

폴리카보네이트 폴리올/바이오 폴리올을 이용한 습식 인조피혁용 폴리우레탄의 제조 및 물성

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

¹부산대학교 유기소재시스템공학과
46241 부산광역시 금정구 부산대학로 63번길 2

²한국신발피혁연구원
47154 부산광역시 부산진구 당감서로 152

(2019년 5월 22일 접수; 2019년 6월 6일 수정본 접수; 2019년 6월 7일 채택)

Preparation and Properties of Polyurethanes Containing Polycarbonate Polyol/Bio Polyol for Wet Type Artificial Leather

Suk-Hun Sur^{1,2}, Jae-Wang Ko², Pil-Jun Choi², 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 May 22, 2019; Revision received June 6, 2019; Accepted June 7, 2019)

요 약

최근 재생자원으로부터 바이오 폴리올을 합성하는 것이 주목을 받고 있다. 특히 고분자의 합성에서 이러한 바이오 폴리올을 활용하는 것은 대단히 중요한 과제이다. 폴리카보네이트 폴리올/바이오 폴리올(PO3G: 옥수수 당의 발효에 의해 제조된 1,3-프로판 디올로부터 제조된 폴리트림에틸렌 에터 글리콜), 메틸렌디페닐디이소시아네이트 및 1,4-부탄디올을 사용하여 일련의 디메틸포름아미드(DMF) 기반 폴리우레탄을 합성하였다. 본 연구에서는 폴리우레탄 필름의 특성과 습식 인조피혁의 셀(cell) 특성을 조사하였다. 폴리카보네이트 폴리올/바이오 폴리올에서 바이오 폴리올의 함량이 증가할수록 폴리우레탄 필름의 인장강도는 감소하지만 연신율은 증가하였으며, 유리전이온도는 낮아짐을 알 수 있었다. 또한 습식공법에 의한 인조피혁 단면을 분석한 결과 폴리카보네이트 폴리올 함량이 증가함에 따라 인조피혁에 형성된 셀의 수와 균일성이 증가함을 알 수 있었다. 이 결과로부터 적정량의 바이오 폴리올을 사용한 DMF 기반 폴리우레탄의 경우에 충분히 인조피혁에 사용할 수 있음을 알 수 있었다. 바이오 탄소 함량은 폴리우레탄의 제조에 사용한 바이오 폴리올의 함량 증가에 따라 비례하여 증가하였다.

주제어: 폴리우레탄, 바이오 폴리올, 카보네이트 폴리올, 바이오 카본, 인조피혁

Abstract : The synthesis of bio polyol from renewable resources has attracted attention in recent years. In particular, it is important to take advantage of bio polyols in the synthesis of polymers. In this study, a series of dimethylformamide (DMF) based polyurethanes were synthesized using polycarbonate polyol/bio polyol (PO3G: polytrimethylene ether glycol prepared from 1, 3-propanediol produced by fermentation from corn sugar), methylene diphenyl diisocyanate (MDI) and 1,4-butanediol (BD). The properties of prepared polyurethane films and the cell structure of wet type artificial leather were investigated. As the bio polyol content increased, the tensile strength of polyurethane films decreased, however, the elongation at break increased significantly. As a result of thermal characteristics analysis, the glass transition temperature of polyurethanes increased when increasing the content of polycarbonate polyol. As a result of comparing the cell characteristics of wet type artificial leathers prepared in this study, it was found that the number and uniformity of cells formed in the artificial leather samples increased when increasing the content of polycarbonate polyol in polycarbonate polyol/bio polyol. From these results, it was found that

* 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.2019.25.2.112 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.

DMF-based polyurethane containing an appropriate amount of bio polyol could be used for wet type artificial leather. The bio textile analysis system according to ASTM standard was used to measure the bio carbon content of polyurethane. The content of bio carbon increased proportionally with the increase of bio polyol content used in polyurethane synthesis.

Keywords : Polyurethane, Bio polyol, Carbonate polyol, Bio carbon, Artificial leather

1. 서론

화석연료는 현대 산업의 근간을 이루는 에너지원이자 이를 기반으로 한 석유 유래 제품의 의존도는 나날이 증가하고 있다. 그러나 계속된 석유자원의 이용은 결국 석유 자원의 고갈을 초래할 것이며 한정된 원유의 양은 유가상승과 세계 경제 문제에 지대한 영향을 미친다. 이외에도 석유화학산업의 발전으로 인한 탄소 배출의 증가는 지구온난화를 가속화하는데 가장 영향력이 큰 원인으로 꼽히고 있다. 환경문제가 대두됨에 따라 전 세계적으로 사회적, 환경적인 문제를 해결하기 위해 지난 2005년 주요 선진국들이 주체가 되어 교토 의정서를 발효하여 이산화탄소 배출을 줄이기 위한 노력을 진행하였다. 그리고 2020년에 만료되는 교토 의정서의 체제를 이어받는 신 기후 체제의 근간이 되는 조약인 파리기후협약을 2015년, 195개의 협약 국가가 참여하여 새롭게 체결하였다. 위와 같은 세계적인 관심 속에 석유를 대체할 친환경 물질은 매우 중요한 주제였으며, 연구자들의 관심을 사로잡았다. 지속/재생 가능한 친환경 소재의 필요성은 계속 요구되고 있으며, 이에 대한 연구 또한 활발히 진행되고 있다[1-8]. 이러한 대체제로서 주로 연구되는 것은 바이오 매스이다. 이를 이용하여 바이오 연료로 제조하여 사용이 가능하며, 또는 바이오 매스로부터 파생된 물질을 화학적, 생물학적 방법을 이용하여 친환경소재의 고분자 생산을 위한 바이오 매스 유래 단량체로도 제조할 수 있다[9,10]. 바이오 매스는 크게 3종류로 나눌 수 있으며, 대표적으로 잘 알려진 옥수수, 사탕수수, 식물성 유지 등을 사용하는 1세대 바이오 매스와 폐목재, 식물 줄기 등의 목질계의 2세대 바이오 매스, 해조류를 이용하는 3세대 바이오 매스로 분류할 수 있다. 1세대 바이오 매스는 공정이 복잡하지 않고 생산비용이 적게 들어 각광 받았으나, 식량 자원을 사용하는 점과 에그플레이션 현상으로 인한 사회적 문제와 무리한 경작지 확장으로 인한 삼림 파괴로 오히려 환경적 측면에서 의도치 않는 이산화탄소 발생이 증가하는 단점이 있다[11,12]. 2세대 바이오 매스는 비식용 작물을 재활용 한다는 점에서 장점을 보유했으나, 생산과정 등이 복잡하며 전처리의 경제성 및 불규칙적이고 복잡한 분자구조를 보유하고 있기에 활용성이 떨어졌다[13-18]. 3세대 바이오 매스는 빠른 성장 속도와 이산화탄소 흡수율이 높아 단위 면적당 생산량

이 가장 우수하지만 아직까지 현 단계에서는 생산 단가가 높아 가격 경쟁력이 낮다[19-21].

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 있다[22-24]. 그러나 바이오 폴리올의 경우 기존 석유계 폴리올 대비 낮은 기계적 물성을 보유하고 있기에 성능 면에서 부족한 부분을 보이고 있는 실정이며, 성능 개선의 필요성이 요구된다. 아직까지는 가격, 물성, 생산성 등의 문제로 석유계 원료 대체제로 사용하기에는 제한적이지만, 지속적인 연구개발이 필요하다.

본 연구에서는 인조피혁용 코팅제로 사용되는 DMF 기반 폴리우레탄 수지를 바이오 폴리올로서 옥수수당으로부터 발효에 의해 생산되는 1, 3-propanediol을 이용하여 합성된 polytrimethylene ether glycol과 polycarbonate polyol을 사용하여 합성하고 특성을 비교하였다. 그리고 합성된 폴리우레탄 수지를 이용하여 부직포에 코팅 후 습식 방법으로 응고(coagulation)시켜 필름을 형성시킨 후 셀 특성을 확인하였다. 또한 바이오 매스를 통해 제조된 바이오 폴리올의 함량에 따른 폴리우레탄 수지의 바이오 탄소 함량을 가속질량분석기를 이용하여 확인하였다.

2. 실험방법

2.1. 실험 재료 및 시약

폴리우레탄 수지의 합성을 위하여 바이오 폴리올로서 polytrimethylene ether glycol (M.W 2,000, PO3G, SK Chemicals, Korea)과 폴리카보네이트 폴리올로 polycarbonate diol (M.W 2,000, C2090, Kuraray, Japan)을 65 mmHg, 100 °C에서 3h 동안 탈수하여 사용하였고, 실험에 사용한 폴리올의 특성은 Table 1에 요약 하였다. 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), 산화방지제(Irganox 1010, BASF, Germany)를 정제하지 않고 그대로 사용하였다. 본 연구에 사용한 부직포(HDF 3310,

Table 1. Macroglycols used in this study

Macroglycols		
Polyol	Product name	Characteristics
M-PCD	C2090	Polycarbonate diol based on 1,6-hexanediol/3-methyl-1,5-pentanediol
B-POL	PO3G	Polytrimethylene ether glycol based on 1, 3-propanediol

Table 2. Sample designation and composition of polyurethane (PU) containing bio polyol

Sample designation	Composition (molar ratio)		
	Isocyanate	Polyol	Chain extender
	MDI	M-PCD/B-POL	1,4-butane diol
PU-M-PCD	0.2	0.05/0	0.15
PU-M80/B20	0.2	0.04/0.01	0.15
PU-M60/B40	0.2	0.03/0.02	0.15
PU-M40/B60	0.2	0.02/0.03	0.15
PU-M20/B80	0.2	0.01/0.04	0.15
PU-B-POL	0.2	0/0.05	0.15

HACO, Korea)는 PET/Nylon (30/70 wt%) 소재로 니들펀칭으로 제조된 중량 330 g m^{-3} , 두께 1.3 mm, 폭 1,410 m의 제품을 사용하였다.

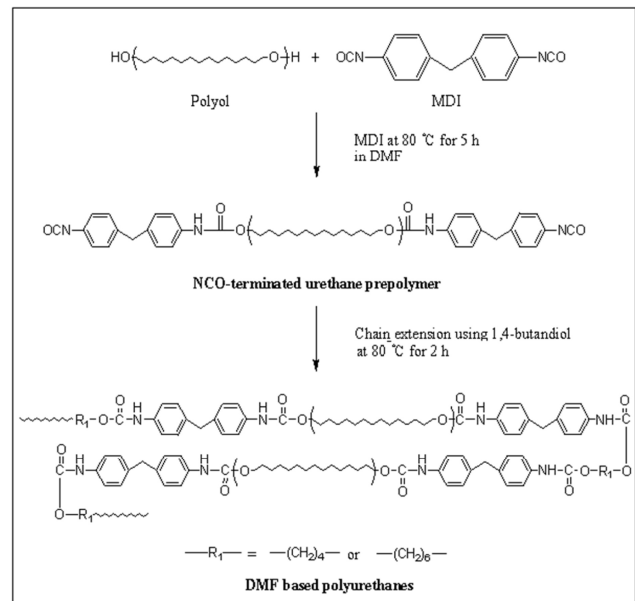
2.2. 폴리우레탄 수지 합성 및 필름 제조

바이오 폴리올을 사용하여 폴리우레탄을 합성하는 과정을 Scheme 1에 나타내었다. 폴리올 및 이소시아네이트를 반응시키고 NCO-terminated 우레탄 프리폴리머 수지를 만든 후 저분자량 디올을 사용하여 쇠연장시키는 방법으로 폴리우레탄 수지를 합성하였다[25]. 질소 분위기하에서 1 L 용량의 합성용 반응기에 폴리올과 용제로서 DMF를 칭량하여 투입하고, 산화 방지제를 고형분의 0.1 wt%를 투입하여 질소를 통과시키면서 $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 1 h 동안 균일하게 혼합하였다. 혼합물이 균일하게 혼합되어 투명해지면 온도를 낮추고 촉매인 DBTDL을 고형분 대비 0.03 wt%를 투입한 다음 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 이소시아네이트인 메틸렌디페닐디이소시아네이트(MDI)를 5 h 동안 5회 나누어 투입하면서 점도가 상승할 경우 계산된 양의 DMF를 투입하여 폴리우레탄 프리폴리머를 합성하였다. 폴리우레탄 프리폴리머에 쇠연장제로서 1,4-부탄디올을 투입하여 2 h 동안 반응시켜 최종 쇠연장된 폴리우레탄 수지를 합성하였다. 이 때의 고형분의 함량은 30 wt%로 하였다. 폴리우레탄의 시료명과 조성비를 Table 2에 나타내었다.

합성된 폴리우레탄의 기계적 물성 측정을 위해서 건식 코팅 방법으로 필름을 제조 하였다. Release paper (RP film)에 합성된 수지를 각각 도포하여 코팅한 후, 용매를 모두 휘발시키기 위하여 드라이 오븐에서 $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 12 h 건조시켜 기계적 물성 분석을 위한 필름을 제조하였다. 습식 공법에 의한 셀의 형상을 분석하기 위하여 부직포 기재에 폴리우레탄 수지를 0.3 cm 두께로 코팅한 후 물 속에 침적시켜 응고(coagulation)시켰다. 응고 조건은 $25 \text{ }^\circ\text{C}$, DMF 10% 농도로 하여 8 min 간 응고시킨 다음 잔여 DMF가 빠질 수 있도록 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 수조에서 1 h 세척하였다. 최종적으로 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 건조기에서 3 h 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. FTIR spectra는 attenuated total reflectance (ATR, ZnSe crystal)



Scheme 1. Preparation process of DMF-based polyurethanes

기구를 사용하여 파수(wave number) $4000 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ 범위에서 32 scan, resolution 16으로 측정하였다.

점도는 Brookfield 점도계(Brookfield viscometer RV, USA)의 스피들 LV-3를 사용하고 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 3 rpm 조건으로 측정하였다.

열적 특성 분석을 위하여 시차주사 열량계(differential scanning calorimeter, Mod el Q-25, TA Instruments, USA)를 사용하였으며, 시료를 $10.0 \pm 1.5 \text{ mg}$ 을 알루미늄 팬에 넣고 $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 급냉시킨 후, $-90 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 로 질소 분위기하에서 승온시키면서 열량 변화를 측정하였다.

열중량분석기(thermogravimetric analysis, Model Q-500, TA Instruments, USA)를 이용하여 온도에 따른 무게 감소를 측정하였다. 이때 시료는 질소 분위기하에서 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 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 1 Hz, 인장 클램프 모드로, -90 에서 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지 $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ 의 승온 속도로 측정하였다.

인장강도 및 신장률은 만능재료시험기(universal testing machine, UTM, M-130, Instron, USA)을 사용하였으며 ASTM D 412: 2016 규격에 준하여 측정하였다. 또한 100 mm min^{-1} 의 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(SEM, Hitachi TM-1000, Japan)으로 분석하였다.

제조된 폴리우레탄 필름의 광학 투명도를 확인하기 위하여 자외선 가시광선 흡광도기(ultraviolet-visible spectrometer, UV-vis.: SHIMADZU UV-1601, Japan)를 사용하였다.

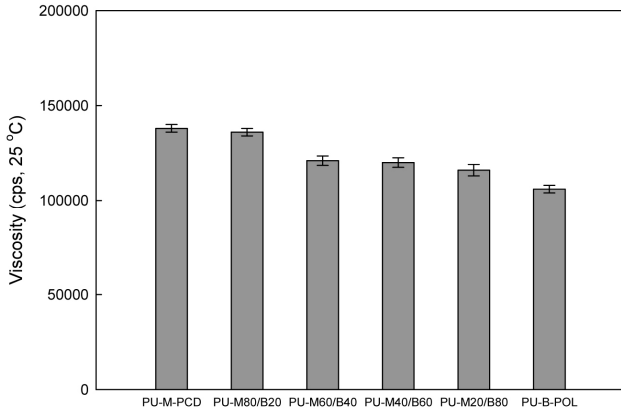


Figure 1. Viscosity of DMF-based polyurethanes.

습식 공정으로 재조한 습식 폴리우레탄 필름의 바이오 탄소 함량(bio content)을 ASTM D 6866-16 규격(standard test methods for determining the biobased content of solid, liquid, and, gaseous sample using radiocarbon analysis)에 준하여 흑연화 후 가속질량분석기(Biotextile analysis system part 3, MICADAS.14, IONPLUS, Switzerland)로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 점도

본 연구에서 합성된 폴리우레탄 수지의 점도를 Figure 1에 나타내었다. 카보네이트 기반 폴리올(M-PCD)를 이용하여 합성한 폴리우레탄 수지의 점도가 가장 높았으며, 공중합계 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 반복 단위 크기의 차이에 기인되는 것으로 생각된다. 바이오 폴리올의 메틸기로 구성된 반복 구조가 선형의 형태이고, 폴리카보네이트 폴리올의 경우 가지 구조를 형성하는 MPD (3-methyl-1,5-pentandiol)를 함유하고 있으므로 우레탄 결합 후 좀 더 벌키(bulky)한 구조를 형성하는 것으로 판단이 된다. 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 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. 폴리올로서 폴리카보네이트 폴리올

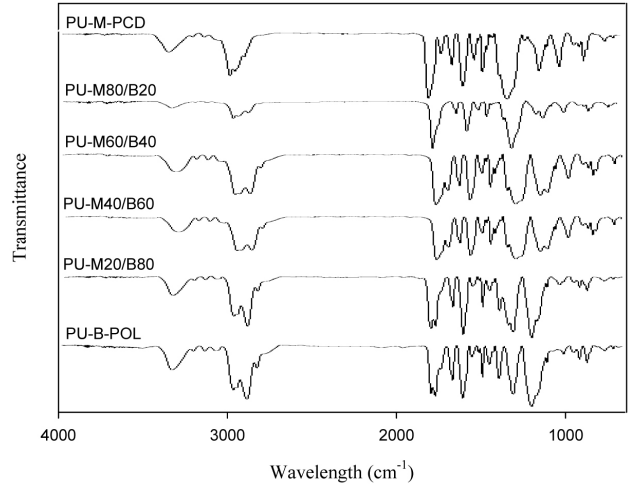


Figure 2. FT-IR spectra of DMF-based polyurethanes.

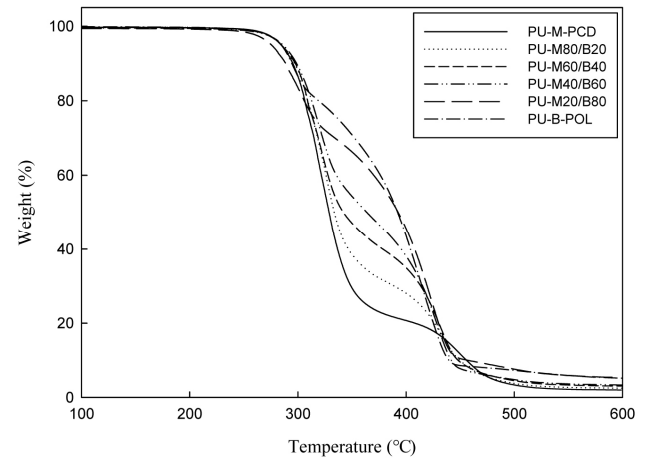


Figure 3. TGA curve of PU films.

을 이용하여 합성된 폴리우레탄의 경우 1250 cm^{-1} 부근에서 카보네이트 그룹의(-O-COO-C) 특성 흡수 피크가 나타남을 알 수 있었다. 또한 에터계 폴리올인 바이오 폴리올의 함량이 높아질수록 합성된 폴리우레탄 수지는 $2937\sim 2700\text{ cm}^{-1}$ 부근에서 3개의 피크로 나타나는 $-\text{CH}_2$ 의 신축 진동에 의한 피크가 나타남을 확인할 수 있었다. 또한 1100 cm^{-1} 부근에서 $-\text{CH}_2\text{-O-CH}_2$ 의 특성 피크가 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 폴리카보네이트 폴리올과 바이오 폴리올의 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 3에 폴리우레탄 필름의 열 안정성을 알아보기 위하여 TGA curves를 나타내었다. 폴리올의 종류 및 공중합 비율에 따른 초기분해온도(initial decomposition temperature)가

Table 3. Thermal and mechanical properties of PU films

Sample designation	DSC result	DMA result	Mechanical properties	
	T _{gs} (°C)	T _{gs} (°C)	Tensile strength (kg _f cm ⁻²)	Elongation at break (%)
PU-M-PCD	-9	-8	445	398
PU-M80/B20	-13	-11	429	431
PU-M60/B40	-14	-13	348	447
PU-M40/B60	-18	-16	321	543
PU-M20/B80	-53	-48	276	547
PU-B-POL	-55	-52	334	662

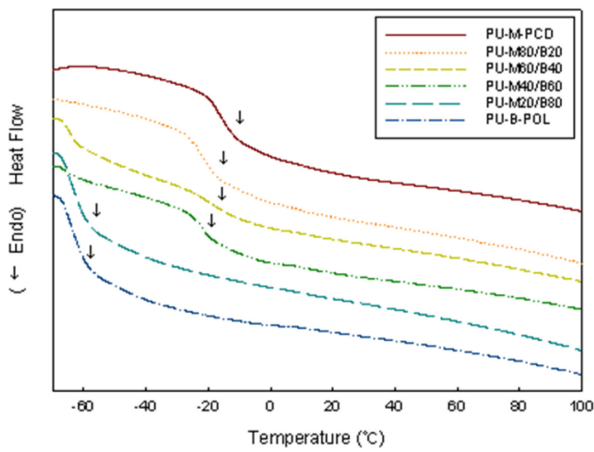


Figure 4. DSC thermograms of PU films.

크게 차이가 없음을 확인하였다. 그러나 폴리카보네이트 디올의 함량이 높은 경우 두 번째 열분해 온도가 낮은 것을 확인할 수 있는데, 이는 폴리올 구조내 카보네이트 구조는 온도가 상승함에 따라서 열 안정성이 조금 낮게 나타나는 경향을 보였으며, 이는 Cho 등이 보고한 카보네이트 타입의 폴리올을 이용한 폴리우레탄의 TGA를 측정한 연구 내용과 일치하였다[26].

Figure 4, 5에 폴리우레탄 필름의 DSC 및 DMA curves를 나타내었다. DSC 및 DMA curves의 Tan δ로부터 구한 습식 폴리우레탄 필름의 유리 전이온도(glass transition temperature: Tg)를 Table 3에 나타내었다. 폴리카보네이트 디올을 이용하여 합성된 습식 폴리우레탄 수지의 소프트 세그먼트에 의한 Tg (Tgs)가 가장 높게 나타났으며, 바이오 폴리올의 함량이 증가할수록 Tg가 낮아짐을 알 수 있었다. 이러한 Tg의 차이는 소프트 세그먼트를 구성하는 폴리올의 반복 단위 크기와 극성의 차이에서 기인된다고 생각된다. 즉 폴리카보네이트 디올이 에터 계열의 폴리올인 바이오 폴리올보다 극성이 크기 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.

고분자 물질의 점탄성 거동에 많은 영향을 미치는 구조 요인 중 하나로 고분자 사슬의 엉킴을 생각할 수 있고, 일반적

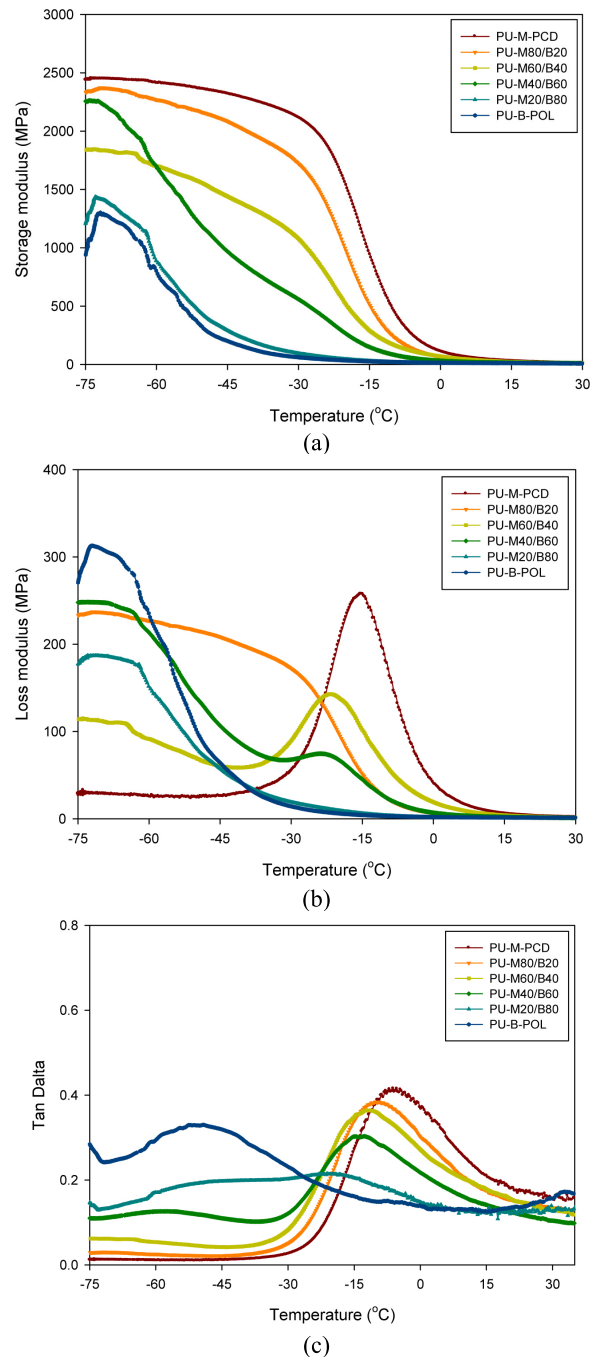


Figure 5. Storage modulus (a), Loss modulus (b), and Tan delta (c) of PU films.

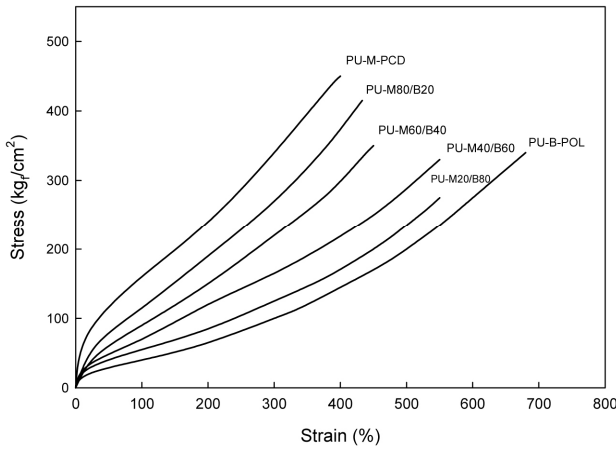


Figure 6. Stress-strain curves of PU films.

으로 분자량이 커짐에 따라 사슬 하나가 형성할 수 있는 영킹의 개수는 증가하고 유연성이 떨어지며 부피가 큰 측쇄구조를 가진 고분자 사슬 또한 입체 장애 때문에 유연성이 떨어지게 된다[27,28]. 합성된 폴리우레탄 필름의 DMA 분석에 의한 결과인 저장탄성률(storage modulus)을 Figure 5(a), 손실탄성률(loss modulus)을 Figure 5(b), 및 Tan δ을 Figure 5(c)에 각각 나타내었다. 폴리올 종류에 따른 폴리우레탄 필름의 저장 탄성률은 바이오 폴리올을 사용한 것이 저장 탄성률의 전이 영역이 폴리카보네이트 폴리올을 사용한 것에 비해 보다 저온 영역에 위치함을 확인할 수 있다. 손실 탄성률은 저장 탄성률이 감소하는 온도에서 최대 증가치를 보였으며, 이는 온도가 증가함에 따른 합성된 폴리우레탄 필름이 탄성이 감소하고 유연성(점성)이 증가함을 의미한다. 그리고 Tan δ의 피크가 동적점탄성에서 주전이 온도이며 국부적인 사슬분자운동(chain segment movement)이 일어난다[29]. 폴리올 종류 및 공중합 비율에 따른 습식 폴리우레탄 필름의 Tan δ는 바이오 폴리올의 함량이 높을수록 낮은 온도 영역에 피크가 위치하였으며, DSC 분석결과와도 경향성이 일치함을 확인할 수 있었다.

3.4. 기계적 물성

Figure 6에는 합성된 폴리우레탄 필름의 스트레스-스트레인(stress-strain) 곡선을 나타내었으며, 인장강도 및 신장률은 Table 3에 나타내었다.

대체적으로 폴리카보네이트 디올 기반의 폴리우레탄의 경우가 바이오 폴리올 기반 폴리우레탄보다 인장강도 값이 보다 높게 나타남을 알 수 있었다. 바이오 폴리올의 함량이 증가할수록 인장강도 값이 낮아짐을 알 수 있었으며, 파단신도는 높아지는 경향을 나타내었다. 이는 열적·동력학적 분석 결과에서 알 수 있듯이 바이오 폴리올의 Tg가 낮은 온도 영역에 위치하고 있으므로, 바이오 폴리올의 함량이 높은 폴리우레탄 수지가 상온에서 좀 더 유연한 특성이 나타내는 것으로 생각된다.

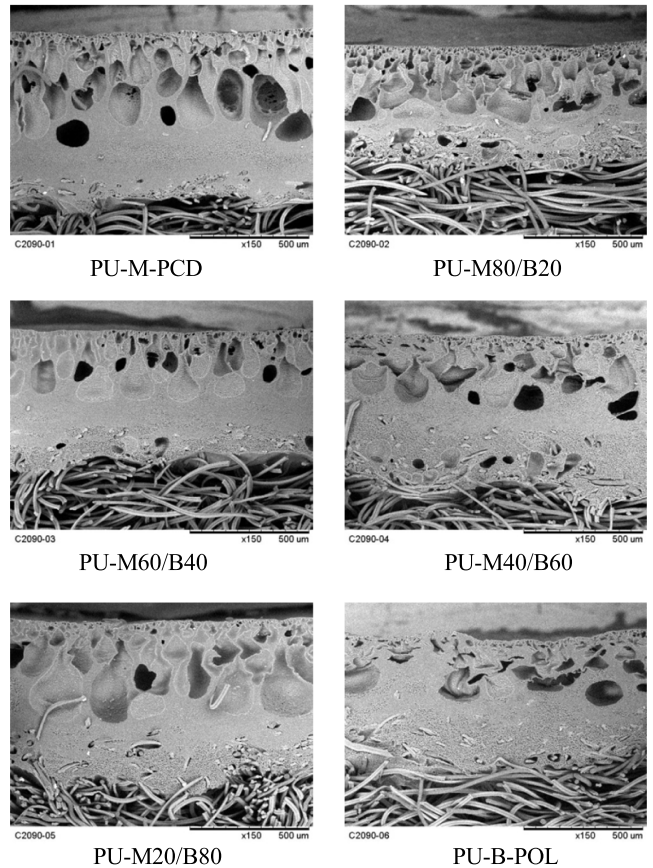


Figure 7. SEM micrographs of wet-type artificial leather based on nonwoven fabrics coated with DMF-based polyurethanes.

3.5. 단면구조 분석

Figure 7에는 부직포 기재에 합성된 폴리우레탄 수지를 코팅하고 습식 공법을 이용하여 제조된 인조피혁의 단면도를 나타내었다. 일반적으로 인조피혁을 제조할 때에는 부직포에 유기 용매에 용해시킨 폴리우레탄 수지를 함침(dipping) 또는 코팅(coating)시켜 제조하는데, 주로 사용되는 유기 용제는 dimethyl foramide (DMF)로 습식 공법에 의해 제조된다[30,31]. 인조피혁 제조를 위한 코팅방법으로는 나이프 코팅, 오버롤 코팅, 그라비아 코팅이 주로 사용된다. 이때 폴리우레탄 수지의 적정 점도는 약 5,000 ~ 40,000 cPs (25 °C)가 적당하다[32].

일반적인 인조피혁의 습식 코팅 층의 경우 단위 부피 당 셀의 개수가 많고, 크기가 작으며 균일한 분포를 갖는 것이 바람직하다. 이는 인조피혁을 부드럽게 하고 천연가죽과 같은 촉감을 부여할 수 있기 때문이다. 본 연구에서는 폴리카보네이트 폴리올과 바이오 폴리올을 이용한 폴리우레탄 수지를 합성하고 셀 특성을 비교하였다. 폴리카보네이트 폴리올을 단일 폴리올로 사용한 폴리우레탄 수지의 단위 체적당 셀의 크기가 작으며 개수가 많음을 알 수 있었고 바이오 폴리올의 함량이 증가할수록 비교적 불균일한 셀이 발생됨을 알 수 있었다. 본 연구의 결과로서 합성된 DMF 기반 폴리우레탄 수지를 이용한 인조피혁의 경우 기공 크기 분포는 약 10 ~ 120 μm의 셀이 균일하게 분포함을 알 수 있었고, 바이오 폴리올

Table 4. The weight ratio of bio polyol to total weight and bio carbon contents by ASTM D 6866-16 test method PU films

Sample designation	Composition (weight, g)				Total weight (g)	Bio carbon content (%) calculated from feed bio polyol and total weight	Bio carbon contents by ASTM D 6866-16 test method (%)
	MDI	M-PCD	B-polyol	1,4-butane diol			
PU-M-PCD	50.05	100	0	13.5	163.55	0	2
PU-M80/B20	50.05	80	20	13.5	163.55	12.2	15
PU-M60/B40	50.05	60	40	13.5	163.55	24.4	28
PU-M40/B60	50.05	40	60	13.5	163.55	36.6	38
PU-M20/B80	50.05	20	80	13.5	163.55	48.9	49
PU-B-POL	50.05	100	100	13.5	163.55	61.1	61

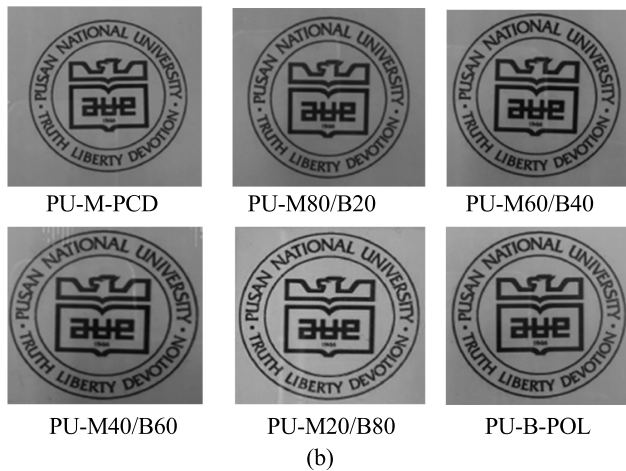
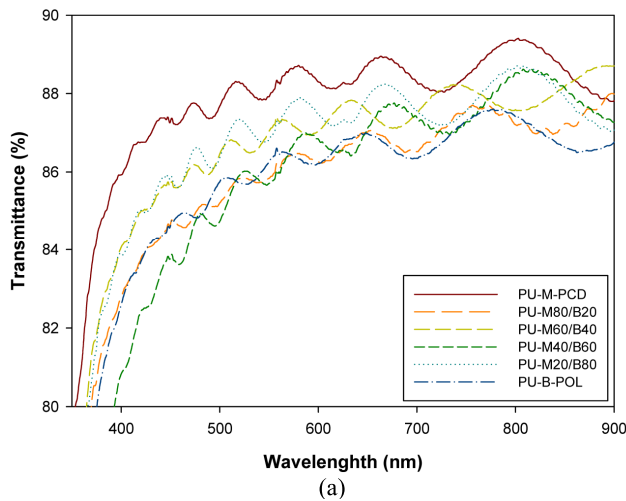


Figure 8. Transmittance curves (a) and transparency (b) of PU films.

의 공중합 비율에 따라서 단위 체적당 셀의 크기가 작고, 개수를 조절할 수 있음을 알 수 있었으며, 인조피혁으로 적용 시 바이오 탄소를 함유한 친환경 제품으로 응용이 가능할 것으로 판단이 된다.

3.6. 광학 투명도

합성된 폴리우레탄 필름의 가시광선 투광도를 Figure 8(a)

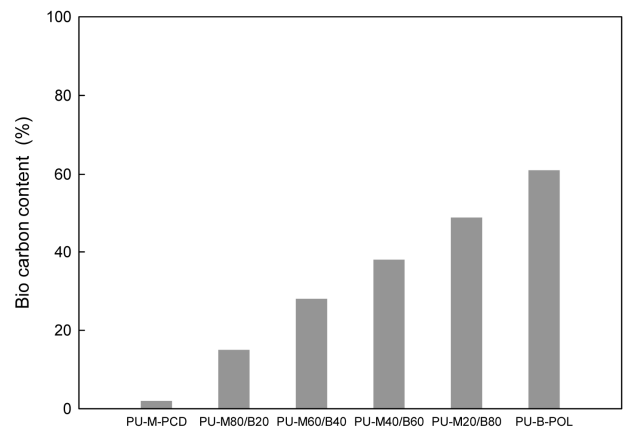


Figure 9. Bio carbon contents by ASTM D 6866-16 test method of PU films.

에 나타내었으며, 투명도를 시각적으로 확인하기 위하여 필름이 씌워진 글씨의 선명도를 Figure 8(b)에 나타내었다. 투광도는 모든 시료가 80% 이상을 나타내었으며, 투광도 및 투명도는 카보네이트 폴리올을 사용한 경우가 약간 높았으며, 이는 측쇄 구조를 지닌 3-methyl-1,5-pentandiol (MPD)의 영향으로 합성된 폴리우레탄 수지의 쇠(chain)의 규칙도가 떨어져서 보다 무정형(amorphous)이 되기 때문으로 생각된다.

3.7. 바이오 탄소 함량

Figure 9에는 합성된 폴리우레탄 수지의 ASTM D 6866-16 시험법에 의한 바이오 탄소 함량을 나타내었다. 바이오 폴리올의 공중합 비율에 따라서 바이오 탄소 함량이 증가함을 알 수 있고, 폴리올로서 바이오 폴리올을 단독으로 사용한 경우 바이오 탄소 함량이 61% 측정이 되었다. Table 4에 본 연구에서 합성된 폴리우레탄 수지의 총 중량 대비 바이오 폴리올의 함량 비율과 ASTM D 6866-16 시험방법에 따른 바이오 탄소 함량을 나타내었다. Table 4에서 알 수 있는 바와 같이 본 연구에서 합성한 폴리우레탄 수지의 총 중량 대비 바이오 폴리올의 함량 비율과 ASTM D 6866-16 시험방법에 따른 바이오 탄소 함량을 사용된 바이오 폴리올의 중량에 따른 바이오 탄소 함량이 거의 일치함을 확인할 수 있었다. 본 연구의 결과로서 바이오 폴리올로 사용한 PO3G (polytrimethylene ether

glycol based on 1, 3-propanediol)이 100% 바이오 매스로 제조된 바이오 폴리올임을 확인할 수 있었으며, 또한 기존 석유계 원료를 기반으로 제조되는 폴리우레탄 수지의 대안으로 산업적으로 응용이 가능함을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 바이오 폴리올로서 옥수수당으로부터 발효에 의해 생산되는 1, 3-propanediol을 이용하여 제조된 polytrimethylene ether glycol과 1,6-hexanediol과 3-methyl-1,5-pentandiol을 기반으로 하는 polycarbonate diol을 사용하여 인조피혁용 폴리우레탄 수지를 합성하였다. 합성된 폴리우레탄 수지를 이용하여 특성 및 습식 응고에 의한 셀의 특성을 연구하였다. 공중합계 폴리올로서 바이오 폴리올의 함량이 증가할수록 폴리우레탄 수지의 인장강도는 감소하고 신장률이 증가하는 경향을 나타내었다.

열적 특성 분석 결과 바이오 폴리올의 함량이 증가할수록 Tg가 낮아짐을 DSC curves와 DMA의 Tan δ로부터 확인할 수 있었다. 인조피혁 제조에 사용되는 습식 응고 방법에 의한 셀 특성을 비교한 결과 폴리카보네이트 디올을 단일 폴리올로 사용한 폴리우레탄 수지의 단위 체적 당 셀의 크기가 작으며 개수가 많음을 알 수 있었고, 바이오 폴리올의 함량이 증가할수록 비교적 불균일한 셀이 발생됨을 알 수 있었다. 바이오 폴리올 사용에 따른 바이오 탄소 함량을 분석한 결과, 바이오 폴리올의 함량이 높아질수록 바이오 탄소 함량이 증가함을 확인할 수 있었다.

감사

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

References

1. Raquez, J.-M., Nabar, Y., Narayan, R., and Dubois, P., "New Developments in Biodegradable Starch-based Nanocomposites," *Int. Polym. Process*, **22**, 463-470 (2007).
2. Saxena, R., Adhikari, D., and Goyal, H., "Biomass-based Energy Fuel through Biochemical Routes: A Review," *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **13**, 167-178 (2009).
3. Biermann, U., Bornscheuer, U., Meier, M. A., Metzger, J. O., and Angew, H. J., "Oils and Fats as Renewable Raw Materials in Chemistry," *Int. Ed.*, **50**, 3854 (2011).
4. Van, A., chiou, K., and Ishida, H., "Use of Renewable Resource Vanillin for the Preparation of Benzoxazine Resin and Reactive Monomeric Surfactant Containing Oxazine Ring," *Polymer*, **55**, 1443-1442 (2014).
5. Crocher, M., and Crofcheck, C., "Biomass Conversion to Liquid Fuels and Chemicals," *Energeia*, **17**, 1-3 (2006).
6. Espinosa, L. M., and Meier, M. A., "The Perfect Renewable Resource for Polymer Science," *Polym. J.*, **47**, 837-852 (2011).
7. Zakzeski, J., Bruijninx, P. C., Jongerius, A. L., and Weckhuysen, B. M., "The Catalytic Valorization of Lignin for the Production of Renewable Chemicals," *Chem. Rev.*, **110**, 3552-3599 (2010).
8. No, S. Y., "Inedible Vegetable Oils and Their Derivatives for Alternative Diesel Fuels in CI Engines: a Review," *Renewable and Sustainable Energy Rev.*, **15**, 131-149 (2011).
9. Pillai, C. K., Pillai, S., and Sharma, C. P., "Chitin and Chitosan Polymers: Chemistry, Solubility and Fiber Formation," *Monomers Polym.*, **34**, 641-678 (2009).
10. Ryu, Y. S., Oh, K. W., and Kim, S. H., "Synthesis and Characterization of a Furan-based Self-healing Polymer," *Macromol. Res.*, **24**, 874-880 (2016).
11. Cherubini, F., "The Biorefinery Concept: Using Biomass Instead of Oil for Producing Energy and Chemicals," *Energy covers & Manage.*, **51**, 1412-1421 (2010).
12. Naik, S. N., Goud, V. V., Rout, P. K., and Dalai, A. K., "Production of First and Second Generation Biofuels: A Comprehensive Review," *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **14**, 578-597 (2010).
13. Sims, R. E., Mabee, W., Saddler, J. N., and Taylor, M., "An Overview of Second Generation Biofuel Technologies," *Bioresour. Technol.*, **101**, 1570-1580 (2010).
14. Clark, J. H., and Chem. J., "Green Chemistry for the Second Generation Biorefinery—sustainable Chemical Manufacturing based on Biomass," *Technol. Biotechnol.*, **82**, 603-609 (2007).
15. Da Silva, E. B., Zabkova, M., Araújo, J., Cateto, C., Barreiro, M., Belgacem, M., and Rodrigues, A., "An Integrated Process to Produce Vanillin and Lignin-based Polyurethanes from Kraft Lignin," *Chem. Eng. Res. Des.*, **87**, 1276-1292 (2009).
16. Yao, Y., Yoshioka M., and Shiraishi, N., "Water-absorbing Polyurethane Foams from Liquefied Starch," *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 1939-1949 (1996).
17. Yan, Y., Pang, H., Yang, X., Zhang R., and Liao, B., "Preparation and Characterization of Water-blown Polyurethane Foams from Liquefied Cornstalk Polyol," *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 1099-1111 (2008).
18. Petrović, Z. S., Wan, X., Bilić, O., Zlatanić, A., Hong, J., and Degruson, D., "Polyols and Polyurethanes from Crude Algal Oil," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **90**, 1073-1078 (2013).
19. Posten, C., and Schaub, G., "Microalgae and Terrestrial Biomass as Source for Fuels - A Process View," *J. Biotechnol.*, **142**, 64-69 (2009).
20. Fenton, O., "Agricultural Nutrient Surpluses as Potential Input Sources to Grow Third Generation Biomass (microalgae): A Review," *Algal Res.*, **1**, 49-56 (2012).
21. Yoon, J. J., Kim, Y. J., Kim, S. H., Kim, H. J., Ryu, J. Y., choi, G. S., and Shin, M. K., "Production of Polysaccharides and Corresponding Sugars from Red Seaweed," *Adv. Mat.*

- Res.*, **93**, 463-466 (2010).
22. Pfister, D. P., Xia, Y., and Larock, R. C., "Recent Advances in Vegetable Oil-Based Polyurethanes," *ChemSusChem.*, **4**, 703-717 (2011).
 23. Głowińska, E., and Datta, J., "A Mathematical Model of Rheological Behavior of Novel Bio-based Isocyanate-terminated Polyurethane Prepolymers," *Ind. Crops Prod.*, **60**, 123-129 (2014).
 24. Shen, L., Haufe, J., and Patel, M. K., "Product Overview and Market Projection of Emerging Bio-based Plastics," *Report for EPNOE and European Bioplastics*, 243 (2009).
 25. Dieterich, D., Webele, W., and Witt, H., "Polyurethane Ionomers a New Class of Block Polymers," *Journal of the Gesellschaft Deutscher Chemiker*, **9**, 40-50 (1970).
 26. Cho, C. H., Seo, H. D., Min, B. H., Cho, K., Noh, S. T., Choi, H. G., Cho, Y. H., and Kim, J. H., "Synthesis and Properties of Aqueous Polyurethane Dispersion Based on Mixed Polyols: Poly (hexamethylene carbonate) glycol/Poly (oxytetramethylene) glycol," *J. of Korea Ind. Eng. Chem.*, **13**, 825-831 (2002).
 27. Billmeyer, Fred W., "Textbook of Polymer Science," Wiley, New York, 244-255 (2003).
 28. Huang, M., Yang, B. Y., and Yong, Q. F., "Polyurethane Shape Memory Polymer," CRC Press, Boca Raton, 34-36 (2003).
 29. Fried, Joel R., "Polymer Science and Technology," Prentice Hall PTR, New Jersey, 180-182 (2003).
 30. Kesslmeier J., and Staudt, M., "Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology," *J. Atmospheric Chem.*, **33**, 23-88 (1999).
 31. Wang, S., Ang, H. M., and Tade, M. O., "Volatile Organic Compounds in Indoor Environment and Photocatalytic Oxidation: State of the Art," *Environment International*, **33**, 694-705 (2007).
 32. Oertel, G., "Polyurethane Handbook," Carl Hanser Verlag, Munich, 555-564 (1993).