

습식 인조피혁용 바이오 폴리올/폴리에스터 폴리올을 함유한 DMF 기반 폴리우레탄의 제조 및 물성

서석훈^{1,2}, 최필준², 고재왕², 박지현², 이재년², 이영희¹, 김한도^{1,*}

¹부산대학교 유기소재시스템공학과
46241 부산광역시 금정구 부산대학로 63번길 2
²한국신발피혁연구원
47154 부산광역시 부산진구 당감서로 152

(2018년 11월 21일 접수; 2018년 12월 20일 수정본 접수; 2018년 12월 21일 채택)

Preparation and Properties of DMF-Based Polyurethanes Containing Bio-Polyol/Ester-Polyol for Wet-Type Polyurethane Artificial Leather

Suk-Hun Sur^{1,2}, Pil-Jun Choi², Jae-Wang Ko², Ji-Hyeon Park², Jae-Yeon Lee², Young-Hee Lee¹, and Han-Do Kim^{1,*}

¹Department of Organic Material Science and Engineering, Busan National University
2 Busandaehang-ro 63 beon-gil, Geumjeong-gu, Busan, 46241, Korea
²Korea Institute of Footwear & Leather Technology
152 Danggamseo-ro, Busanjin-Gu, Busan, 47154, Korea

(Received for review November 21, 2018; Revision received December 20, 2018; Accepted December 21, 2018)

요 약

일련의 dimethylformamide (DMF) 기반 폴리우레탄은 메틸렌 디 페닐 디 이소시아네이트(MDI) 1,4-부탄 디올 및 바이오 폴리올(1,3-프로판 디올: B-POL)에 기초한 폴리 트리 메틸렌 에테르 글리콜/폴리 에스터 폴리올(1,4-부탄디올: H-PET)으로 부터 합성하였다. 본 연구에서는 바이오 폴리올(B-POL)/폴리에스터 폴리올(H-PET)의 조성이 폴리우레탄의 물성에 미치는 영향을 조사하였다. B-POL/H-PET 혼합물의 B-POL 함량이 증가할수록 폴리우레탄의 소프트 세그먼트의 유리전이온도(T_{gs})와 인장 강도는 감소하는 반면, 파괴 신도 및 인열 강도는 증가하였다. 한편 합성된 DMF 기반 폴리우레탄을 이용하여 습식공정으로 인조피혁을 제조하였다. 인조피혁에 형성된 다공성 셀의 평균 크기 및 밀도(단위부피당 셀의 수)에 미치는 B-POL/H-PET 조성의 영향의 차이는 거의 없는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과들로부터 바이오 폴리올 기반 폴리우레탄을 습식공정으로 제조되는 인조피혁용으로 사용하는데 별 문제가 없음을 알 수 있었다.

주제어 : 폴리우레탄, 바이오 폴리올, 에스터 폴리올, 응고, 인조 피혁

Abstract : Recently, attention has been paid to obtaining bio-polyols from renewable resources. Successful use of these natural ingredients successfully produced in the industry for the synthesis of various polyurethanes is a very important task. In this study, a series of dimethylformamide (DMF) based polyurethanes were synthesized from methylene diphenyl diisocyanate (MDI)/1,4-butanediol and bio-polyol (polytrimethylene ether glycol based on 1,3-propanediol : B-POL)/polyester polyol (polyadipate diol based on 1,4-butandiol : H-PET). The effect of different ratio of bio-polyol (B-POL)/polyester polyol (H-PET) on the physical properties of polyurethane was investigated. As the B-POL content in B-POL/H-PET mixture increased, the glass transition of soft segment (T_{gs}) and tensile strength of polyurethane decreased, however, the elongation at break and tear strength increased. On the other hand, artificial leather was produced by wet process using synthesized DMF-based polyurethanes. It was found that there was almost no difference in the effect of the B-POL/H-PET composition on the average size and density (the number of cells per unit volume) of the porous cells formed in artificial leather. These results show that there is no problem in using bio-polyol (B-POL) based polyurethane for artificial leather produced by wet process.

Keywords : Polyurethane, Bio polyol, Ester polyol, Coagulation, Artificial leather

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kimhd@pusan.ac.kr; Tel: +82-51-510-2410; Fax: +82-51-512-8175

doi: 10.7464/ksct.2019.25.1.007 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

폴리우레탄은 1930년 말 Otto Bayer에 의해 합성된 이후 다양한 폴리올, 디올, 및 이소시아네이트와 같은 원료물질의 개발로 다양한 화학구조를 지닌 폴리우레탄이 개발되어 아주 넓은 분야에서 활용되고 있다[1]. 일반적으로 폴리우레탄은 내마모성, 유연성, 내구성 및 강인성 등이 우수하기 때문에 섬유, 가죽, 플라스틱, 목재, 콘크리트, 유리, 금속 및 복합재료 등의 기질에 코팅제, 접착제, 충진제 혹은 바인더로서 다양한 분야에서 관심이 증가하고 있다[2,3]. 일반적으로 평균 분자량이 200~10,000인 긴 유연 소프트 세그먼트인 폴리올 성분은 폴리우레탄의 저온특성, 내용매성 및 내후성 등과 같은 물성을 조절하기 위하여 사용된다. 또한 폴리우레탄 합성에 사용되는 폴리올의 특성에 따라 탄성 및 탄성회복률 등의 물성이 조절되며, 폴리우레탄은 인공피혁, 폼, 접착제, 의료용 소재 등 다양한 용도로 사용할 수 있다[4,5].

폴리우레탄의 주 원료인 폴리올은 석유를 기반으로 제조되며, 가장 범용적인 polyether polyol과 polyester polyol이 있으며, polycarbonate polyol과 같은 기타 polyol로 나눌 수 있다. PTMG, PPG 및 PEG와 같은 polyether polyol은 ethylene oxide (EO), propylene oxide (PO), tetrahydrofuran (THF)로부터 각각 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 개환축합에 의해 제조된 polyester polyol은 점도가 낮고 제조된 폴리우레탄의 내열성, 내가수분해성, 저온 특성이 우수하다. 기타 polyol에는 polycarbonate polyol (PCD), polybutadiene polyol, acryl polyol, 난연 polyol 등이 있다.

일반 폴리우레탄은 석유계 원료를 사용하는 반면, 바이오 폴리우레탄은 식물성 천연유지와 같은 재생자원으로 합성된 바이오 소재를 이용하여 제조된 폴리우레탄을 말한다. 폴리우레탄의 주 원료인 폴리올과 이소시아네이트가 석유를 기반으로 제조되기 때문에 원유가격의 상승은 폴리우레탄의 생산 원가를 높이는 주요 요인이다[6]. 따라서 원유가격의 불안정한 장래를 대비하여 전세계적으로 경제적 및 환경적 관점에서 안정적인 고분자 생산을 위하여 석유기반 원료물질을 재생 가능한 식물성기반 원료물질로 대체하는 것이 대단히 중요하다[7]. 최근의 폴리우레탄 산업은 식물성 천연 유지를 포함하여 다양한 바이오 매스를 활용하여 바이오-폴리올(bio-polyol) 및 바이오-이소시아네이트 단량체를 제조하는 기술개발이 활발히 진행되고 있으며, 특히 해외에서는 다양한 생물체(biomass)를 통해 바이오 폴리올을 개발하고 양산화하고 있다[8-10]. 그리고 국내에서는 SK가 바이오 폴리올(polytrimethylene ether glycol : SK PO3G, B-POL)을 개발하여 활용 단계에 있다[8]. 그런데 다양한 바이오 폴리올을 함유한 폴리우레탄에 대한 연구는 여러 회사의 실험실에서 수행되고 있지만, 공개된 문헌에서 찾기는 쉽지 않다. 또한 bio-polyol을 함유한 다양한 분자 구조를 가진 폴리우레탄의 구조와 성질 간의 관계에 대

한 체계적인 학문적 연구는 거의 없다.

인조피혁(가죽)/합성피혁은 합성섬유원단(직물 또는 부직포)과 폴리우레탄을 이용하여 습식공정 및 건식공정으로 제조된다. 본 연구에서는 다음과 같은 습식공정으로 인조피혁을 제조하였다. 부직포에 폴리우레탄 수지액을 코팅하거나 혹은 부직포를 폴리우레탄 수지액에 함침하여 부직포 표면에 폴리우레탄 수지액 층을 형성시킨 후에 이를 물(폴리우레탄의 non-solvent, 응고욕)속에 침지시켜 폴리우레탄 층을 응고(경화)시킨다. 이때 물과 상용성을 가진 용제(DMF, MEK, Toluene)는 물에 의하여 추출/치환되면서 폴리우레탄 층에는 미세한 기공(다공성)막이 형성되어 통기성을 지닌 인조피혁이 제조된다. 일반적으로 인조피혁은 천연피혁의 대체 소재이며, 습식 폴리우레탄 인조피혁은 합성 섬유(부직포, 편성포)를 사용하므로 경량이고, 내구성이 있고, 봉제 가능하고, 세탁할 수 있다는 이점이 있다[9-11].

따라서 본 연구에서는 바이오 폴리올(polytrimethylene ether glycol : SK PO3G, B-POL)/폴리에스터 폴리올(polyadipate diol based on 1,4-butandiol, H-PET)의 조성을 달리하여 DMF 기반의 폴리우레탄을 제조하고, 폴리올의 조성에 따른 폴리우레탄의 물성의 변화를 조사하였다. 그리고 본 연구에서는 PET/Nylon 부직포와 DMF 용제를 사용하여 습식 인조 피혁을 제조하여 바이오 폴리올/폴리에스터 폴리올 조성에 따른 폴리우레탄 층에 형성된 다공성 세포(cell) 막의 형성에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험 재료 및 시약

폴리우레탄 수지의 합성을 위하여 바이오 폴리올로 polytrimethylene ether glycol (M.W 2,000, PO3G, SK Chemicals, Korea)과 에스터계 폴리올로 polyester polyol (M.W 2,000, HP1020, Heung IL Polychem, Korea)을 65 mmHg, 100 °C에서 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)

Table 1. Macroglycols used in this study

Macroglycols			
Sample designation	Product name	Characteristics	Structure of repeat unit
H-PET	HP 1020	Polyadipate diol based on 1,4-butandiol	
B-POL	PO3G	Polytrimethylene ether glycol based on 1,3-propanedio	

를 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 본 연구에 사용한 부직포(HDF 3310, HACO, Korea)는 PET/Nylon (30/70 wt%) 소재로 니들펀칭에 제조된 중량 330 g m⁻³, 두께 1.3 mm, 폭 1,410 m의 제품을 사용하였다.

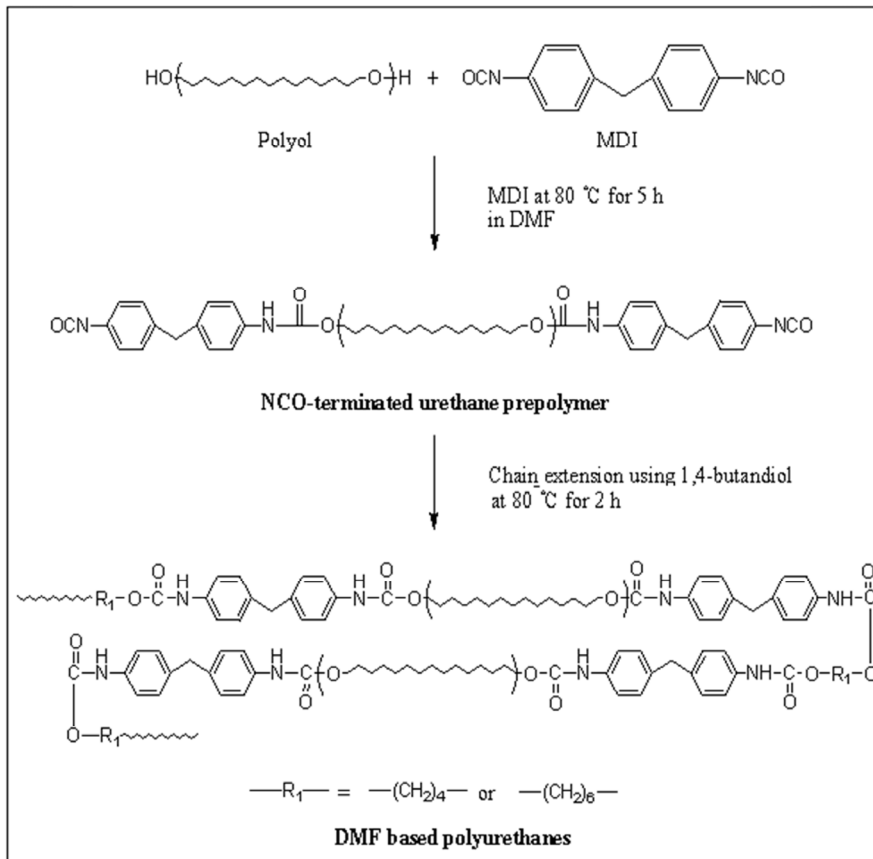
2.2. 폴리우레탄 수지 합성 및 필름제조

바이오 폴리올을 사용하여 폴리우레탄을 합성하는 과정을 Scheme 1에 나타내었다. 폴리올 및 이소시아네이트를 반응시키고 NCO-프리폴리머 수지를 만든 후 저분자량 디올을 사용하여 쇠연장시키는 방법으로 폴리우레탄 수지를 합성하였다 [12]. 질소 분위기하에서 1 L 용량의 합성용 반응기에 폴리올과 용제로서 DMF를 칭량하여 투입하고, 산화방지제를 고형분의 0.1 wt%를 투입하여 질소를 통과시키면서 90 °C에서 1 시간 동안 균일하게 혼합하였다. 혼합물이 균일하게 혼합되어 투명해지면 온도를 낮추고 촉매인 DBTDL을 고형분 대비 0.03 wt%를 투입한 다음 80 °C에서 이소시아네이트인 MDI를 5시간 동안 5회 나누어 투입하면서 점도가 상승할 경우 계산된 양의 DMF를 투입하여 폴리우레탄 프리폴리머를 합성하였다. 폴리우레탄 프리폴리머에 쇠연장제로서 1,4-butane diol을 투입하여 2시간 동안 반응시켜 최종 쇠연장된 습식 폴리우레탄 수지를 합성하였다. 이 때의 고형분의 함량은 30 wt%로 하였다. 폴리우레탄의 시료명과 조성비를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Sample designation and composition of polyurethanes containing bio polyol

Sample designation	Composition (molar ratio)			1,4-butane diol
	Isocyanate	Polyol		
		MDI	Polyester polyol	
H-PET	0.2	0.05	-	0.15
H80/B20	0.2	0.04	0.01	0.15
H60/B40	0.2	0.03	0.02	0.15
H40/B60	0.2	0.02	0.03	0.15
H20/B80	0.2	0.01	0.04	0.15
B-POL	0.2	-	0.05	0.15

합성된 폴리우레탄의 기계적 물성 분석을 위해서 다음과 같은 방법으로 필름을 제조하였다. Release paper (RP film)에 합성한 수지를 각각 코팅한 후, 용매를 휘발(dry oven에서 80 °C, 12 h 건조)시키어 필름을 제조하여 물성 측정에 사용하였다. 습식 공법으로 제조된 인조피혁의 cell 형상을 조사하기 위하여 PET/Nylon (30/70 wt%) 부직포 기재에 습식 폴리우레탄 수지를 0.3 cm 두께로 코팅한 후 물속에 침적시켜 응고(coagulation)시켰다. 응고 조건은 25 °C, DMF 10% 농도로 하여 8분 간 응고시킨 다음 잔여 DMF가 빠질 수 있도록 50 °C의



Scheme 1. Preparation process of DMF based polyurethanes.

수조에서 1시간 세척하였다. 최종적으로 60 °C의 건조기에서 3시간 건조하였다.

2.3. 측정 및 분석

합성된 폴리우레탄 수지의 분자구조는 적외선분광광도계 (Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR 3D analysis system, MB 104, Bomem, USA)를 사용하여 확인하였다. FT-IR spectra는 attenuated total reflectance (ATR, ZnSe crystal) 기구를 사용하여 파수(wave number) 4000 ~ 650 cm⁻¹ 범위에서 32 scan, resolution 16으로 측정하였다.

점도는 Brookfield 점도계(Brookfield viscometer RV, USA)의 스피들 LV-3을 사용하고 25 °C에서 3 rpm 조건으로 측정하였다.

열적 특성 분석을 위하여 시차주사 열량계(differential scanning calorimeter, Model Q-25, TA Instruments, USA)를 사용하였으며, 시료를 10.0 ± 1.5 mg을 알루미늄 펜에 넣고 -90 °C까지 급냉시킨 후, -90 °C에서 200 °C까지 10 °C min⁻¹로 질소 분위기하에서 승온시키면서 열량 변화를 측정하였다.

동적 기계적 특성을 알아보기 위하여 동적 기계적 특성분석기(dynamic mechanical analyzer, Model Q-800, TA Instruments, USA)를 사용하여 분석하였다. 진폭은 20 μm, 진동수는 1 Hz, 인장 클램프 모드로, -90 °C에서 200 °C까지 5 °C min⁻¹의 승온 속도로 측정하였다.

열중량분석기(thermogravimetric analysis, Model Q-500, TA Instruments, USA)를 이용하여 온도에 따른 무게감소를 측정하였다. 이 때 시료는 질소 분위기하에서 0 °C에서 800 °C까지 10 °C min⁻¹로 중량 변화를 측정하였다.

인장강도 및 신장률, 인열강도는 만능재료시험기(universal testing machine, UTM, M-130, Instron, USA)를 사용하였으며 ASTM D 412: 2016 규격에 준하여 측정하였다. 또한 100 mm min⁻¹의 시험 속도로 인장 실험을 하였고, 한 조건 당 10개의 시험편으로 시험을 하여 평균값을 사용하였다.

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

3. 결과 및 고찰

3.1. 점도

본 연구에서 합성된 폴리우레탄 수지의 점도를 Figure 1에 나타내었다. 에스터 기반 폴리올(H-PET)을 이용하여 합성한 폴리우레탄 수지의 점도가 가장 높았으며, 공중합체 폴리올로서 사용한 바이오 폴리올(B-POL)의 함량이 높아짐에 따른 점도가 낮아짐을 알 수 있었다. 바이오 폴리올의 함량이 증가할수록 보다 낮은 점도를 나타내는 이유는 바이오 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 점

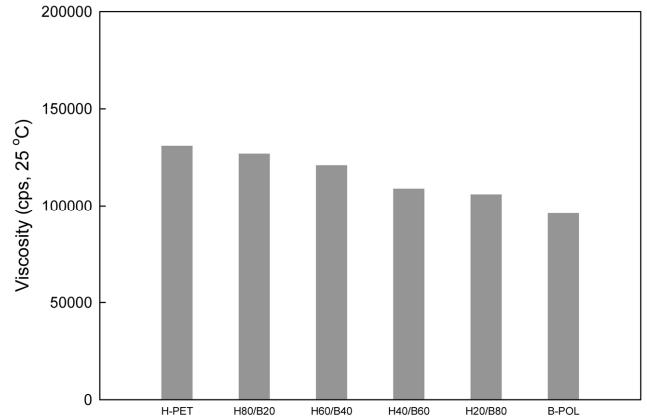


Figure 1. Viscosity of PUs.

도는 건조를 위한 표면 코팅에 바람직하지만, 낮은 점도는 기질에 분산액의 깊은 침투가 필수적일 때 바람직하다.

3.2. 구조 분석

합성된 폴리우레탄 수지의 구조를 FT-IR을 사용하여 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. 에스터 폴리올의 특성에 기인하는 2950 ~ 2873 cm⁻¹에서의 2개의 지방족 신축진동에 의한 특성 피크가 나타남을 알 수 있으며, 1733 cm⁻¹에서의 에스터 내의 카르보닐기의 신축진동에 의한 특성 피크가 나타남을 알 수 있다. Adipate계의 전형적인 모양의 피크가 1200 ~ 1300 cm⁻¹에서 2개로 나타남을 알 수 있었다. 바이오 폴리올의 특성에 기인하는 2937 ~ 2700 cm⁻¹ 부근에서 3개의 피크로 나타나는 -CH₂-의 신축진동에 의한 피크가 나타남을 확인할 수

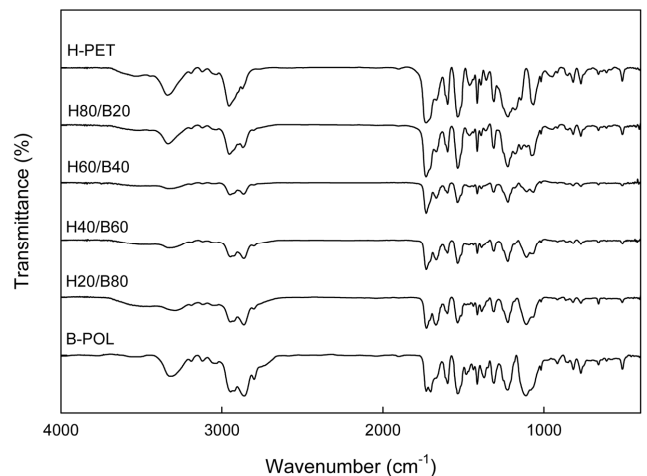


Figure 2. FT-IR spectra of PUs.

있었다. 또한 $1,100\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2-$ 의 특성피크가 나타남을 알 수 있다. 그리고 $3300 \sim 3500\text{ cm}^{-1}$ 와 1500 cm^{-1} 에서의 피크는 우레탄의 N-H 피크로서 이들 피크로부터 우레탄이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 이들 결과를 바탕으로 합성된 습식 폴리우레탄 수지는 바이오 폴리올과 에스터 폴리올을 성분을 각각 함유하고 있음을 확인할 수 있었다. 또한 FT-IR 분석을 통하여 2250 cm^{-1} 에서 NCO 흡수 피크가 반응 진행에 따라서 소멸되는 것을 확인하였다.

3.3. 열적·동역학적 특성

Figure 3, 4에 폴리우레탄 필름의 DSC curves 및 DMA curves를 나타내었다. DSC curves 및 $\tan \delta$ 로부터 구한 폴리우레탄 필름의 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)를 Table 3에 나타내었다. 바이오 폴리올을 이용하여 합성된 폴리우레탄 수지의 소프트 세그먼트의 T_g (T_{gs})가 가장 낮게 나타났으며, 폴리에스터 폴리올의 함량이 높아질수록 T_g 가 증가함을 알 수 있었다. 이러한 T_g 의 차이는 소프트 세그먼트를 구성하는 폴리올의 반복단위 크기와 극성의 차이에서 기인된다고 생각된다. 즉 폴리에스터 폴리올이 에터 계열의 폴

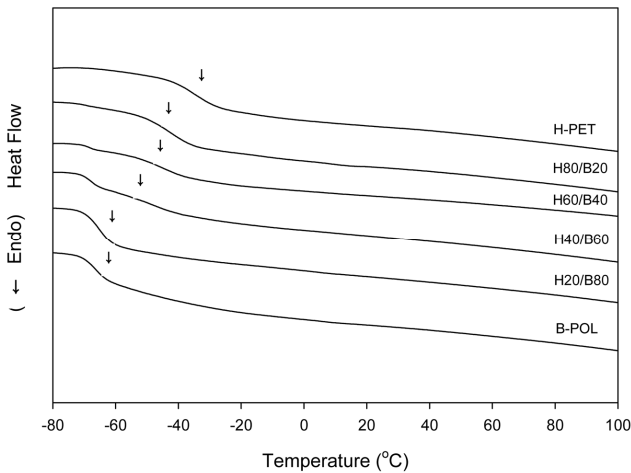


Figure 3. DSC thermograms of PU films.

Table 3. Thermal and mechanical properties of polyurethanes films

Sample designation	DSC result	DMA result	Mechanical properties		
	T_{gs} (°C)	T_{gs} (°C)	Tensile strength (kgf cm ⁻²)	Elongation at break (%)	Tear strength (kgf cm ⁻²)
H-PET	-34	-32	411	417	69
H80/B20	-43	-33	415	429	71
H60/B40	-45	-34	328	437	76
H40/B60	-47	-37	324	502	85
H20/B80	-53	-50	268	522	101
B-POL	-58	-57	302	641	118

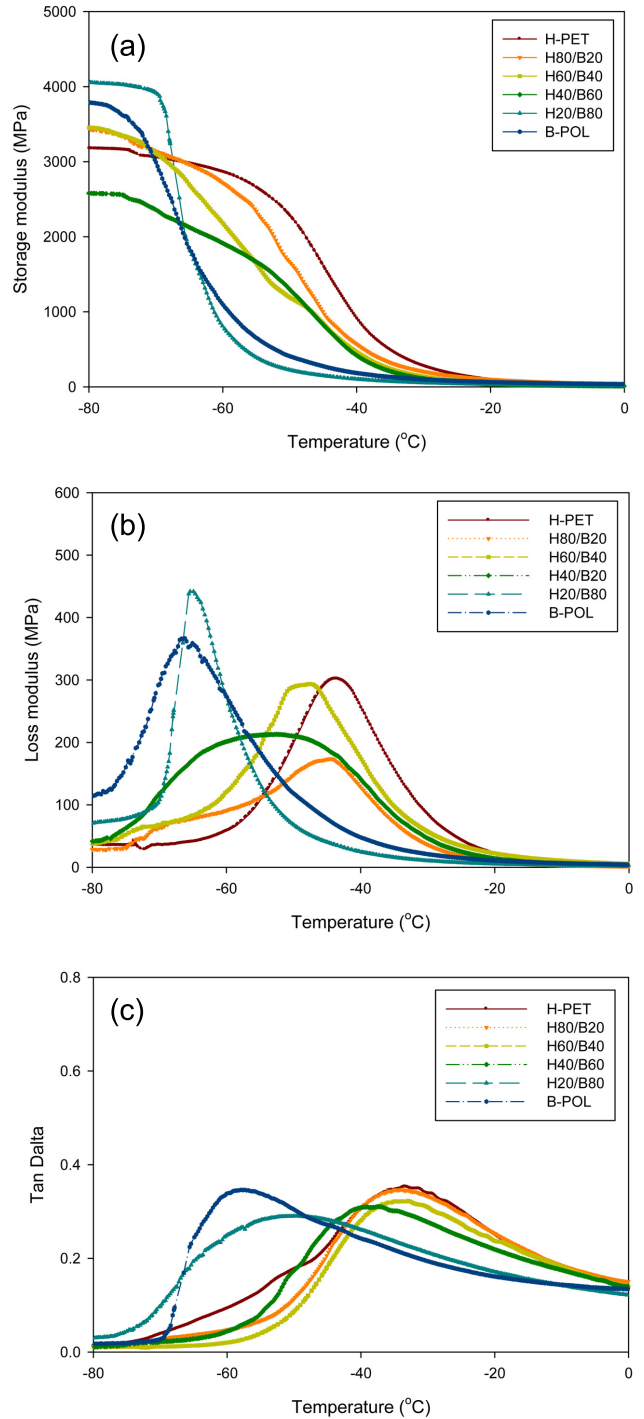


Figure 4. Storage modulus (a), loss modulus (b), and tan delta (c) of PU films.

리올인 바이오 폴리올보다 극성이 크기 때문이라고 생각된다. 그런데 DSC와 DMA의 T_{gs} 결과치가 꼭 일치하지는 않았지만, 폴리올의 종류 및 공중합 비율에 따른 DSC 및 DMA의 T_{gs} 변화 트렌드는 일치하는 것을 알 수 있었다.

고분자 물질의 점탄성 거동에 많은 영향을 미치는 구조요인 중 하나로 고분자 사슬의 엉킴을 생각할 수 있고, 일반적으로 분자량이 커짐에 따라 사슬 하나가 형성할 수 있는 엉킴

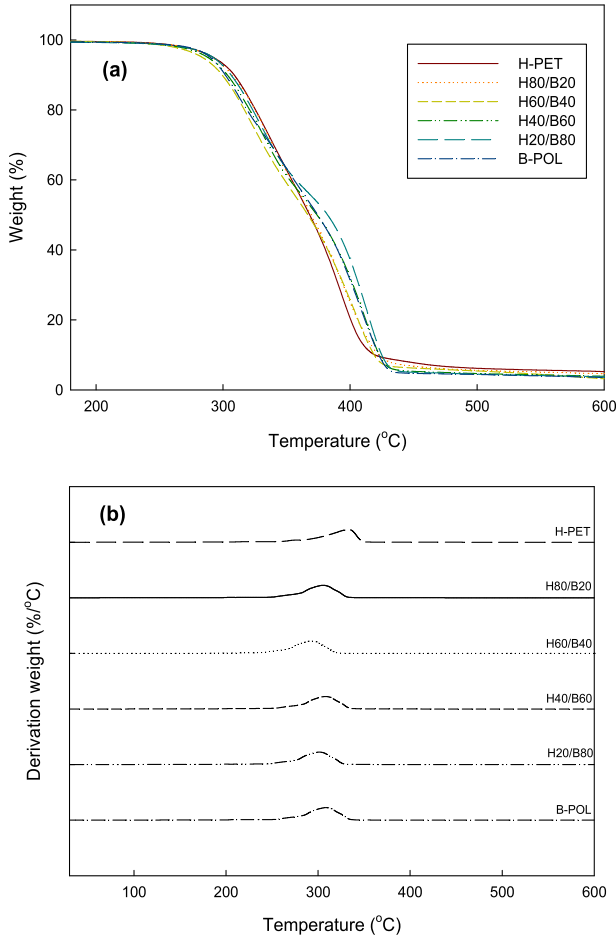


Figure 5. TGA (a) and DTG (b) curves of PU films.

의 개수는 증가한다. 또한 부피가 큰 측쇄구조를 가진 고분자 사슬 또한 입체장애 때문에 유연성이 떨어지게 된다[13,14]. Figure 4에 습식 폴리우레탄 필름의 DMA 분석에 의한 손실 탄성률(loss modulus)과 저장 탄성률(storage modulus), 및 $\tan \delta$ 를 나타내었다. 폴리올 종류에 따른 폴리우레탄 필름의 저장 탄성률은 바이오 폴리올을 사용한 것이 폴리에스터 폴리올을 사용한 것에 비해 저장 탄성률의 전이영역이 보다 저온영역에 위치함을 확인할 수 있다. 손실 탄성률은 저장 탄성률이 감소하는 온도에서 최대 증가치를 보였으며, 이는 온도가 증가함에 따른 합성된 폴리우레탄 필름의 탄성이 감소하고 유연성(점성)이 증가함을 의미한다. 그리고 $\tan \delta$ 의 피크가 동적점탄성에서 비결정영역에서 고분자 세그먼트의 운동이 일어나는 전이 온도이다[15]. 폴리올 종류 및 공중합 비율에 따른 습식 폴리우레탄 필름의 $\tan \delta$ 는 바이오 폴리올의 함량이 높을수록 낮은 온도영역에 피크가 위치하였으며, DSC 분석 결과 경향성이 일치함을 확인할 수 있었다.

Figure 5에 폴리우레탄 필름의 열 안정성을 알아보기 위하여 TGA와 DTG curves를 나타내었다. 폴리올의 종류 및 공중합 비율에 따른 초기분해온도(initial decomposition temperature)가 크게 차이가 없음을 확인하였다.

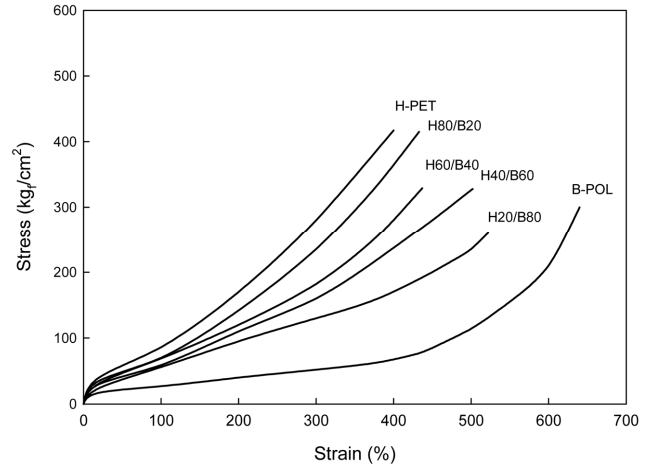


Figure 6. Stress-strain curves of PU films.

3.4. 기계적 물성

Figure 6에는 합성된 습식 폴리우레탄 필름의 스트레스-스트레인(stress-strain) 곡선을 나타내었으며, 인장강도, 신장률 및 인열강도는 Table 3에 나타내었다. 대체적으로 폴리에스터 폴리올 기반의 폴리우레탄의 경우가 바이오 폴리올 기반 습식 폴리우레탄보다 인장강도 값이 보다 높게 나타남을 알 수 있었다. 바이오 폴리올의 함량이 증가할수록 인장강도 값이 낮아짐을 알 수 있었다. 그런데 신장률과 인열강도는 반대로 바이오 폴리올의 함량이 증가할수록 높아지는 경향을 나타내었다. 이는 열적·동력학적 분석 결과에서 알 수 있듯이 바이오 폴리올의 Tg가 낮은 온도 영역에 위치하고 있으므로 합성된 폴리우레탄 수지가 상온에서 좀 더 유연한 특성에 기인되는 것으로 생각된다.

3.5. 단면구조 분석

Figure 7에는 부직포 기재에 합성된 폴리우레탄 수지를 코팅하고 습식 공법을 이용하여 제조된 인조피혁의 단면도를 나타내었다. 일반적으로 인조피혁을 제조할 때에는 부직포에 유기용제에 용해시킨 폴리우레탄 수지를 함침(dipping) 또는 코팅(coating)시켜 제조하는데, 주로 사용되는 유기용제는 dimethyl foramide (DMF)로 습식 공법에 의해 제조된다[15,16]. 일반적인 인공피혁의 습식공정에서 코팅 층의 경우 단위부피당 cell의 개수가 많고, 크기가 작으며 균일한 분포를 갖는 것이 바람직하다. 이는 인조피혁을 부드럽게 하고 천연가죽과 같은 촉감을 부여할 수 있기 때문이다. 본 연구에서는 폴리에스터 폴리올과 바이오 폴리올을 이용한 공중합계 폴리우레탄 수지를 합성하고 Cell 특성을 비교하였다. 폴리에스터 폴리올과 바이오 폴리올을 단독시료(H-PET, B-POL)와 공중합계 폴리우레탄 수지시료(H80/B20, H60/B40, H40/B60, H20/B80)의 단위 체적당 cell의 크기는 약 10 ~ 110 μm 의 크기로 균일하게 분포하고 있고, 단위 체적당 cell의 밀도는 약 0.28 ~ 0.32 g cm^{-3} 로 이들의 밀도 값이 큰 차이 없음을 알 수 있었다. 따라서 바이오 폴리올을 혼합 혹은 단독으로 사용한 폴리우레탄

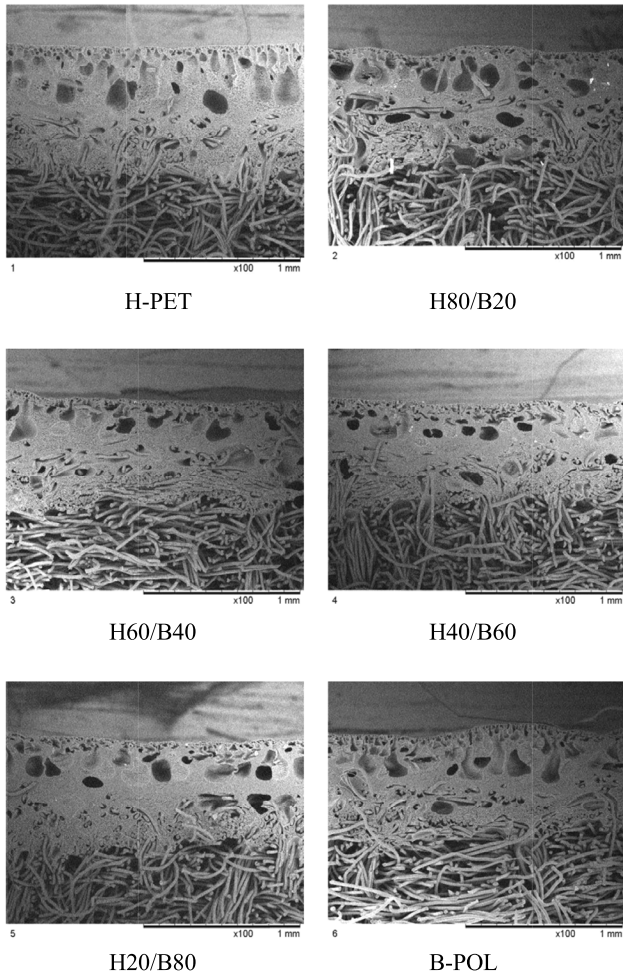


Figure 7. SEM micrographs of wet-type artificial leather based on nonwoven fabrics coated with DMF based polyurethane.

을 습식공정에 의한 인조피혁 제조에 사용하는 데에 문제가 없음을 알 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 바이오 폴리올로 옥수수당으로부터 발효에 의해 생산되는 1, 3-propanediol을 이용하여 제조된 polytrimethylene ether glycol과 폴리에스터 디올을 사용하여 폴리우레탄 수지를 합성하였다. 합성된 폴리우레탄 수지를 이용하여 물리적 특성 및 습식 응고에 의한 cell 특성을 연구하였다. 공중합계 폴리올로서 바이오 폴리올의 함량이 증가할수록 폴리우레탄 수지의 인장강도는 감소하고 신장률 및 인열강도는 증가하는 경향을 나타내었다. 열적특성 분석 결과 바이오 폴리올의 함량이 증가할수록 유리전이온도가 낮아짐을 DSC curves와 DMA의 $\tan \delta$ 로부터 확인할 수 있었다. 폴리에스터 폴리올과 바이오 폴리올의 단독시료(H-PET, B-POL)와 공중합계 폴리우레탄 수지시료(H80/B20, H60/B40, H40/B60, H20/B80)의 단위 체적당 cell의 크기와 cell의 밀도를 비교해 본 결과 이들의 값이 거의 같음을 알 수 있었다.

감사

본 연구는 중소기업 기술개발사업(수출기업기술개발사업, 과제번호: S2495759, 2017)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

- Hepburn, C., Polyurethane Elastomers, Elsevier, New York, 187-188 (1991).
- Chattopadhyay, D. K., and Raju, K. V. S. N., "Structural Engineering of Polyurethane Coatings for High Performance Applications," *Prog. Polym. Sci.*, **32**, 352-418 (2007).
- Rahman, M. M., Hasneen, A., Lee, W. K., and Lim, K. T., "Preparation and Properties of Sol-gel Waterborne Polyurethane Adhesive," *J. Sol-Gel. Sci. Technol.*, **67**, 473-479 (2013).
- Krol, P., "Synthesis Methods, Chemical Structures and Phase Structures of Linear Polyurethanes. Properties and Applications of Linear Polyurethanes in Polyurethane Elastomers, Copolymers and Ionomers," *Prog. Mater. Sci.*, **52**, 915-1015 (2007).
- Zdrachala, R. J., and Zdrachala, I. J., "Biomedical Applications of Polyurethanes: A Review of Past Promises, Present Realities, and a Vibrant Future," *J. Biomater. Appl.*, **14**, 67-90 (1999).
- ICIS Chemical Business Americas Oct. 30th, (2011).
- Mohanty, A. K., Misra, M., and Hinrichsen, G., "Biofibres, Biodegradable Polymers and Bio-composites: An Overview," *Macromol. Mater. Eng.*, **1**, 276-277 (2000).
- <http://www.etoday.co.kr/news/section/newsview.php?idxno=1422000> (accessed Dec. 2016).
- Hemmrich, J., Fikkert, J., and Berg, M., "Porous Structural Foams Resulting from Aggregate Modification in Polyurethane Dispersions by Means of Isothermic Foam Coagulation," *J. Ind. Textil.*, **22**(4), 268-278 (1993).
- Fukushima, O., Hayanami, H., and Nagoshi, K., "Method for Manufacturing Synthetic Leather," U. S. Patent No. 3,424,604 (1969).
- Kesselmeier, J., and Staudt, M., "Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology," *J. Atmos. Chem.*, **33**, 23-88 (1999).
- Dieterich, D., Keberle, W., and Witt, H., "Polyurethane Ionomers a New Class of Block Polymers," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **9**, 40-50 (1970).
- Billmeyer, JR. F. W., Textbook of Polymer Science, Wiley, New York, 313-326 (2003).
- Huang, W. M., Yang, B., and Fu, Y. Q., Polyurethane Shape Memory Polymer, CRC Press, Boca Raton, 34-36 (2003).
- Fried, J. R., Polymer Science and Technology, Prentice Hall PTR, New Jersey, 180-182 (2003).