

바이오 폴리올을 이용한 인공피혁 코팅용 폴리우레탄의 합성 및 특성

Synthesis and Characterization of Polyurethane for Artificial Leather Using Bio Polyol

*Corresponding author

Suk-Hun Sur
(shsur@kiflt.re.kr)

서석훈*, 최필준, 고재왕, 이재년

한국신발피혁연구원

Suk-Hun Sur*, Pil-Jun Choi, Jae-Wang Ko and Jae-Yeon Lee

Korea Institute of Footwear and Leather Technology, Busan, Korea

Received_October 18, 2018
Revised_November 21, 2018
Accepted_December 04, 2018

Textile Coloration and Finishing
TCF 30-4/2018-12/321-328
©2018 The Korean Society of
Dyers and Finishers

Abstract Wet polyurethane resin was synthesized by using polytrimethylene ether glycol prepared from 1,3-propanediol produced by fermentation from corn sugar as bio polyol and polyether-polyol(PTMG). Physical properties and cell characteristics by wet coagulation were investigated using the synthesized wet polyurethane resin. The tensile strength of wet polyurethane resin decreased with increasing content of bio polyol as copolymer polyol, but it tended to increase elongation at break and tear strength. As a result of thermal characteristic analysis, it was found that the glass transition temperature was slightly increased as the content of bio polyol increased. As a result of comparing the cell characteristics by the wet coagulation method, it was found that the shape of the cell was good when the ether polyol and the bio polyol were used alone.

Keywords wet polyurethane, bio polyol, polyether polyol, coagulation, artificial leather

1. 서 론

폴리우레탄은 1930년말 Otto Bayer에 의해 합성된 이후 원료 물질의 반응성이 풍부하고 다양한 구조의 물질들이 개발되어 넓은 분야에 응용되고 있다. 폴리우레탄은 화학적으로 우레탄 결합을 일정량 함유하고 있는 고분자 화합물로서 활성 수산기(-OH)를 갖고 있는 polyol과 isocyanate group(-N=C=O)을 갖고 있는 isocyanates가 반응하여 합성된다¹⁾. 폴리우레탄은 일반적으로 섬유, 피혁, 플라스틱, 목재, 콘크리트, 유리, 금속재료 등의 코팅제나 접착제, 충전제 등과 같은 다양한 형태와 폴리우레탄이 지니고 있는 여러 물성 즉, 내마모성, 유연성, 내구성, 강인성 때문에 공업적으로나 상업적으로 그 관심이 점점 높아지고 있다^{2,3)}.

폴리우레탄의 기본 합성은 이관능성 또는 다관능성 이소시아네이트(-N=C=O)와 두 개 이상의 하이드록실

기(-OH)를 가지는 화합물과 부가 중합에 의해서 이루어진다^{4,5)}. 폴리우레탄의 합성에 이러한 기능성 그룹을 가지는 반응물을 사용하면 선형 폴리우레탄이 형성되고 다기능성 그룹을 가지는 반응물을 사용하면 가지화 또는 가교화된 폴리우레탄이 형성된다. 특히 폴리우레탄 합성에 사용되는 폴리올의 특성에 따라 탄성 및 탄성회복률, 기계적 물성을 조절할 수 있으며 인공피혁, 우레탄 폼, 접착제, 의학제품 등 다양한 용도로 사용할 수 있다^{6,7)}.

폴리우레탄 제조에 사용되는 폴리올은 크게 poly-ether polyol type, polyester polyol type 그리고 기타 polyol로 나눌 수 있다. 주로 이용되는 폴리올의 분자량은 200~10,000으로써 폴리올의 분자량이 증가할수록 폴리우레탄은 유연해진다. Polyether polyol은 ethylene oxide(EO), propylene oxide (PO), tetrahydro furan(THF)로부터 각각 PEG,

PPG, PTMG 가 얻어진다. PTMG의 경우 주로 elastomer, 섬유, film 등의 제조에 사용되며 PTMG는 내한성 및 내가수분해성이 우수한 것이 특징이다. Polyester polyol은 glycol과 di-carboxylic acid의 축합반응에 의해 제조되며, 특히 ε-caprolactone의 개환중합에 의해 제조된 polyester polyol은 점도가 낮고 제조된 폴리우레탄의 내열성, 내가수분해성, 저온특성이 우수하다. 기타 polyol에는 polycarbonate polyol(PCD), polybutadiene polyol, acryl polyol, 난연 polyol 등이 있다.

PCD는 기계적 물성 및 내열성, 내구성, 투명성 등이 기존의 폴리올에 비해 월등히 우수한 것이 특징이다. 특히 코팅제 산업분야에서는 PCD를 이용한 자동차용 코팅소재 및 건축 코팅수지, UV 경화형 수지 등의 제품으로 활발히 응용되고 있다.

최근의 폴리우레탄 산업은 식물성 천연 유지를 포함하여 다양한 바이오 매스를 활용하여 바이오 폴리올 및 이소시아네이트 단량체를 제조하는 기술개발이 활발히 진행되고 있으며, 특히 해외에서는 다양한 바이오 매스를 통해 바이오 폴리올을 개발하고 양산화하고 있다⁸⁻¹⁰⁾. 그러나 바이오 폴리올의 경우 기존 석유계 폴리올 대비 낮은 기계적 물성을 보유하고 있기에 성능 면에서 부족한 부분을 보이고 있는 실정이며, 성능개선의 필요성이 요구된다. 아직까지는 가격, 물성, 생산성 등의 문제로 석유계 원료 대체제로 사용하기에는 제한적이지만 지속적인 개발에 많은 노력이 필요하다.

본 연구에서는 인공피혁 및 장갑 등의 코팅제로 사용되는 폴리우레탄 수지의 합성을 위하여 바이오 폴리올 으로서 옥수수당으로부터 발효에 의해 생산되는 1,3-propanediol을 이용하여 합성된 polytrimethylene ether glycol과 polyether-polyol(PTMG)을 사용하

여 공중합하고 물리적 특성을 비교하였다. 그리고 합성된 폴리우레탄 수지를 이용하여 부직포에 코팅 후 습식 방법으로 응고(coagulation)시켜 필름을 형성시킨 후 cell 특성을 확인하였다.

2. 실험

2.1 시료 및 재료

폴리우레탄 수지의 합성을 위하여 바이오 폴리올로서 polytrimethylene ether glycol(M.W 2,000, PO3G, SK Chemicals, Korea)과 polyether polyol계 폴리올로 poly(tetramethylene ether) glycol(M.W 2,000, Terathane, Sigma-Aldrich, USA)을 65mmHg, 100℃에서 3시간 동안 탈수하여 사용하였고, 실험에 사용한 폴리올의 특성은 Table 1에 요약 정리하였다. Methylene diphenyl diisocyanate(MDI, Lupranate MS, BASF, Germany), 1,4-butane diol(1,4-BD, Sigma-Aldrich, USA), dibutyltin dilaurate(DBTDL, Sigma-Aldrich, USA), N,N-Dimethylformamide(DMF, Junsei Chemical, Japan), antioxidant(Irganox 1010, BASF, Germany)를 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 섬유기재로 사용된 부직포(HDF 3310, HACO, Korea)는 PET/Nylon(30/70=wt%) 소재로 니들 펀칭에 의해 제조된 중량 330g/m³, 두께 1.3mm, 폭 1,410m의 제품을 사용하였다.

2.2 습식 폴리우레탄 수지 합성 및 필름제조

바이오 폴리올을 사용하여 폴리우레탄을 합성하는 과정을 Scheme 1에 나타내었다. 폴리올 및 이소시아네이트를 반응시키고 NCO-프리폴리머 수지를 만든

Table 1. Macroglycols used in this study

Macroglycols			
Sample designation	Product name	Characteristics	Structure of repeat unit
E-PTMG	Terathane	Poly(tetramethylene ether) glycol	
B-Polyol	PO3G	Polytrimethylene ether glycol	

Table 2. Sample designation and composition of Wet-PU containing bio polyol

Sample designation	Composition(molar ratio)			
	Isocyanate	Polyol		
	MDI	E-PTMG	B-Polyol	1,4-Butane diol
E-PTMG	0.2	0.05	-	0.15
E80/B20	0.2	0.04	0.01	0.15
E60/B40	0.2	0.03	0.02	0.15
E40/B60	0.2	0.02	0.03	0.15
E20/B80	0.2	0.01	0.04	0.15
B-Polyol	0.2	-	0.05	0.15

ential scanning calorimeter, Model Q-25, TA Instruments, USA)를 사용하였으며, 시료를 10.0 ± 1.5 mg을 알루미늄 팬에 넣고 -90°C 까지 급냉시킨 후, -90°C 에서 200°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 질소 분위기하에서 승온시키면서 열량 변화를 측정하였다.

열중량분석기(thermogravimetric analysis, Model Q-500, TA Instruments, USA)를 이용하여 온도에 따른 무게감소를 측정하였다. 이 때 시료는 질소 분위기하에서 0°C 에서 800°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 중량 변화를 측정하였다.

동적 기계적 특성을 알아보기 위하여 동적 기계적 특성분석기(dynamic mechanical analyzer, Model Q-800, TA Instruments, USA)를 사용하여 분석하였다. 진폭은 $20\mu\text{m}$, 진동수는 1Hz , 인장 클램프모드로, -90°C 에서 200°C 까지 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 측정하였다.

인장강도 및 신장률, 인열강도는 만능재료시험기(universal testing machine, UTM, M-130, Instron, USA)을 사용하였다. 인장강도는 ASTM D 412: 2016 규격에 준하여 $100\text{mm}/\text{min}$ 의 시험 속도로 인장 실험을 하였고, 한 조건 당 10개의 시험편으로 시험을 하여 평균값을 사용하였다. 인열강도는 ASTM D 2262-95 규격에 준하여 $100\text{mm}/\text{min}$ 의 시험 속도로 인열강도를 측정하였고, 한 조건 당 10개의 시험편으로 시험을 하여 평균값을 사용하였다.

습식 공정으로 제조한 폴리우레탄 필름의 cell 형상을 확인하기 위해 제조된 필름의 단면을 잘라 전계방사형 주사전자현미경(SEM, Hitachi TM-1000, Japan)으로 분석하였다.

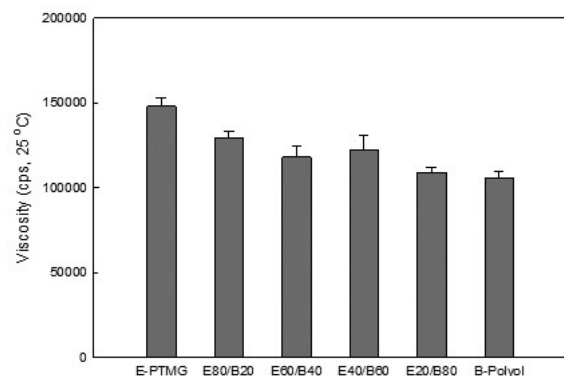
3. 결과 및 고찰

3.1 점도

본 연구에서 합성된 폴리우레탄 수지의 점도를 Figure 1에 나타내었다. 에테르 기반 폴리올(PTMG)를 이용하여 합성한 습식 폴리우레탄 수지의 점도가 가장 높았으며, 공중합계 폴리올로서 사용한 바이오 폴리올(B-Polyol)의 함량이 높아짐에 따른 점도가 낮아짐을 알 수 있었다. 바이오 폴리올의 함량이 증가할수록 보다 낮은 점도를 나타내는 이유는 에테르 기반의 폴리올의 반복단위 크기의 차이에 기인되는 것으로 생각된다. 특정 용도에 따라 최적의 고형분과 점도가 필요하므로 화학 조성을 통해 이 값을 조절할 수 있어야 한다. 그리고 비교적 높은 점도는 건조를 위한 표면 코팅에 바람직하지만, 낮은 점도는 기질에 분산액의 깊은 침투가 필수적 일 때 바람직하다.

3.2 구조 분석

합성된 폴리우레탄 수지의 구조를 FT-IR을 사용하

**Figure 1.** Viscosity of polyurethanes.

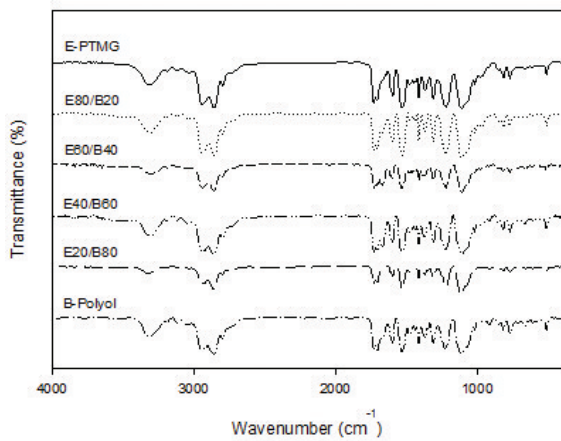


Figure 2. FT-IR spectra of polyurethanes.

여 분석한 결과를 Figure 2에 나타내었다. 일반적으로 폴리우레탄을 구성하는 성분으로 폴리올과 이소시아네이트 및쇄연장제로 나눌 수 있으며, 폴리우레탄 구조에서 소프트 세그먼트(soft segment)로 작용하는 폴리올의 함량이 다른 구성성분보다 상대적으로 많기 때문에 분광학적 분석 시 폴리올의 특성이 매우 크게 나타나게 된다. 바이오 폴리올과 에테르계 폴리올(PTMG)를 이용하여 합성된 습식 폴리우레탄 수지는 2937~2700cm⁻¹ 부근에서 3개의 피크로 나타나는 -CH₂-의 신축진동에 의한 피크가 나타남을 확인할 수 있었다. 또한 1100cm⁻¹부근에서 -CH₂-O-CH₂-의 특성피크가 나타남을 알 수 있다. 그리고 3300~500cm⁻¹와 1500cm⁻¹에서의 피크는 우레탄의 N-H 피크로서 이들 피크로부터 우레탄이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 이들 결과를 바탕으로 합성된 폴리우레탄 수지는 바이오 폴리올과 PTMG 성분을 각각 함유하고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 FT-IR 분석을 통

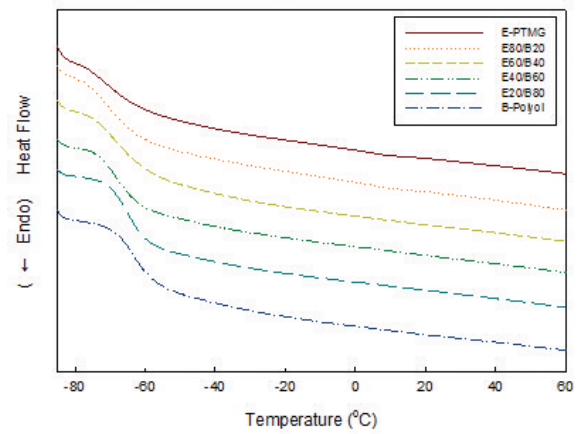


Figure 3. DSC thermograms of polyurethane films.

하여 2250cm⁻¹에서 NCO 흡수 피크가 반응 진행에 따라서 소멸되는 것을 확인하였다.

3.3 열적·동역학적 특성

Figure 3에 폴리우레탄 필름의 DSC curves를 나타내었다. DSC curves 및 Tan δ로부터 구한 폴리우레탄 필름의 유리 전이온도(glass transition temperature: T_g)를 Table 3에 나타내었다.

에테르 기반 폴리올을 이용하여 합성된 습식 폴리우레탄 수지의 소프트 세그먼트의 T_g(T_{gs})가 가장 낮게 나타났으며, 바이오 폴리올의 함량이 높아질수록 T_g가 조금씩 증가함을 알 수 있었다. 이러한 T_g의 차이는 소프트 세그먼트를 구성하는 폴리올의 반복단위 크기와 극성의 차이에서 기인된다고 생각된다. 즉 에테르 기반 폴리올이 바이오 폴리올보다 메틸렌(methylene)기의 수가 약간 높으므로 이소시아네이트로 사용한 Methylene diphenyl diisocyanate에 의한 극성효과가 다

Table 3. Thermal and mechanical properties of polyurethane films

Sample designation	DSC result	DMA result	Mechanical properties		
	T _{gs} (°C)	T _{gs} (°C)	Tensile strength (kg/cm ²)	Elongation at break(%)	Tear strength (kg/cm ²)
E-PTMG	-68	-64	503	388	88
E80/B20	-69	-57	415	433	89
E60/B40	-66	-55	351	451	108
E40/B60	-67	-53	385	556	113
E20/B80	-64	-51	328	573	124
B-Polyol	-62	-49	342	682	129

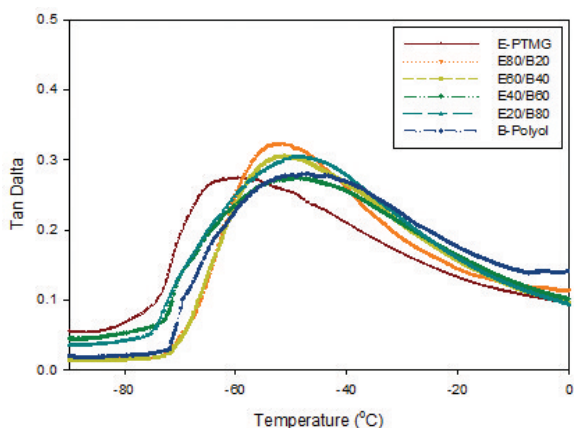


Figure 4. Tan delta of polyurethane films.

소 낮기 때문이라고 생각된다. 그런데 DSC와 DMA의 Tgs 결과치가 꼭 일치 하지는 않았지만, 폴리올의 종류 및 공중합 비율에 따른 DSC 및 DMA의 Tgs 변화 트렌드는 일치하는 것을 알 수 있었다.

Figure 4에 DMA 분석에 의한 동적기계적 특성을 분석한 결과인 Tan δ 을 나타내었다. Tan δ 의 피크가 동적점탄성에서 주전이 온도이며 국부적인 사슬분자운동(chain segment movement)이 일어난다¹²⁾. 폴리올 종류 및 공중합 비율에 따른 폴리우레탄 필름의 Tan δ 경우 바이오 폴리올의 함량이 증가할수록 온도가 높은 영역에 위치함을 확인할 수 있다. 이는 바이오 폴리올의 함량이 증가할수록 Tg가 약간 높아짐을 알 수 있었고, 온도가 증가함에 따른 합성된 폴리우레탄 필름이 탄성이 감소하고 유연성(점성)이 증가함을 의미한다.

Figure 5에 폴리우레탄 필름의 열 안정성을 알아보

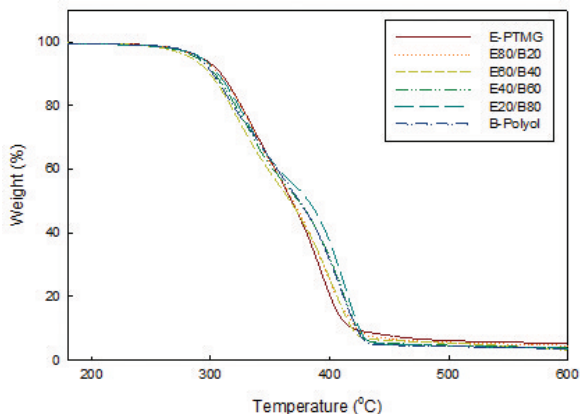


Figure 5. TGA curve of polyurethane films.

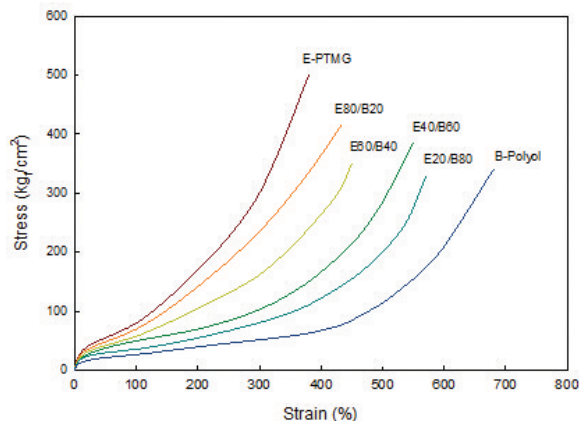


Figure 6. Stress-strain curves of polyurethane films.

기 위하여 TGA curves를 나타내었다. 폴리올의 종류 및 공중합 비율에 따른 초기분해온도(initial decomposition temperature: TDi)가 크게 차이가 없음을 확인하였다. 그러나 두 번째 열분해 온도의 경우 바이오 폴리올을 사용한 폴리우레탄의 열분해 온도가 조금 높음을 알 수 있다. 이는 에테르 기반 폴리올이 바이오 폴리올보다 메틸렌기의 수가 약간 높으며, 알키드 화합물의 탄소수가 많을수록 고온에서 쉽게 분해된다는 이론¹³⁾과 일치하는 것으로 판단이 된다.

3.4 기계적 물성

Figure 6에는 합성된 습식 폴리우레탄 필름의 스트레스-스트레인(stress-strain) 곡선을 나타내었으며, 인장강도, 신장률 및 인열강도는 Table 3에 나타내었다. 대체적으로 에테르 기반의 습식 폴리우레탄의 경우가 바이오 폴리올 기반 습식 폴리우레탄보다 인장강도 값이 보다 높게 나타남을 알 수 있었다. 바이오 폴리올의 함량이 증가할수록 인장강도 값이 낮아짐을 알 수 있었으며, 신장률과 인열강도는 반대로 바이오 폴리올의 함량이 증가할수록 높아지는 경향을 나타내었다.

3.5 단면구조 분석

Figure 7에는 부직포 기재에 합성된 습식 폴리우레탄 수지를 코팅하고 습식 공법을 이용하여 제조된 인공피혁의 단면도를 나타내었다. 일반적으로 인공피혁을 제조할 때에는 부직포에 유기용제에 용해시킨 폴리우레탄 수지를 함침(dipping) 또는 코팅(coating)시켜 제조하는데, 주로 사용되는 유기용제는 dimethyl

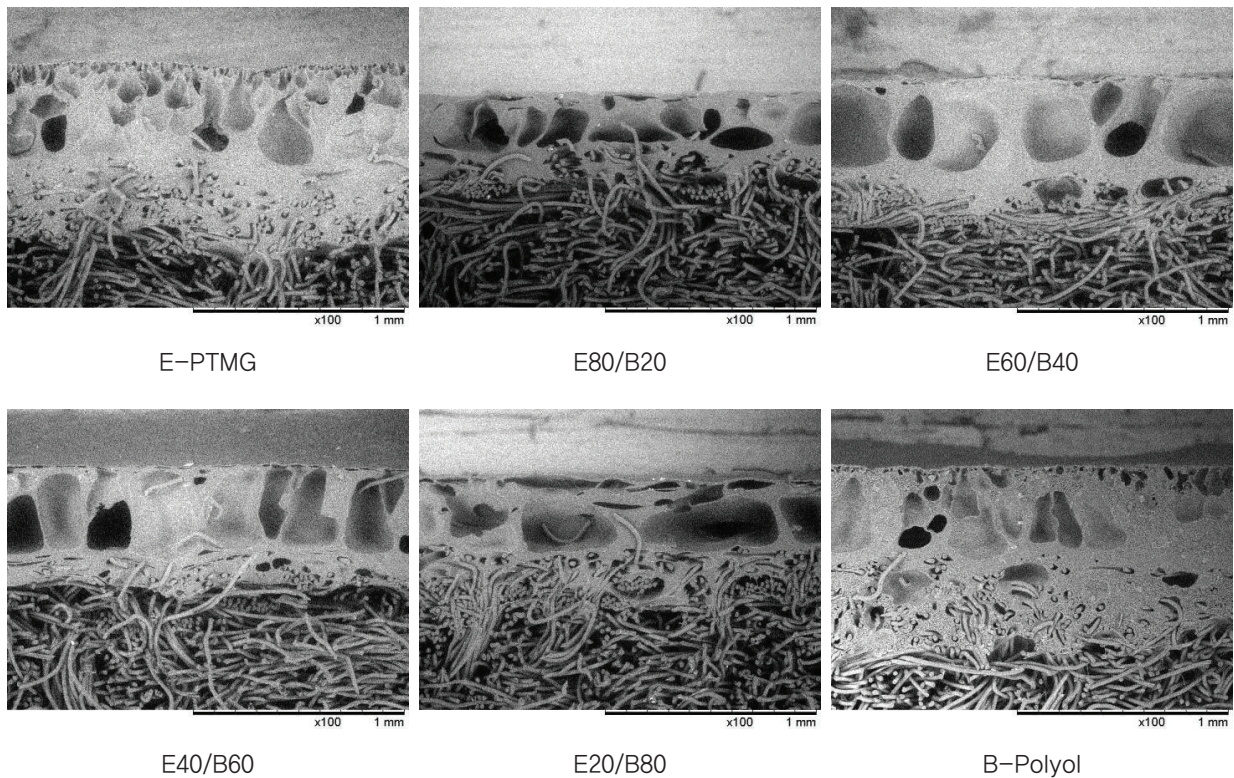


Figure 7. SEM micrographs of wet-type artificial leather based on nonwoven fabrics coated with DMF based polyurethanes.

foramide(DMF)로 습식 공법에 의해 제조된다^{14,15}.

인공피혁 제조를 위한 코팅방법으로는 나이프 코팅, 오버롤 코팅, 그라비아 코팅이 주로 사용된다. 이 때 폴리우레탄 수지의 적정 점도는 약 5,000~40,000 cps(25℃)가 적당하다¹⁶. 일반적인 인공피혁의 습식 코팅 층의 경우 단위부피 당 cell의 개수가 많고, 크기가 작으며 균일한 분포를 갖는 것이 바람직하다. 이는 인공피혁을 부드럽게 하고 천연가죽과 같은 촉감을 부여할 수 있기 때문이다.

본 연구에서는 에테르 기반 폴리올과 바이오 폴리올을 이용한 공중합계 습식 폴리우레탄 수지를 합성하고 cell 특성을 비교하였다. 폴리올로서 에테르 기반 폴리올을 단독으로 사용하여 합성한 E-PTMG의 경우 기공크기 분포는 약 10~120 μ m의 cell이 균일하게 분포함을 알 수 있고, 수지의 함침 깊이는 약 150~200 μ m이다. 공중합계 습식 폴리우레탄 수지가 코팅된 부직포의 경우 cell의 크기가 약 100~250 μ m로 크고, 불균일함을 알 수 있었고, 함침 깊이는 약 80~100 μ m로 측정이 되었다. 바이오 폴리올을 단독으로 사용하여 합성한 B-Polyol의 경우 기공크기 분포는 약 10~200 μ m의

cell이 분포하고, 함침깊이는 약 80~300 μ m로 측정이 되었다.

본 결과로서 폴리올을 단독으로 사용하여 합성한 경우, 공중합계 폴리우레탄 수지에 비해 코팅 층이 두껍고, 단위 체적당 cell의 크기가 작으며 개수가 많음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 바이오 폴리올로서 옥수수당으로부터 발효에 의해 생산되는 1,3-propanediol을 이용하여 제조된 polytrimethylene ether glycol과 polyether-polyol(PTMG)을 사용하여 폴리우레탄 수지를 합성하였다. 합성된 폴리우레탄 수지를 이용하여 물리적 특성 및 습식 응고에 의한 cell 특성을 연구하였다. 공중합계 폴리올로서 바이오 폴리올의 함량이 증가할수록 습식 폴리우레탄 수지의 인장강도는 감소하고 신장률 및 인열강도는 증가하는 경향을 나타내었다. 열적특성 분석 결과 바이오 폴리올의 함량이 증가할수록 유리전이온도가 조금씩 높아짐을 DSC와 DMA의 Tan

δ 로부터 확인할 수 있었다.

인공피혁 제조에 사용되는 습식 응고 방법에 의한 cell 특성을 비교한 결과 폴리올로서 에테르 기반 폴리올과 바이오 폴리올을 단독으로 사용하여 합성한 경우, 공중합계 습식 폴리우레탄 수지에 비해 코팅 층이 두껍고, 단위 체적당 cell의 크기가 작으며 개수가 많음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 경제협력권산업육성사업(과제번호: R0005645, 과제명: HMWPE 무기물함유 원차사 및 염색사를 적용한 손 절단방지용 패치워크 찢김기능의 보호용 안전장갑 개발, 2016)에 의해 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

References

1. C. Hepbrn, "Polyurethane Elastomers", Elsevier, New York, p.187, 1991.
2. G. Woods, "The ICI Polyurthane Book", ICI Polyurethanes, New Jersey, pp.88-100, 1987.
3. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", Carl Hanser Verlag, Munich, pp.555-564, 1993.
4. Y. Xiu, D. Wang, C. Hu, S. Ying, and J. Li, Morphology-Property Relationship of Segmented Polyurethaneurea: Influences of Soft-Segment Structure and Molecular Weight, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 867(1993).
5. C. T. Chen, R. F. Eaton, Y. J. Chang, and A. V. Tobolsky, Synthesis, Characterization, and Permeation Properties of Polyether-Based Polyurethanes, *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 2105(1972).
6. P. Krol, Synthesis Methods, Chemical Structures and Phase Structures of Linear Polyurethanes, Properties and Applications of Linear Polyurethanes in Polyurethane Elastomers, Copolymers and Ionomers, *Progress in Materials Science*, **52**, 915(2007).
7. R. J. Zdrahala and I. J. Zdrahala, Biomedical Applications of Polyurethanes: A Review of Past Promises, Present Realities, and a Vibrant Future, *J. of Biomaterials Applications*, **14**, 67(1999).
8. D. P. Pfister, Y. Xia, and R. C. Larock, Recent Advances in Vegetable Oil-Based Polyurethanes, *ChemSusChem*, **4**(6), 703(2011).
9. E. Głowinska and J. Datta, A Mathematical Model of Rheological Behavior of Novel Bio-based Isocyanate-terminated Polyurethane Prepolymers, *Ind. Crops Prod.*, **60**, 123(2014).
10. L. Shen, J. Haufe, and M. K. Patel, Product Overview and Market Projection of Emerging Bio-based Plastics, Report for EPNOE and European Bioplastics, p.243, 2009.
11. D. Dieterich, W. Webele, and H. Witt, Polyurethane Ionomers a New Class of Block Polymers, *J. of the Gesellschaft Deutscher Chemiker*, **9**, 40(1970).
12. J. R. Fried, "Polymer Science and Technology", Prentice Hall PTR, New Jersey, pp.180-182, 2003.
13. W. W. Wendlandt, "Thermoanalytical Techniques", Vol. 2, Marcel Dekker Inc., New York, p.264, 1974.
14. J. Kesslmeier and M. Staudt, Biogenic Volatile Organic Compounds(VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology, *J. of Atmospheric Chemistry*, **33**, 23(1999).
15. S. Wang, H. M. Ang, and M. O. Tade, Volatile Organic Compounds in Indoor Environment and Photocatalytic Oxidation: State of the Art, *Environment International*, **33**, 694(2007).
16. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", Carl Hanser Verlag, Munich, p.578, 1993.

Authors

서석훈	한국신발피혁연구원 선임연구원
최필준	한국신발피혁연구원 선임연구원
고재왕	한국신발피혁연구원 선임연구원
이재년	한국신발피혁연구원 단장