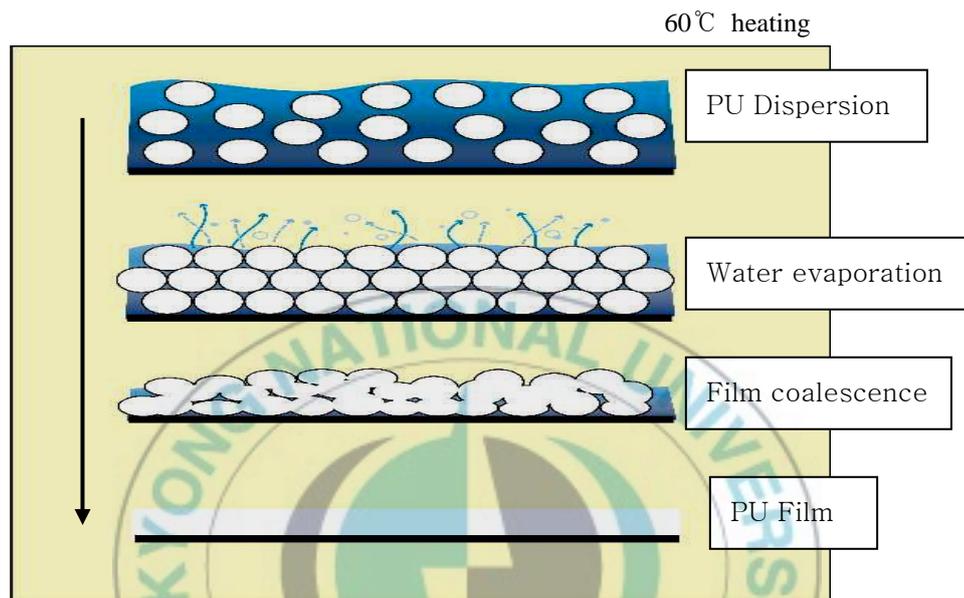


Fig. 15. Manufacture process of water based polyurethane film

2.4.5 필름의 부착성

TPU, 합성피혁, 천연가죽 필름 위에 WPU-1을 도포 하여 부착력을 평가 하였다. 부착은 나이키 실험 방법을 기준으로 하였으며 Velly tester 기기를 사용 하였다. KS M 6893 피혁의 내 굴곡성 시험 방법과 유사하지만 반복회수(1천회)는 NIKE 규격이 강화 되어있다. Fig. 17은 시트를 장착하는 방법인데 Fig. 18기기의 세부 설명이다. Fig.17과 같이 시트를 장착하여 부착력 및 굴곡 시험을 할 수 있다. 시편의 도막의 크랙 및 부착여부를 확인 하기 위해 모두 흰색 필름을 준비 하였다. Fig. 16과 같이 각 시트 위에 도포 하여 60℃ 30분 건조하고 1일 숙성한 후 Fig. 18의 Velly tester 기기를 이용하여 테스트를 10만회 실시 하였다.

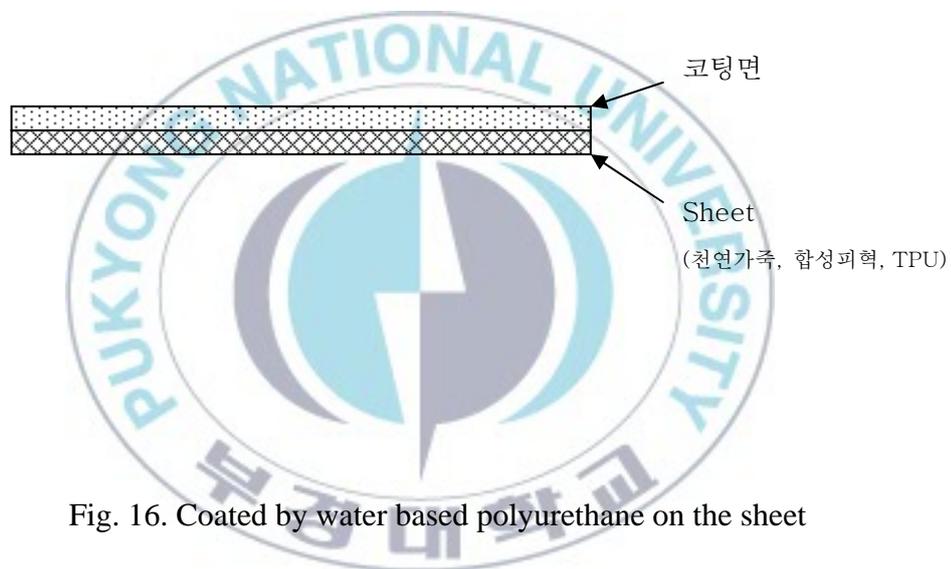


Fig. 16. Coated by water based polyurethane on the sheet

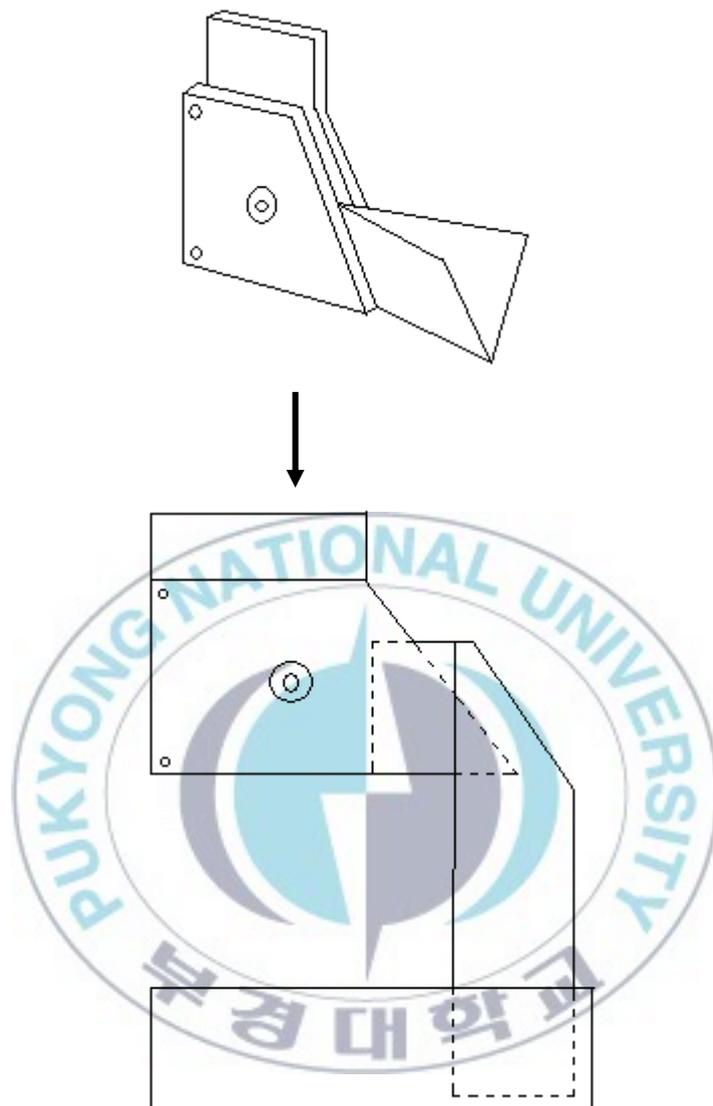


Fig. 17. Installation of velly tester



Model : Velly tester 굴곡 시험기 (NIKE)

Fig. 18. Velly tester

2.4.6 수지內 물과 에탄올의 증발 속도

WPU-1수지에 물과 에탄올을 각각 20% 주입하고 저울 위에서 휘발속도를 측정 하였다. 물을 용제로 사용하는 수 분산 PU 외에 에탄올을 사용했을 때에 어떤 용제가 잔존 하는지 확인 하기 위해 Fig. 19와 같이 측정 하였다. 건조 조건은 50℃이며 WPU-1 60%, White toner 20%, 용제 20%로 배합한 시료를 50℃에서 70분간 2분 간격으로 무게가 항량이 될 때 까지 측정 하였다. 사용한 용제는 증류수와 순도99.99% 에탄올이다.

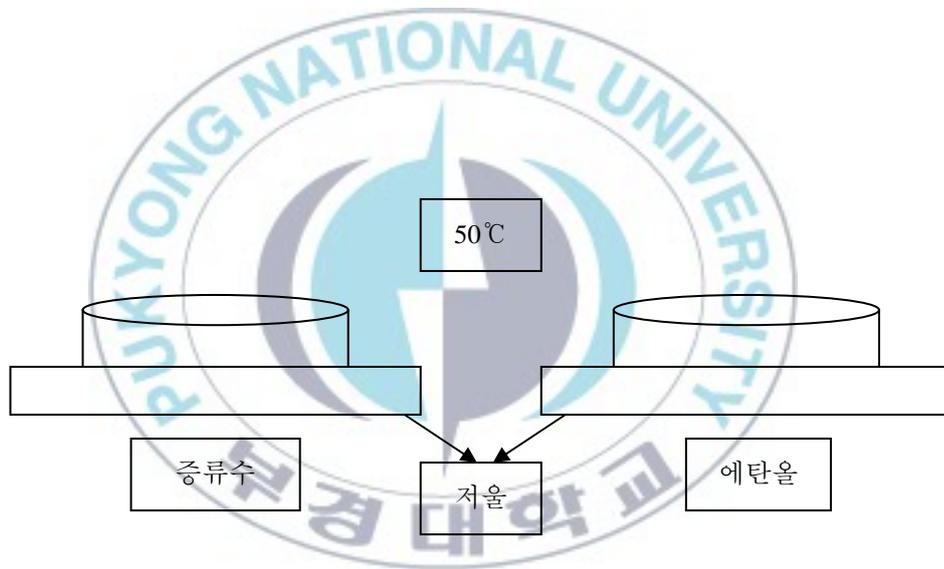


Fig. 19. Volatilization ratio of thinner

2.4.7 수 분산 PU와 발포제에 의한 발포 효과

수 분산 PU에 발포제(Expancel 007)를 5%, 15%, 20% 주입하고 일정한 온도로 발포 시킨 후 velly tester와 발포력을 측정 하였다. 발포를 하기 전 Table 9와 같이 코팅제를 배합한 후 Fig. 16과 같이 도포 하였다. 도포된 시편은 1일 숙성 후 발포 실험을 하였다. 발포는 Fig. 20과 같이 heating press로 $5\text{Kg}/\text{cm}^2$, 5sec, 130°C 로 실험 하였고, 발포 후 velly tester는 상기 Fig. 18과 같이 하였다. 사용한 시트는 130°C 에서 견딜 수 있는 합성 피혁을 사용 하였다.

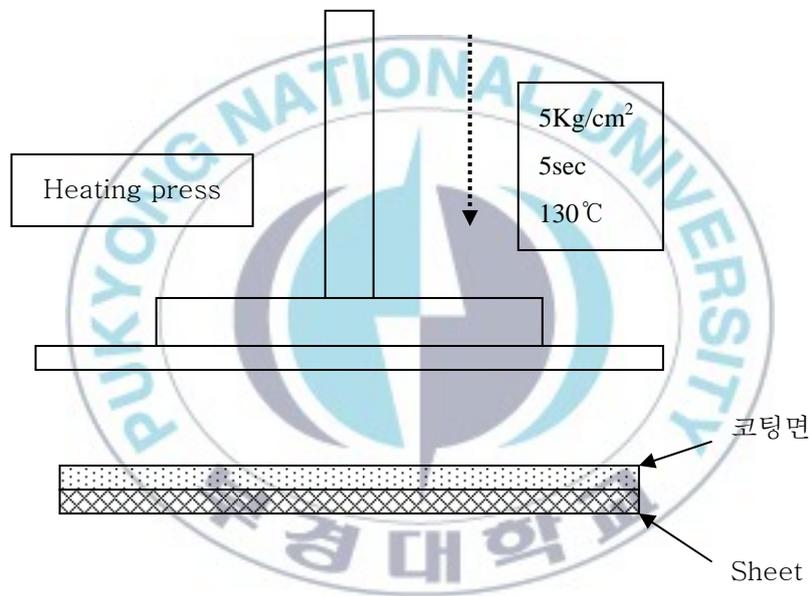


Fig. 20. Method of blowing

Table 9. Recipe for Coating

	Components	Dosage(%)
1	WPU-1	60
2	Distilled water	20
3	Byk-192	0.5
4	Byk-348	0.5
5	Color Toner	15
6	점도 조절제	4
7	Blowing agents	5%,15%,20%

IV 결과 및 고찰

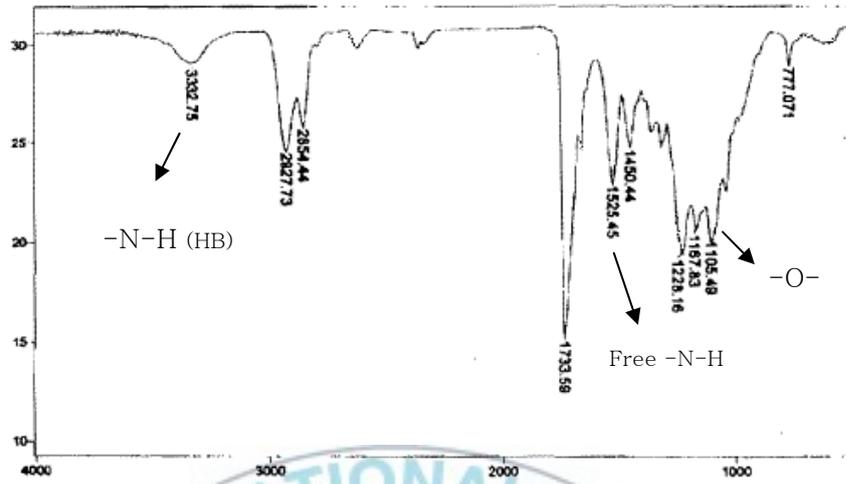
1. 수 분산 PU의 합성

Fig. 21~25는 WPU-1 ~5의 합성 반응 후의 FT-IR spectrum을 나타내었다.

공통적으로 $3320\sim3330\text{cm}^{-1}$ 부근에서 우레탄기의 수소 결합된 N-H결합의 신축진동흡수와 1720cm^{-1} 에서 C=O기의 신축진동 흡수 피크가 관측되었고, $1520\sim1530\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 free -N-H기의 굽힘 진동흡수와 1110 cm^{-1} 부근에서 (-O-)기의 신축 진동흡수가 관측되었다.

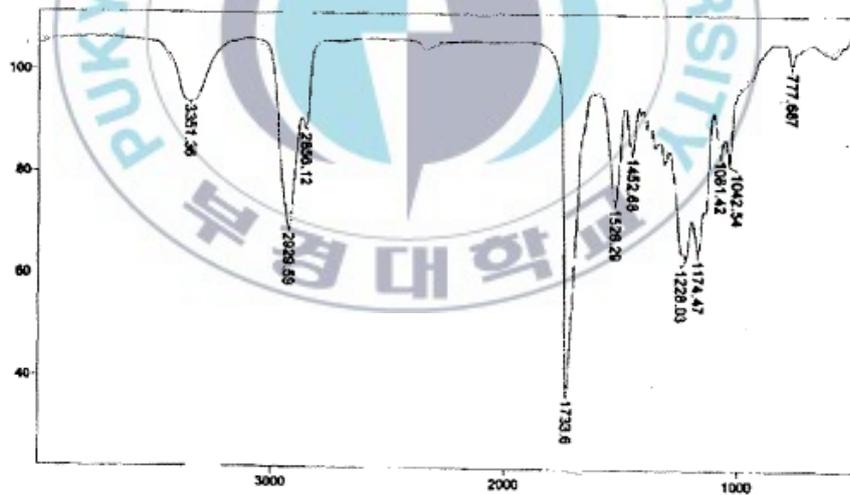
WPU-5의 경우 1110 cm^{-1} 부근에서 강한 신축 진동 흡수 피크가 나타난 것은 에테르기의 함량이 에스테르기 보다 약 4~5배 가량 증가 하였으므로 나타난 에테르기의 피크로 생각 되었다. 따라서 FT-IR spectrum으로부터 특정 관능기를 확인 할 수 있었으며, 이들 피크로부터 우레탄 결합에 의한 수 분산된 PU 수지의 합성이 잘 진행 되었음을 확인 할 수 있었다.





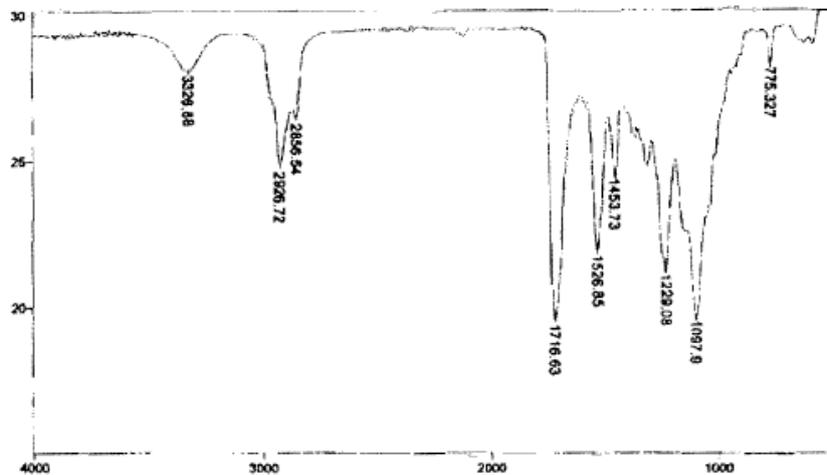
Transmittance / Wavenumber (cm⁻¹)

Fig. 21. FT-IR Spectrum of WPU-1(PBA(2000)/PTMG(1000))



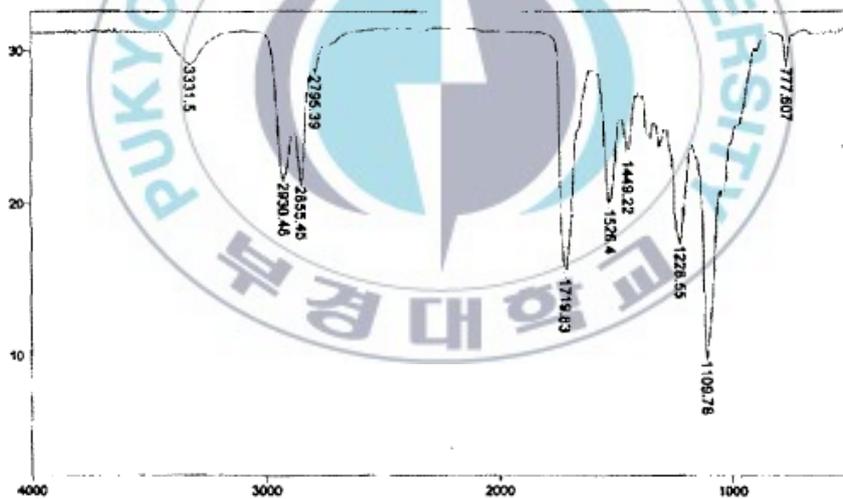
Transmittance / Wavenumber (cm⁻¹)

Fig. 22. FT-IR Spectrum of WPU-2(PBA(2000)/PBA(1000))



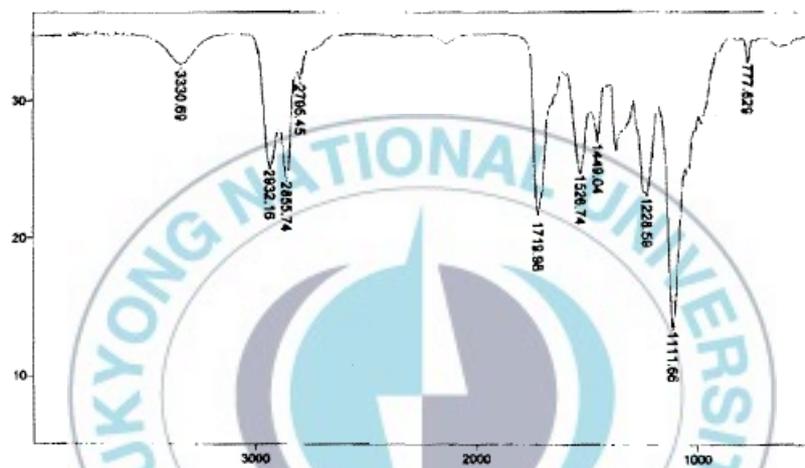
Transmittance / Wavenumber (cm⁻¹)

Fig. 23. FT-IR Spectrum of WPU-3(PBA(1000)/PPG(1000))



Transmittance / Wavenumber (cm⁻¹)

Fig. 24. FT-IR Spectrum of WPU-4(PTMG(2000)/PBA(1000))



Transmittance / Wavenumber (cm⁻¹)

Fig. 25. FT-IR Spectrum of WPU-5(PTMG(2000)/PBA(1000))

2. [NCO]/[OH] 비율에 따른 물성

Fig. 26는 Table 8 의 [NCO]/[OH] 몰비가 변화 됨에 따라서 물성을 측정한 결과이다. 그림에서 [NCO]/[OH]의 몰비가 늘어남에 따라 인장강도와 탄성율이 같은 비율로 증가하였고 남아있는 NCO기와 사슬 디아민의 양이 증가 하므로 강한 수소결합을 가지는 우레아 결합이 형성되어 발생한 효과라고 사료된다.

[NCO]/[OH]몰비는 필름 형성 시 수축되는 영향으로 인하여 크랙이 되는 현상이 나타나는데 이것은 앞에서 언급한 것과 마찬가지로 남아있는 NCO기와 아민의 우레아 결합에 의한 것이다. 원단 코팅제로써 [NCO]/[OH]의 몰비는 1.3정도가 적합한 것으로 생각된다.



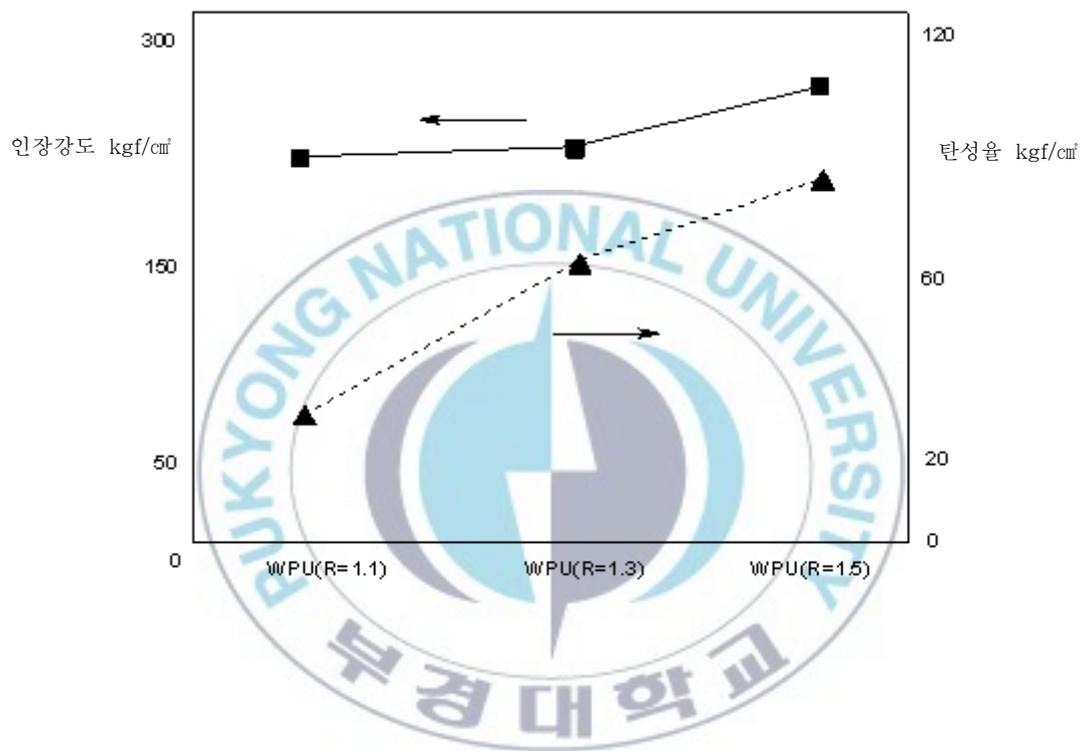


Fig. 26. Effect of [NCO]/[OH] value

3. Carbodiimide 함량에 따른 코팅제의 영향

Fig. 27와 Table 10은 WPU-1에 carbodiimide 함량을 증가하여 코팅제의 인장강도를 측정
한 결과이다. 함량이 증가함에 따라 가교 정도가 증가하여 조밀한 구조를 이루어 신장율이
저하되고 파단 신장율은 증가하게 되었다. carbodiimide 함량을 늘리면서 실험을 했을
때 3~5%사이의 항복점 변화가 많이 나타나지 않았으므로 3% 정도가 적당한 함량이라고
알 수 있다. 분자 구조가 linear한 결합을 형성하여 좌우 분자쇄가 회전할 수 있기 때문이
고, 탄성력이 강한 효과의 결과로 사료되었다.



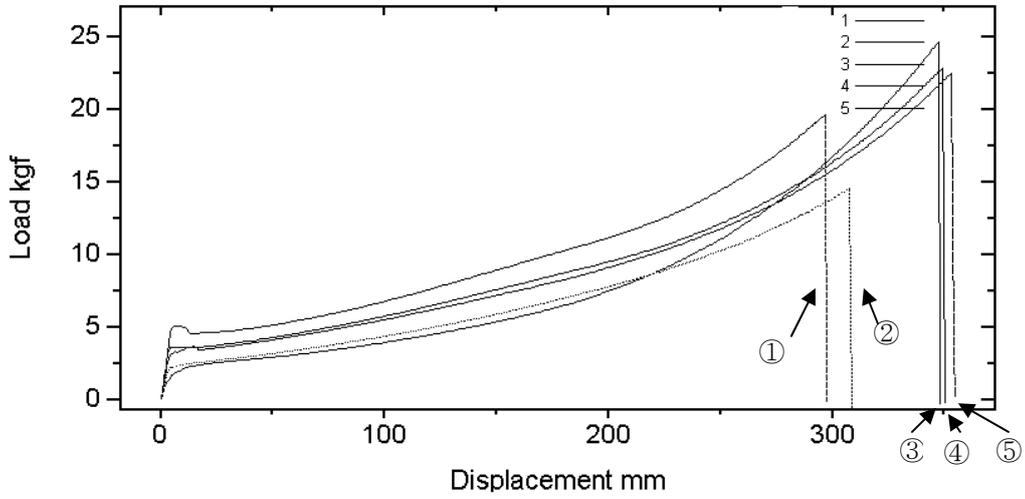


Fig. 27. Change of properties according to variation carbodiimide(%)

Table 10. Result for Variation Carbodiimide(%)

함량	Load (kgf)	Displacement (mm)
① 1%	14.56	296
② 2%	19.61	307
③ 3%	22.59	347
④ 4%	22.85	348
⑤ 5%	24.60	353
Crosshead Speed: 500.00 mm/min		
Width: 10.00 mm		
Thickness: 15.00 μ m		
Temperature: 22 Deg C		Humidity: 55 %

만능 인장 시험기 (UTM) : Instron (USA, Model : 4411)

4. NCO 경화제 함량 및 온도변화에 따른 pot life 변화

Fig. 28는 WPU-1에 NCO경화제의 함량과 온도를 변화 시키면서 실제 사용할 수 있는 Pot life를 측정 한 결과이다.

Fig. 28에서 보는 바와 같이 NCO경화제의 함량과 온도가 증가함에 따라 pot life이 점차 줄어들고 있음을 알 수 있다. 같은 함량의 경화제라도 온도가 증가하면 pot life도 감소하게 된다. 온도에 민감한 수 분산 PU에 양호한 물성을 얻기 위해 사용해야 하는 경화제의 함량을 측정하여 실제 적용할 수 있는 약조건의 범위는 Fig. 28의 30℃, 3%의 경화제 사용시 약 1.05까지는 점도 변화가 작았으나 그 이상일 때는 점도가 급격히 상승하는 것은 가교가 일어나기 때문인 것으로 사료 된다.



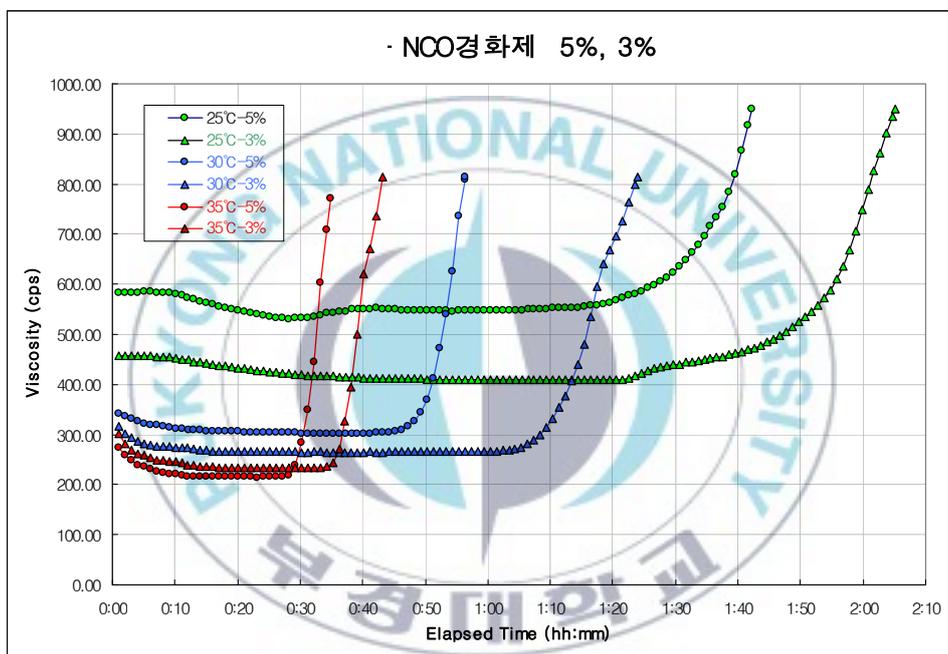


Fig. 28. Pot life according to NCO(%) and temperature

5. Tackiness

Fig. 29에서 보는 바와 같이 실험한 tacky성 결과를 나타낸다. Fig. 29과 같이 4시간 정도는 양호한 결과가 나왔지만 이후로는 급격히 tacky성이 증가하여 종이 수지에 붙어 악영향을 나타내었다. tacky성은 80°C 고온에서 4시간 이내로 유지해야 함을 알 수 있고, tacky성이 약해 수지가 시간이 경과함에 따라 tacky성이 발생됨을 알 수 있었다.



Fig. 29. Graph for tacky test

6. 필름의 부착성

Fig. 30은 각종 필름의 부착력을 확인 하기 위해 실시한 velly tester 실험 결과이다. 천연 가죽, 합성 피혁, TPU sheet는 10만회 후 천연가죽 edge 면에 약간의 크랙은 나타났으나 박리 되지는 않았다. 이것은 천연가죽 내의 동물유에 의한 부착불량에 의한 박리로 사료 되어 진다. 나머지 시트는 양호하였다. 각 시트에 레벨링이나 부착은 양호한 것으로 사료 되었다.



Fig. 30. Result for velly tester

7. 수지內 물과 에탄올의 증발 속도

Table 11과 Fig. 31은 수 분산 PU內에 있는 물과 에탄올의 증발 속도 데이터와 그래프이다. Fig. 31에서 나타낸 바와 같이 처음에는 에탄올의 증발 속도가 빨랐지만, 1분 경과 후 물과 같은 증발 속도를 나타내었고 이후에는 에탄올의 증발속도가 느리게 되었다. 실제 차이는 미미해 보이지만 에탄올의 경우 NV(nonvolatile) 측정 시 에탄올이 남아 있는 것을 알 수 있다. 물과 에탄올 증 휘발성이 에탄올이 강하기 때문에 에탄올 증발이 빨라 도막을 형성 하고 내부에 남아 있는 에탄올이 barrier 효과로 인해 잔존 되어 있는 것으로 사료 되어 진다. 실제 건조 조건에 따라 물과 에탄올을 적절히 사용할 필요가 있음을 보여 준다.



Table 11. Data of Volatilization Test

시간	물	알코올	35.00	32.92	32.01
0.00	37.18	37.13	37.00	32.73	31.89
1.00	37.03	36.85	39.00	32.54	31.77
3.00	36.82	36.46	41.00	32.34	31.67
5.00	36.59	35.95	43.00	32.14	31.56
7.00	36.31	35.65	45.00	31.98	31.51
9.00	36.04	35.30	47.00	31.84	31.47
11.00	35.74	34.92	49.00	31.66	31.39
13.00	35.50	34.62	51.00	31.53	31.30
15.00	35.28	34.31	53.00	31.41	31.27
17.00	34.99	34.02	55.00	31.31	31.21
19.00	34.72	33.75	57.00	31.23	31.19
21.00	34.45	33.42	59.00	31.15	31.15
23.00	34.20	33.17	61.00	31.05	31.11
25.00	33.96	32.93	63.00	30.98	31.05
27.00	33.74	32.71	65.00	30.88	30.99
29.00	33.54	32.49	67.00	30.78	30.96
31.00	33.31	32.32	69.00	30.73	30.92
33.00	33.08	32.15	NV %	31.44%	31.78%

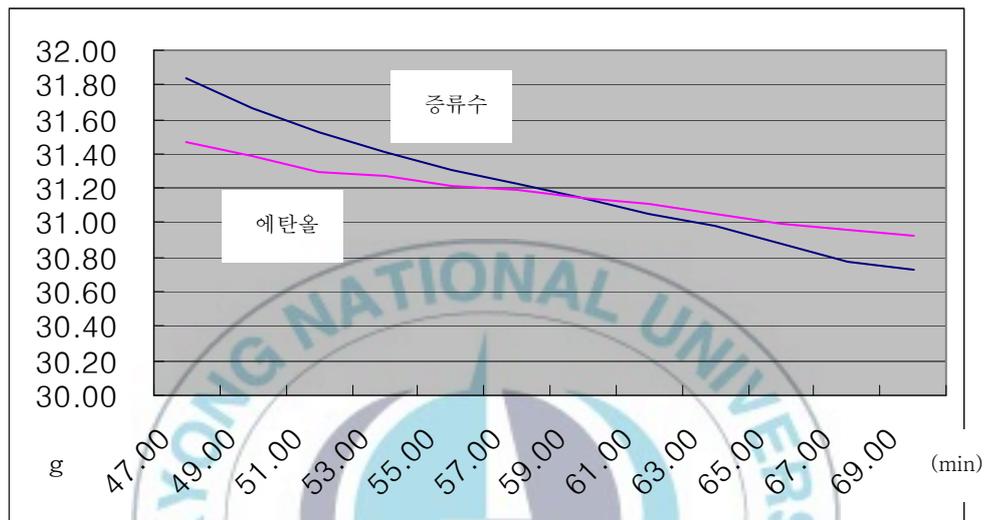


Fig. 31. Distilled water and ethanol for volatilization graph

8. 수 분산 PU와 발포제에 의한 발포 효과

수 분산 PU의 발포제 함량에 따른 DFT(dry film thickness)를 측정하여 Table 12에 나타내었다. Table 12에서 보는 바와 같이 발포제 함량이 증가 하면 도막두께도 증가 하였다. 하지만 발포제 함량이 많아짐에 따라 굴곡성이 나빠지는 것을 Fig. 32와 Fig. 33의 결과를 보면 알 수 있다. 이것은 Fig. 36은 도막이 발포과정을 SEM(scanning electron microscope)으로 측정한 사진이다. 도막이 부풀어 오름에 따라 수 분산 PU가 brittle해져 굴곡성이 나빠지게 된 것으로 보여지고 발포제를 15%이내로 조절하는 것이 양호한 것으로 사료 된다. Fig. 35는 발포제가 발포되는 원리를 설명한 것이다. 온도가 130℃부근에 이르게 되면 10 μ m의 발포 캡슐内に 있던 iso-butane gas가 터져 40 μ m로 확대된다. 발포 온도를 130℃에서 순간적으로 열을 주어 실험 하는 것은 Fig. 37에서 발포 온도 그래프가 완만하여 낮은 온도에서도 부분 발포가 일어나 외관이 나빠지기 때문이다. 또한 발포 전 속성을 충분히 하지 않고 발포하게 되면 Fig. 34 과 같이 도막内に 남아있는 수분에 의해 부분 발포가 생겨 Blister가 발생 하게 되는 것을 나타낸다. 신장율이 우수한 수 분산 PU수지에서 발포가 잘 일어남을 알 수 있다.

Table 12. Result for Blowing Test according to Blowing Agent

Blowing agent (%)	발포 전 DFT(μ m)	발포 후 DFT(μ m)
5%	11	15
15%	14	25
20%	16	28



Fig. 32. Test sheets after velly test



Fig. 33. Graph for velly tester as blowing agent



Fig. 34. Blowing effect according to remain of water

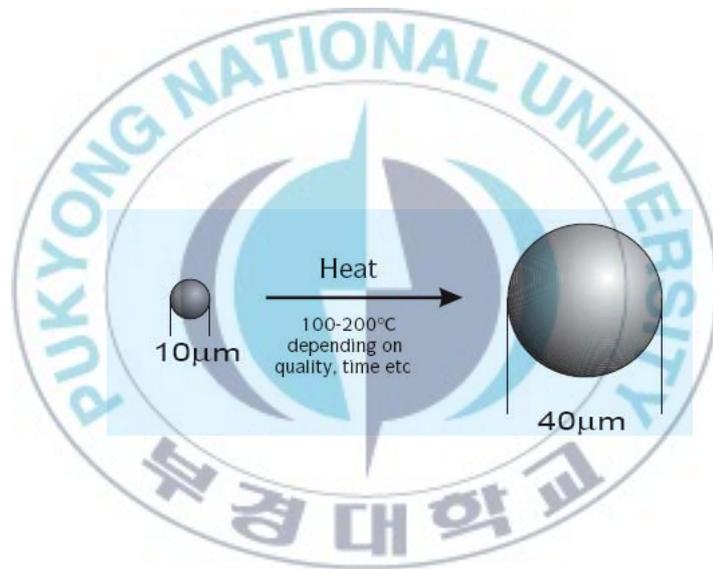
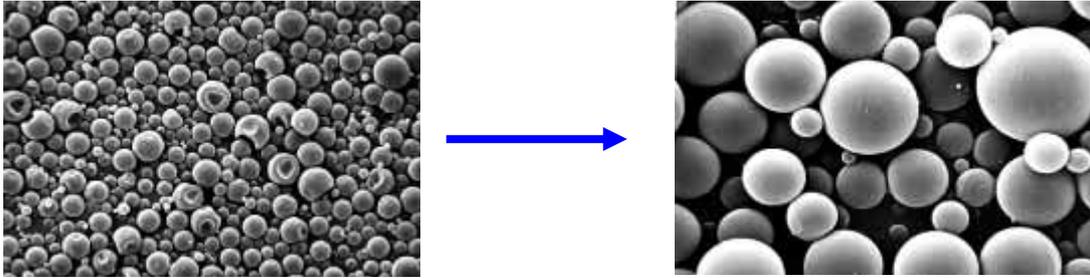


Fig. 35. Blowing mechanism

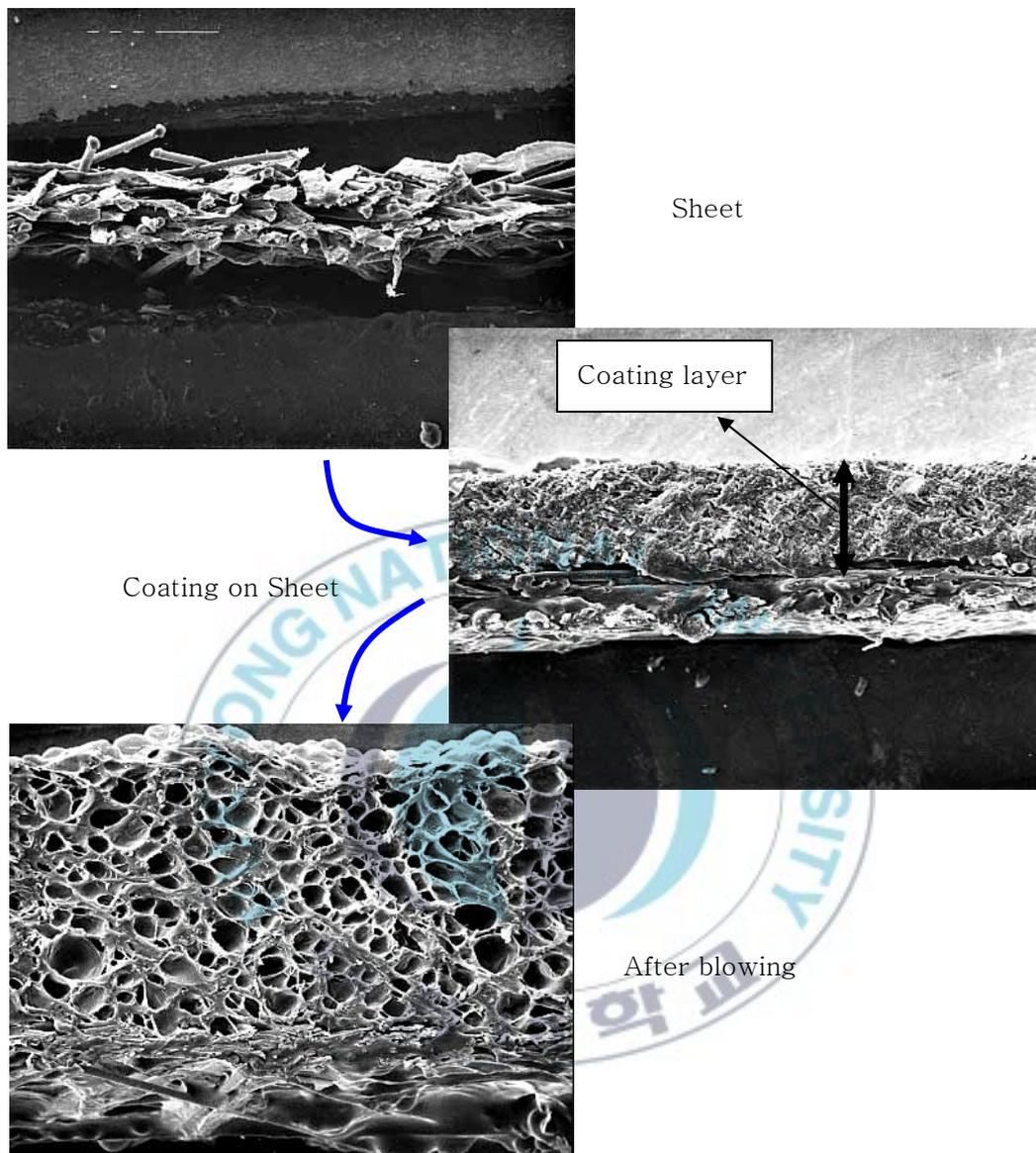


Fig. 36. Blowing process of SEM on sheet

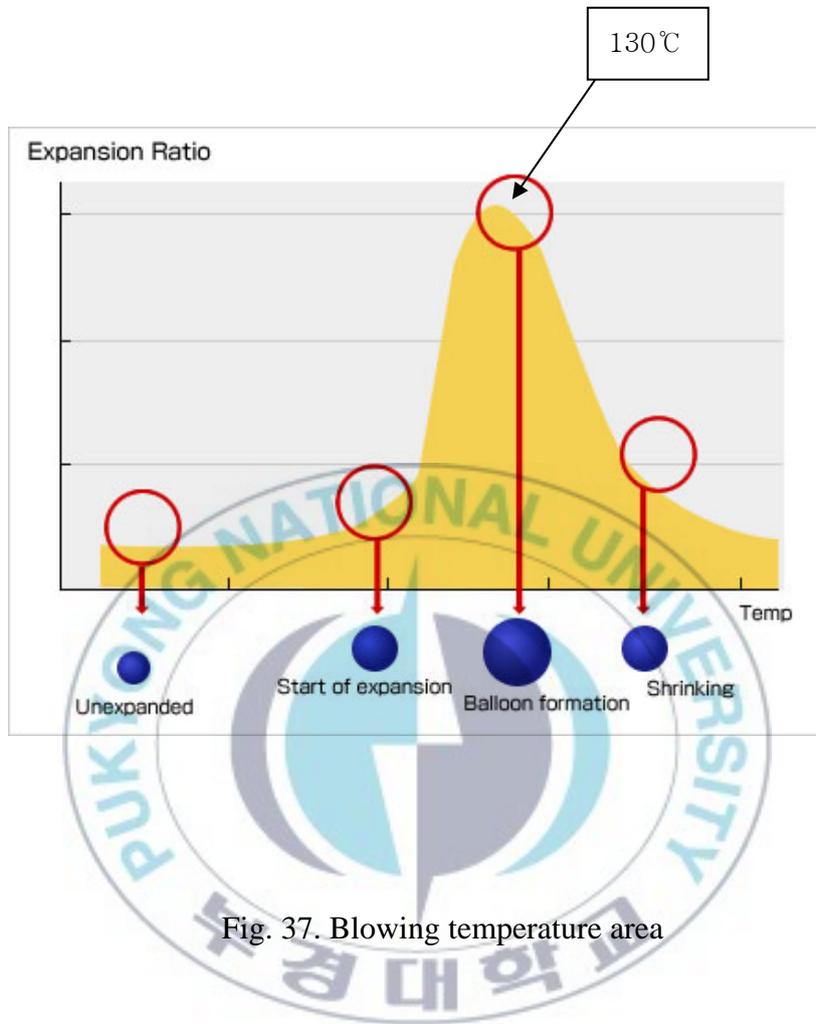


Fig. 37. Blowing temperature area

V. 결론

수 분산 PU를 합성 한 후 코팅제를 제조하여 실제로 사용되고 있는 피혁에 적용하여 물성을 조사 하였다.

Ester와 ether계 폴리올을 사용하여 제조한 water based polyurethane과 DMPA를 이용하여 물리적 특성과 굴곡 등의 물성을 알아보고 피혁 및 다양한 소재에 적용 가능성을 검토해 보았다.

1. [NCO]/[OH]의 몰비가 증가함에 따라 신장율과 인장강도는 증가하고 굴곡성은 저하되었고 코팅제의 [NCO]/[OH] 비가 1.3정도가 적절한 것으로 사료된다.
2. Carbodiimide (-N=C=N-) 의 함량이 증가함에 따라 인장강도와 항복점이 커지고 수 분산 PU의 인장강도와 항복점이 커지나 함량이 3%가 적절한 것을 알 수 있다.
3. 수 분산 PU는 NCO경화제 함량이 늘어나고 온도가 상승에 따라 pot life가 단축된다.
4. 수 분산 PU는 80℃ 4시간 이상 지속되면 tacky성이 증가하여 작업성이 나빠진다.
5. 수 분산된 PU는 천연가죽, 합성피혁 및 TPU에서도 작업성이 양호 하고 부착이 우수하지만, 천연가죽에서는 크랙이 약간 발생한다.
6. 수 분산된 PU內에서 용매의 증발 속도는 초기는 에탄올의 증발 속도가 빨랐지만 시간이 경과 함에 따라 에탄올 증발 속도가 느렸다.
7. 수 분산 PU에 발포제의 함량은 15%가 적당하고 발포 온도는 130℃가 적절하다.
8. 상기 수 분산 PU는 이미 상용화 되고 있으며 다양한 분야와 다양한 소재에 적용되어 사용되고 있고 특히 환경규제물질이 없다는 점이다. 피혁과 신발소재에 적용되어 소재를 보호하고 우수한 촉감을 가지고 있다. 제반 물성 또한 어느 유용성 수치보다 독특한 물성을 가지고 있음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. Szycher M *Szycher's Handbook of polyurethane*(1999), **14**.1-14.26, CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington.
2. Tennebroek R, Geurts J, Overbeekb A, and Harmsen A, Self-crosslinkable Urethanes and Urethane/ Acrylics, *European Coating Journal*, **97**:1016-1021.
3. Huybrechts J, Bruylants P, Vaes A, and De M A Surfactant-Free Emulsions for Waterborne, Two-Component Polyurethane Coatings, *Progress in Organic coatings*, **38**:67-77,2000.
4. 주훈관, 방향족 에스테르계 polyurethane water based체의 제조 및 특성과 응용에 관한 연구, 한양대학교, 석사학위논문(2005).
5. Wicks Z W, Wicks D A, and Rosthauser J W Two Package Waterborne Urethane Systems, *Progress in Organic Coatings*, **44**:161-183, 2002.
6. Collong W, Göbel A, Kleuwer B, Lenhard W, and Sonntag 2K Waterborne Clearcoat-a Competition between Crosslinking and Side Reactions, *Progress in Organic Coatings*. **45**:205-209,2002.
7. Reiff H US patent 5,258,452, (1993)
8. Honbach R, Reiff H, and Dollhausen M US patent 4,663,337, (1987)
9. Schauerte K *Polyurethane Handbook*, ed. by Oertel G, Hanser, Munich. 62-74, 1985.
10. Aitken R R and Jeffs G M F Thermoplastic Polyurethane Elastomers Based on Aliphatic Diisocyanates : Thermal Transitions, *Polymer* **18**,197-198,1977.
11. Huh D S and Cooper S L Dynamic Mechanical Properties of Polyurethane Block Polymers, *Polym. Eng. Sci.* **11**,369-176, 1971.
12. Hepburn C, *Polyurethane Elastomer*, Elsevier Science, New York, pp. 51-106,1990
13. Zeno W.Wicks, Douglas A.Wicks and James W.Rosthauser, *Progress in Organic Coatings*, **44**, 161-183, 2002.
14. Marcia C.Delpech, Femanda M.B.Coutinho, *Polymer Testing*, **19**, 939-952,(2002).
15. B.K.Kim, C.K.Kim, Y.H.Lee and H.M.Jeong, *Polymer(Korea)*, **15**(1),15(1991).
16. X.Wei, Y.Ying and X.Yu, *J.Appl.Polym.Sci.*, **70**, 1621(1998).

17. S.Chen and Y.Chon, *J.Appl.Polym.Sci.*, **46**, 435.(1992)
18. Y.S.Kim, MS Thesis, KIJIST (1996).
19. D.W.Van Krevelen, *Properties of Polymers*, 3rd Ed.,Elsevier, New York(1990).
20. M.E.Schrader and G.I.Loeb, *Modern Approaches to wettability*, Plenum Press, New York (1992).
21. Show An Chen and Jen Sung Hsu, *Polymer*, Vol.**34**, No.13, 2769-2775,1993.



감사의 글

지난 2년간의 석사 생활을 돌이켜 한 편의 논문으로 대신하기엔 아쉬움이 많이 남지만, 저에게는 무한한 배움의 터였던 부경대학교 교정에서 대학원 생활을 잘 마무리 할 수 있게 되어서 무엇보다 뜻 깊게 생각하고, 이 논문이 완성되기까지 저를 도와주시고 지도해 주신 분들께 작은 지면을 빌려 감사의 마음을 전하고자 합니다.

우선 늘 부족했던 저를 지도해 주시고, 따끔한 충고를 아끼시지 않으셨던 오대희 교수님께 감사를 드립니다. 또한, 미흡한 저의 논문을 심사해 주셨던 서차수 교수님과 민성기 교수님께도 감사를 드립니다. 그리고 대학원 과정 동안 저에게 많은 가르침을 주신 공업화학과 여러 교수님들께도 감사를 드립니다.

배움의 길을 열어주셨던 문명준 교수님과 회사와 공부를 병행하느라 바쁘신 와중에서도 많은 힘이 되어주셨던 이두현 선배님, 묵묵함과 성실함을 몸소 보여주시고 논문에 도움을 많이 주신 나영훈씨께 진심으로 감사 드립니다. 무엇보다도 믿음으로 저에게 큰 힘이 되어주시고 물심양면으로 고생하신 아버지, 어머니와 큰형가족과 할머니에게도 감사함과 고마움을 전합니다. SSCP 회사생활에 많은 도움을 주신 김종환 부장님의 직원 여러분께도 감사 드립니다.

