

비변색타입의 무용제형 상온 액상수지

문진복[†] · 목동엽^{*} · 김규현^{**}

경남정보대학 신발패션산업과
617-701 부산시 사상구 주례2동 167
*(주)자이로 기술연구소
604-040 부산광역시 사하구 장림동 1146
**동서대학교 에너지/생명공학부 신소재공학과
617-716 부산시 사상구 주례2동 산 69-1
(2009년 5월 6일 접수, 2009년 9월 1일 채택)

Non-Solvent Liquid Resin of Non-Discoloration Type at Room Temperature

Jin-Bok Moon[†], Dong-Yeop Mok^{*} and Gu-Hyun Kim^{**}

Department of Shoe Fashion Industry, KyungNam College University of Information & Technology
167 Jurye2-dong, Sasang-gu, Busan 617-701, Korea

*Gyro Lab. Ltd., 1146 Jangrim-dong, Saha-gu, Busan 604-040, Korea

**Advanced Materials Engineering, Dongseo University, San 69-1 Jurye2-dong, Sasang-gu, Busan 617-716, Korea
(Received 6 May 2009; accepted 1 September 2009)

요 약

연질 PVC 대체를 위한 비변색 타입의 무용제형 상온 액상수지를 폴리올을 경화제로 사용하는 폴리우레탄수지 구조제어 설계를 통한 프리폴리머 합성방법을 응용하여 제조할 수 있었다. Macro-glycol, 분자량 및 반응조건의 영향 등을 고찰하여 최적의 작업성과 물성을 가지는 무용제형 상온액상수지를 제조하였으며, 우수한 기계적인 특성과 함께 유색작업을 위한 안료의 분산성 등에서도 우수하였고, Tg가 -40°C 의 값을 나타내었다. 또한 자외선 노출이나 질소산화물에 의한 황변특성도 개선할 수 있었다.

Abstract – A study has been made on the preparation of liquid resin of non-solvent and non-discoloration type for replacement of the soft PVC at room temperature. A new synthetic process was developed by structure-control design of polyurethane synthesis using pre-polymer and polyols as curing agent. The optimum recipe was made according to macro-glycols, molecular weight and reaction conditions, and the final products indicated that the mechanical properties such as tensile strength, tear strength and flexibility was very excellent than PVC products. Also, viscosity, hardness and color operations of the final products can be controlled by this system. And yellowing property by UV and NOx gas was improved from the various additive experiment.

Key words: Non-Solvent, Liquid Resin, Discoloration, PVC Replacement, Room Temperature

1. 서 론

우리 주위에서 많이 사용되는 고분자재료 중의 하나인 PVC는 가격이 저렴하면서도 내약품성, 내후성, 난연성, 전기절연성 등 물리화학적 특성이 우수하기 때문에 일상생활에서 많이 사용되고 있으나 폐기물 처리가 까다롭고 환경 부담이 큰 물질로 알려져 있다. 이는 PVC가 제품 제조, 재활용 및 소각 폐기 등의 단계들에서 열분해에 의한 공해물질인 다이옥신을 다량 발생시킬 수 있으며, 또한 연성 PVC의 제조에 필수적으로 사용되는 가소제들이 내분비장

해 물질로 작용하기도 한다고 알려져 있기 때문이다. 그러므로 전 세계 각국 정부들은 PVC의 단계적인 폐기를 위한 정책과 규제안을 마련하고 있으며, 새로운 폐기물 관리법령에는 모든 제품에 PVC 사용을 금지하는 내용이 포함되어 있는 등 PVC 규제는 강화되어 가고 있는 추세에 있다[1].

따라서 PVC 대체물질의 개발을 위해 많은 연구를 하고 있으며, 또한 가소제가 첨가되지 않고도 물리적, 화학적 성질이 우수한 연성 PVC 대체소재의 개발은 신발, 의류는 물론 더 나아가 다양한 생활용품, 그리고 특히 엔젤 산업 용품의 소재에 큰 변화를 가져오게 될 것이다[2,3].

현재 PVC 대체물질의 개발 및 이용단계는 압출 혹은 사출 성형 가능한 고상 PVC 대체소재로 EVA(copolymer of ethylene and vinyl

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: jbmoon@kit.ac.kr

[‡]이 논문은 부산대학교 박상욱 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

acetate), TPO(thermoplastic olefin), 혹은 TPU(thermoplastic polyurethane) 등이 일부 이용되고 있으나, flow molding이 가능한 같은 무용제 형태의 액상 PVC 대체소재로는 현재 나이키와 같은 빅브랜드의 경우 실리콘 소재를 적용하고 있으나, 이는 접착이나 기계적 물성의 한계와 높은 가격 및 설비비 등에서 많은 어려움을 내포하고 있다[4].

따라서 본 연구에서는 실리콘 소재보다 가격이 저렴하고 작업성이 우수하면서, 연질 PVC보다 물리화학적 물성이 우수한, 무용제 형태의 액상 PVC 대체소재의 제조와 변색방지에 대해 연구하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 시약

본 연구에서 사용한 폴리올과 이소시아네이트는 한국폴리올 제품으로 각각 PTMG(polytetramethylene glycol)(분자량: 450, 850, 1,000, 1,500, 3,000)과 PPG(polypropylene glycol)(분자량: 850, 1,000, 1,500, 2,000, 3,000, 4,000) 그리고 M-MDI(Modified Methylenediisocyanate)이다. 그리고 사슬연장제로 1,4-Butane diol(일본 Junsei사)을 사용하였다. 그리고 UV 흡수제 및 산화방지제, 안정제 등은 송원산업 제품으로 TPP(triphenyl phosphite), UV-1(N-(p-ethoxy carbonylphenyl)-N'-ethyl-N'-phenylformamidine), L-55(2-(2'-hydroxy-5'-methylphenyl)-benzotriazole), DHOP(poly(dipropylene glycol) phenyl phosphite), THOP(tetra-phenyldipropylene glycol phosphite), HN-130(1,6-hexanediol-bis(N,N-dimethylsebacazide)) 그리고 I-245(triethyleneglycol-bis-(3-tertbutyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)propionate) 등을 혼용하여 사용하였다.

2-2. 주재(P Sol, PU pre-polymer) 합성단계

온도계, 질소 주입구, 교반기 및 응축기가 부착된 4구 회분식 반응기에 정제된 3당량의 MDI를 넣고 80~85 °C로 가열한 후 1당량의 폴리올(polyol)을 30분에 걸쳐 dropping한 후 폴리올의 OH기가 IR 스펙트럼 상에서 완전히 없어질 때까지 5~6시간 반응시켜 양 말단에 NCO 기를 가지는 프리폴리머인 주재(P Sol)를 합성하였다[5].

2-3. 경화제(C Sol, Curing agent) 제조단계

위의 2-2와 같은 반응기에 일정량의 폴리올, 사슬연장제, 촉매, 첨가제 등을 투입한 후 온도를 70~80 °C로 승온하고 교반기를 90 rpm으로 약 3~4시간 동안 반응시켜 주재, P Sol에 대한 경화제 C Sol을 제조하였다.

주재와 경화제에 대한 제조공정을 Fig. 1에 나타내었다.

2-4. 경화제의 사용량 및 시편 제작

당량비 r(NCO/OH) 값에 따라 계산된 양의 경화제를 혼합사용하며, 경화제의 양은 다음 식에 의해 계산한다.

$$x = SNEc/4200Rc$$

단, 여기서 x=경화제의 양

S=프리폴리머 양(g)

N=프리폴리머의 측정된 이소시아네이트 함량(%)

Rc=경화제 당량

액상의 주재 및 경화제를 용기에 혼합한 후 80 °C로 미리 가열된 시편제작용 금형에 붓고, 금형 내부까지 혼합액이 잘 스며들도록 한 후 80 °C에서 30분간 경화하였다. 경화 후 이형태의 경화물을 130 °C의 오븐에서 1시간 동안 후경화하여 시트형태의 시편을 제작하였다.

2-5. 시험기기

제작한 시편의 기계적 특성을 시험하기 위하여 만능시험기(UTM, Zwick사 M-1435)를 사용하였으며, 비중 측정은 자동비중측정기(Ueshima사 DMA-3), 굴곡시험은 데마티아(Demattia)를 사용하였고, 상온에서의 액상유지에 의한 가공성을 조사하기 위하여 각 배합에 대해 주재 및 경화제에 대한 점도를 측정하였으며, 측정은 Brookfield 점도계(LVTDV-II, 30 °C, 30 rpm, no. 6)를 사용하였다.

2-6. 변색시험

제조된 경화물에 대해 자외선(UV) 및 질소산화물(NOx)에 의한 변색시험을 행하였다. 자외선 시험은 제조된 시편(두께 1~2 mm, 10 cm×2 cm)을 자외선시험기(sun lamp tester, SH-R 623, 300 W, 28 m)에서 70 °C에서 24시간 동안 UV에 노출시켜 변색을 촉진시킨 후, 자외선 및 열에 의한 변색 정도를 색차계(Minolta CM-3500d)를 사용하여 측정하였으며, 변색의 정도인 E는 다음 식으로 계산하였다.

$$\Delta E = \sqrt{\Delta a^2 + \Delta b^2 + \Delta c^2}, \text{ 단, } \Delta a = a_1 - a_2 \text{ (단위는 NBS)}$$

질소 산화물에 의한 황변시험은 위와 동일한 시편을 제작하여 밀폐용기 내에 시험용액 A, B(액: 인산 6.71 g/중류수 375 g, B: 아질산나트륨 10 g/중류수 1,000 g)를 A/B=397.9/25의 비율로 혼합한 용액을 투입하여 6시간 동안 변색을 촉진시켰으며, 변색의 정도를 색차계를 사용하여 측정하였다[6].

3. 결과 및 고찰

3-1. 무용제형 상온 액상수지의 설계 및 제조

폴리우레탄수지를 포함한 고분자수지 제조 시 제품의 점도조절 및 중합속도 조절을 위해 통상 유기용제를 사용한다. 즉 미리 반응물들을 용제에 녹여 합성하거나 합성 후 용제의 첨가에 의해 점도를 조절하며, 반응 후 용제를 제거하여 고형분의 고분자수지를 제조한다. 용제를 포함한 고분자수지 조성물은 최종제품 제조 시 용제의 회발에 의한 인체 및 환경에 영향을 미치며, 순수 고체의 고분자수지는 flow molding에 의한 제품 제조가 어렵다. 또한 기존의 고분자수지는 무용제 형태의 상온 액상수지 제조가 곤란하다[7]. 따라서 상온 액상상태의 무용제형 고분자수지를 제조하기 위하여 새로운 방식의 폴리우레탄수지 구조제어 설계를 통하여 연질 PVC 대체용인 무용제형 상온 액상수지를 제조하고자 하였다.

통상의 이소시아네이트나 폴리올에 의한 폴리우레탄 합성반응으로는 상온 액상상태의 무용제형의 수지의 제조가 어렵다[8]. 따라서 앞의 Fig. 1과 같이 주재를 상온액상수지가 가능하도록 무용제형의 프리폴리머(P Sol) 형태로 제조하고, 반응시스템 및 물성을 조절할 수 있도록 경화제(C Sol)를 제조하는 시스템을 검토하였다.

원료의 종류, 함량변화 및 당량조절 등의 여러 예비실험을 통하

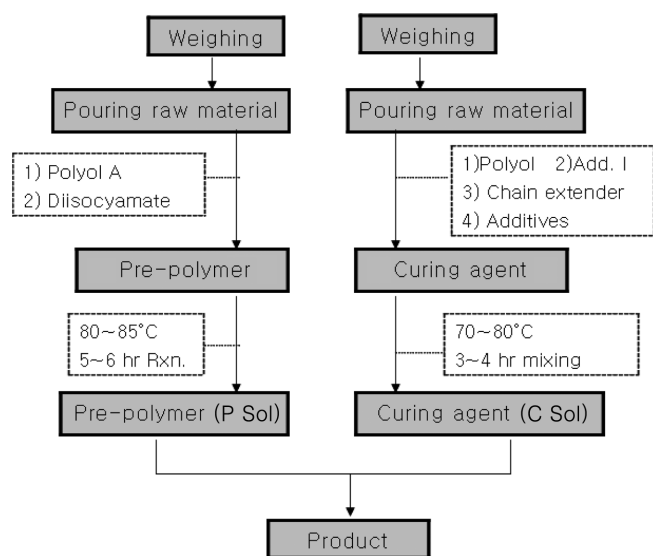


Fig. 1. Manufacturing process of the pre-polymer and curing agent.

여 상온 액상수지 제조가 가능한 배합을 기본으로 하여 폴리올의 분자량에 대한 변량실험을 행하여 Table 1에 나타내었고, 분자량 변화에 대해 당량에 맞는 M-MDI의 양을 조절하여 주제를 합성하고 경화제를 조절하였다. 합성된 원료를 사용하여 제조한 경화물의 기계적인 특성을 측정하여 Table 2와 Fig. 2와 3에 나타내었다.

Fig. 2에서 알 수 있는 바와 같이 폴리올인 PTMG의 분자량이 증가할수록 주제의 점도와 경화물의 경도가 감소하였다. 이는 폴리올 분자량이 증가함에 따라 분자내의 soft block의 함량이 증가하므로 주제의 점도가 감소하며, 폴리올의 분자량 변화는 경화물의 연성(softness)에 영향을 미치는 인자로 경도와 직접적으로 관계됨을 알 수 있다[9]. 또한 Fig. 3에서는 폴리올의 분자량이 증가할수록 인장강도와 인열강도는 증가하다가 감소하는 최적점이 존재하였으며, 분자량 1,000의 PTMG를 사용하였을 때 인장 및 인열강도가 가장 우수하였다.

Table 1과 2에서 E-6의 경우 즉, 경화제를 폴리우레탄의 원료인

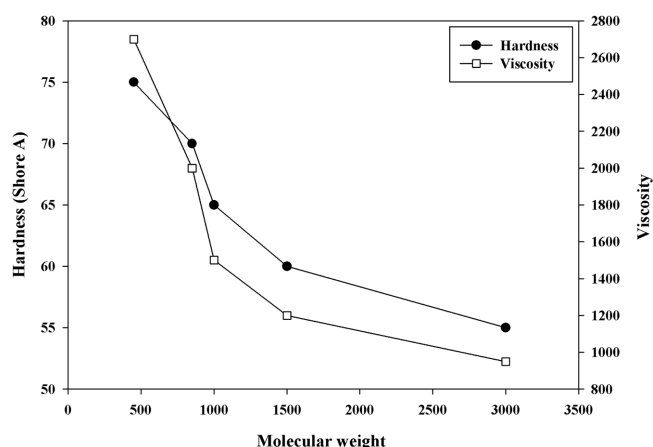


Fig. 2. Hardness and viscosity on the PTMG molecular weight.

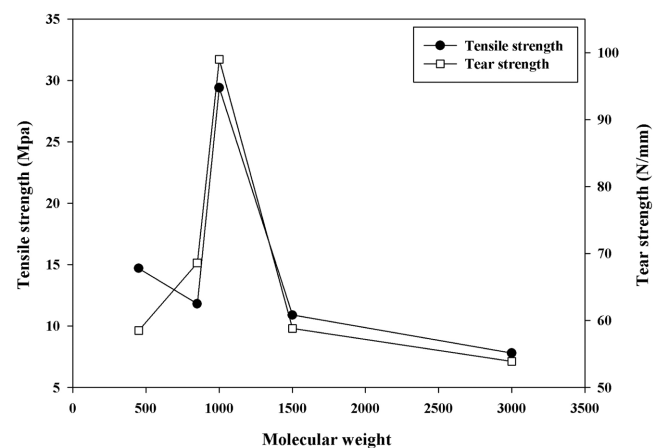


Fig. 3. Tensile and tear strength on the PTMG molecular weight.

PPG 폴리올로 적용할 경우 E-3과 E-6의 비교에서 알 수 있는 바와 같이 매우 우수한 물리적인 성질을 나타내었고, 경화물의 경도 감소와 굴곡시험에서도 우수한 결과를 얻을 수 있었다. 제조된 경화물 중에서 분자량이 1,000인 PTMG에 의해 제조된 경화물의 경

Table 1. Effect on polyol molecular weight in the preparation of non-solvent liquid resin

No.	Pre-polymer(P Sol.)		Curing agent(C Sol.)		C Sol./P Sol. (%)
	PTMG M.W (g)	M-MDI(g)	Butanediol(g)	PPG(g) (Mw:1500)	
E-1	450(94.8)	105	19.0	-	9.5
E-2	850(126)	74.1	13.4	-	6.7
E-3	1000(133)	66.7	12.0	-	6.0
E-4	1500(150)	50.0	9.01	-	4.5
E-5	3000(172)	28.6	5.15	-	2.6
E-6	1000(133)	66.7	6.01	100	53.0

Table 2. Physical properties of products on polyol molecular weight variation

No.	P Sol. Viscosity(cP, 25 °C)	Hardness(shore A)	Tensile strength(Mpa)	Tear strength(N/mm)	Flexometer test
E-1	2700	75	14.7	58.5	6000 cycle - Break
E-2	2000	70	11.8	68.6	"
E-3	1500	65	29.4	99.0	"
E-4	1200	60	10.9	58.8	"
E-5	950	55	7.8	53.9	"
E-6	1500	60	34.3	157.8	100,000 cycle-No damage

*C Sol. viscosity, 450 cP

도가 65로서 적당한 연성을 가지며 인장강도, 인열강도 및 굴곡시험 등이 매우 우수하였으며, 기존의 연성 PVC 물질보다도 우수한 물성을 나타내었다.

3-2. 최적배합 설계

통상의 폴리우레탄 합성반응으로는 상온 액상상태의 무용제형 수지의 제조에 한계가 있다. 따라서 앞의 Table 1과 2의 E-6과 같이 폴리올을 경화제로 사용하는 시스템을 적용함으로써 원하는 무용제형의 상온액상수지를 제조할 수 있었다. 즉, 경화제로서 평균 분자량이 1,500인 PPG와 1,3 부탄디올을 사용하여 주제와 50/50 혼합물을 사용한 E-6에 의해서 제조된 경화물은 E-3에 의해서 제조된 경화물에 비해 경도와 인장강도는 비슷하나, 인열강도는 1.5 배 정도 증가하였고 굴곡시험은 6,000회 절단에서 100,000회에서 변형이 없는 우수한 결과를 나타내었다. 경화제의 배합을 달리 할 경우 점도는 떨어지지만 경화물의 경도는 크게 증가하지 않는 결과를 나타내었으며, 올리고머 형태의 PPG를 경화제로 사용할 경우 반응속도에서는 다소 감소하나 기계적 물성은 전체적으로 크게 향상되었다.

그리고 주제의 점도가 다소 높으므로 이를 조절하기 위하여 양호한 기계적 특성을 보인 E-3에서 평균분자량이 1,000인 PTMG와 평균분자량이 1,000인 PPG의 양을 조절하면서 주제를 합성하고 이를 이용하여 경화물을 제조하였다. 즉, 평균 분자량 1,000인 PTMG를 기본으로 하고 평균 분자량 850~4,000인 PPG의 당량비 50/50 혼합물을 사용하여 PPG의 분자량 변화에 대한 실험조건을 Table 3에 나타내었으며, 경화물에 대한 물성을 Table 4와 Fig. 4, 5에 나타내었다.

Table 3과 4에서 알 수 있는 바와 같이 PTMG만을 사용한 E-3의 경우보다 주제로서 PPG를 혼합 사용한 경우에 경화물의 기계적 물성은 약간 떨어지지만 주제의 점도가 낮아져 제품의 가공성 및 작업성이 용이하다는 것을 알 수 있었다. 특히, 평균분자량이 850인 PPG를 혼합 사용한 E-7에 의해서 제조된 경화물은 가장 높은 인장강도와 인열강도를 나타내었으나, E-8의 경우 즉, 평균분자량이 1,000인 PPG를 주제로서 혼합 사용된 경우에도 비교적 양호한

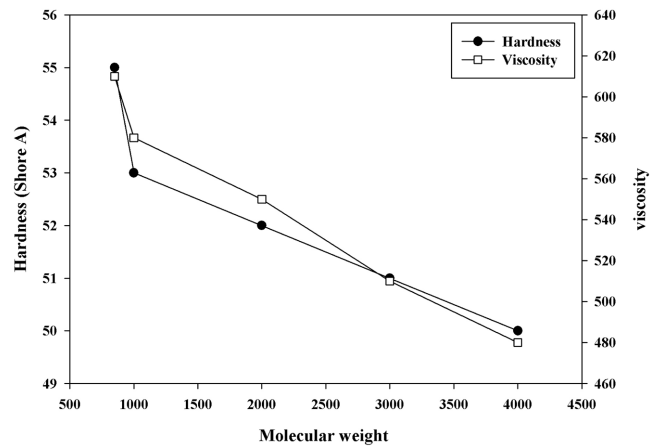


Fig. 4. Hardness and viscosity on the mixed PPG polyol molecular weight.

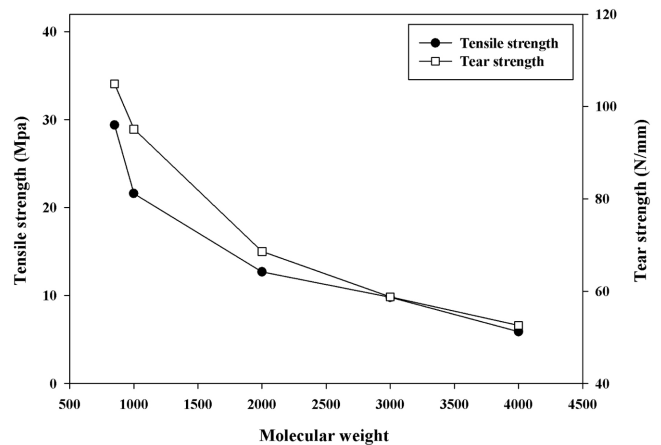


Fig. 5. Tensile and tear strength on the mixed PPG polyol molecular weight.

인장강도 및 인열강도를 나타내었다. 한편, E-7~E-11을 비교했을 때, PPG의 분자량이 증가할수록 주제에 대한 점도는 감소함을 알 수 있으며, E-8의 경우는 적당한 인장강도 및 인열강도를 나타내

Table 3. Effect on mixed polyol molecular weight in preparation of non-solvent liquid resin

No.	Pre-polymer(P Sol.)			Curing agent(C Sol.)		C Sol./P Sol. (%)
	PTMG M.W(g)	PPG M.W(g)	M-MDI(g)	Butanediol (g)	PPG M.W(g)	
E-7	1000(80.0)	850(40.0)	80.0	14.4	-	7.2
E-8	1000(66.7)	1000(66.7)	66.7	12.0	-	6.0
E-9	1000(50.0)	2000(133)	50.0	9.01	-	4.5
E-10	1000(40.0)	3000(120)	40.0	7.21	-	3.6
E-11	1000(33.3)	4000(133)	33.3	6.01	-	3.0
E-12	1000(50.0)	1000(133)	50.0	4.51	1500(150)	77.3

Table 4. Physical properties of products on the mixed polyol molecular weight variation

No.	Viscosity(cP, 25 °C)		Viscosity (shore A)	Tensile strength (Mpa)	Tear strength (N/mm)
	P Sol.	C Sol.			
E-7	610	450	55	29.4	104.9
E-8	580	450	53	21.6	95.1
E-9	550	450	52	12.7	68.6
E-10	510	450	51	9.8	58.8
E-11	480	450	50	5.9	52.9
E-12	590	520	46	33.3	110.7

었고 상온에서도 작업이 용이한 액상을 유지할 수 있을 정도의 최적의 점도를 나타내었다.

또한 앞의 E-6의 경우처럼 E-12에는 분자량 1,000인 PPG를 PTMG와 혼합 사용하여 경화물을 제조하였으며, E-9와 E-12를 비교했을 때 경화제로서 PPG를 사용한 E-12는 사용하지 않은 E-9에 비하여 경화물의 인장강도 및 인열강도는 증가하였다. 주제의 점도는 낮아졌고 경화제의 점도는 다소 높아졌으나 상온에서 액상을 유지함과 동시에 혼합물의 점도는 낮아 양호한 흐름성을 나타내었으며 금형상의 미세조각 내의 침투성 또한 우수한 결과를 나타내었다. 주제로서 PTMG를 단독 사용할 때보다 PPG와 함께 사용할 경우에 주제의 점도가 낮게 유지하였으며 약간의 기계적 물성감소도 경화제로서 PPG의 사용에 의해 보완됨을 알 수 있었다.

E-12의 경우에 상온 액상은 물론 10 °C 부근의 저온에서도 액상을 유지할 수 있으므로 상온에서 작업을 하는 연성 PVC 대체수지를 이용한 제품제조 공정에 적용 시 발생하는 기포제거 문제 그리고 미세조각 내에 액이 침투할 수 있는 흐름성 등 우수한 가공성을 나타내었으며 기계적 특성 또한 우수하였다. 그리고 굴곡시험 역시 100,000회에서 이상이 없었다.

3-3. Macro-glycol 종류의 영향

연성 PVC 대체수지를 검토하기 위하여 앞의 PPG 및 PTMG 변화실험을 토대로 macro-glycol 종류 변화에 대한 여러 실험을 통하여 가능성을 보인 대표적인 실험결과를 아래 Table 5와 6에 나타내었다. E-13과 14는 평균분자량이 850, 2,000인 PPG, E-15는 평균분자량이 1,500인 폴리(부티렌-co-에틸렌) 아디페이트(PBEA), E-16은 폴리에스테르폴리올의 대체수지인 폴리에틸렌아디페이트(PEA), E-17은 통상적으로 CAPA 폴리올로 불리우는 폴리카보네이트디올(PCD)을 사용한 배합표를 Table 5에, 그리고 수지경화물에 대한 물리적인 특성을 측정하여 Table 6과 Fig. 6에 나타내었다. 실험에 사용된 폴리올들은 최종 경화물 제조 시 투명상태의 형상을 나타내며, 유색작업을 위하여 적당량의 안료를 혼합할 경우에도 분산성이나 작업성 등에서 전혀 문제가 없는 폴리올들을 사용하였다[10].

Table 5와 6에서 알 수 있는 바와 같이 E-13 및 E-14 즉, 실험에 가능성을 보인 여러 폴리올 종류의 변화실험에서 PPG 폴리올을 사용할 경우에 우수한 물성과 함께 굴곡시험 역시 가장 우수하

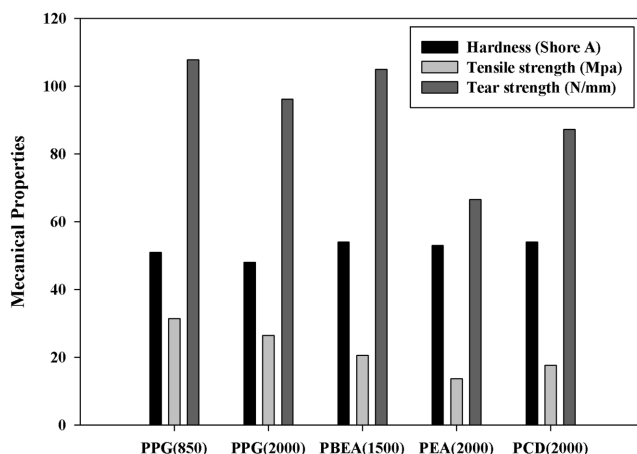


Fig. 6. Mechanical properties of products on the macro-glycol variation.

였다. 즉, 다른 수지 조성물보다 PPG를 사용한 경우에 가장 높은 굴곡시험 특성을 나타내었다. E-15, 16, 17의 경우에는 굴곡시험이 '6,000회 정도의 절단' 값을 가지므로 경화물 제조 시에 부서지는 단점이 있었으나, 본 연구에서는 PPG를 사용한 경우 softness가 향상되어 굴곡시험에서 우수한 결과를 얻을 수 있었다. 또한 제조된 시편의 DSC(Differential scanning calorimetry) 실험을 통해서 2차 유리전이온도(Tg)가 -40 °C 정도의 값을 나타냄을 알 수 있었다.

3-4. 황변 특성

MDI의 경우 화학적으로 매우 불안정하여 반응 전에 착색이 용이하고 자체 중합체를 형성하므로 이를 방지하기 위하여 페놀계 및 인계 산화방지제, UV 흡수제, amine계 광안정제 등을 조합하여 사용하기도 한다[11]. 그리고 방향족의 핵에 인접한 이소시아네이트기를 가진 폴리우레탄 제품은 대기중에 폭로, 방치하면 물리적 노화는 별로 없으나 표면층에서 자외선에 의한 benzene ring의 키노이드화에 의하여 황변이 발생한다. 이러한 황변현상을 줄이기 위하여 대부분 반응종료 후에 여러 황변 억제제 첨가제를 병행하여 사용한다[12,13]. 즉, 방향족계 이소시아네이트를 사용할 경우 황변현상의 발생을 억제하는 것은 매우 어렵다[14].

Table 5. Effect on the macro-glycol variation

No.	P Sol.		C Sol.		C Sol./P Sol. (%)
	Polyol		M-MDI(g)	Butanediol(g)	
	Polyol M.W(g)				
E-13	PPG	850(126)	74.1	13.4	6.7
E-14	PPG	2000(160)	40	7.21	3.6
E-15	PBEA	1500(150)	50	9.01	4.5
E-16	PEA	2000(160)	40	7.21	3.6
E-17	PCD	2000(160)	40	7.21	3.6

Table 6. Physical properties of products on the macro-glycol variation

No.	Hardness(shore A)	Tensile strength(Mpa)	Tear strength(N/mm)	Flexometer test
E-13	51	31.4	107.8	20,000 cycle - Break
E-14	48	26.5	96.1	20,000 cycle - Break
E-15	54	20.6	104.9	6,000 cycle - Break
E-16	53	13.7	66.6	6,000 cycle - Break
E-17	54	17.6	87.2	6,000 cycle - Break

Table 7. Color difference(E) of UV test on the additives

P Sol.	TPP	THOP	DHOP	L-55	UV-1
C Sol.					
TPP	7.4	7.9	8.6	7.9	8.3
THOP	6.5	8.4	7.5	8.4	7.9
DHOP	6.7	7.3	8.1	8.2	8.1
L-55	5.8	5.9	6.2	6.7	6.8
UV-1	1.8	3.6	3.2	3.3	7.0

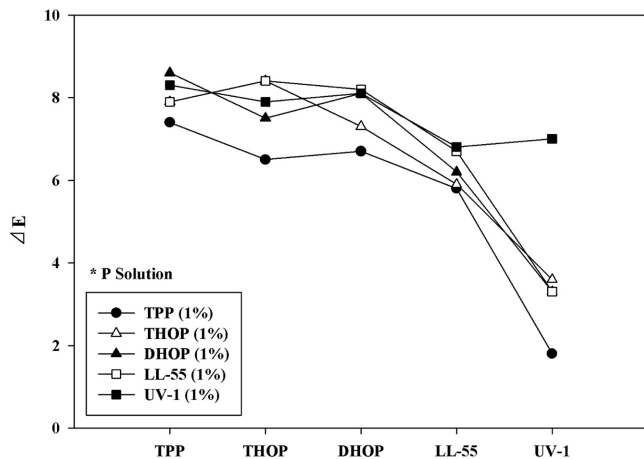


Fig. 7. Effect on the UV additives of resin in UV test.

따라서 무용제형 상온 액상수지가 가능한 경화물의 황변특성을 개선하기 위하여 앞에서 제조한 P액 및 C액 각각에 첨가제를 투입하여 경화물을 제조하였고, 제조한 경화물에 대해 UV 및 질소 산화물에 의한 황변특성을 연구하였다. 먼저 UV 시험을 Table 7과 같이, 앞의 Table 3의 E-12의 P액 및 C액 각각에 대해 TPP, THOP, DHOP, UV-1, L-55 각각 1%씩 첨가하여 제작한 경화물의 변색시험을 통해 변색의 정도를 Table 7과 Fig. 7에 나타내었다.

Table 7에서 알 수 있는 바와 같이 경화제로 사용되는 C액에 UV-1을 사용할 경우 대부분 황변방지 효과가 뛰어난 것으로 나타났다. 이는 UV-1이 선 첨가 개념으로 반응 중 변색을 방지할 뿐만 아니라 내열성 향상으로 인한 자외선 내의 日光熱에 의한 변색을 방지함으로 인해 자외선 시험에서도 우수한 결과가 나타났다고 사료된다. 그러나 UV-1이 P액에 사용되었을 경우는 변색이 일어나는 것으로 나타났다.

자외선 노출 시 가장 우수한 경우(P액-TPP, C액-UV-1)를 NOx gas에 노출시켰을 경우 심하게 변색되는 현상이 나타났으며, 질소 산화물에 대한 황변특성을 고찰하기 위하여 Table 8과 같이 산화방지제의 혼용실험을 행하였으며 그 결과를 Table 8 및 Fig. 8에 나타내었다.

Table 8과 Fig. 8에서 알 수 있는 바와같이 자외선(UV) 시험에서 안정한 경우를 대표로 하여 다양한 산화방지제 첨가에 의한 질

Table 8. Color difference(E) of NOx test on the mixed additives

P Sol, TPP (0.4%)	L-55	I-245	DHOP	THOP	UV-1	HN-130
	4.6	3.7	4.2	4.3	6.2	3.9
C Sol, UV-1 (0.4%)	L-55	I-245	DHOP	THOP	TPP	HN-130
	4.2	3.9	5.1	5.3	3.7	4.1

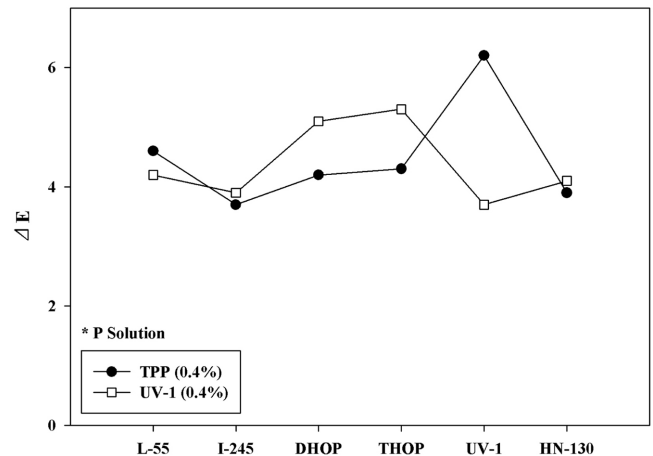


Fig. 8. Effect on the mixed additives of resin in NOx test.

소산화물 실험에서는 변색이 크게 개선되지는 않음을 알 수 있다. 그러나 위의 산화방지제의 혼용 및 변량실험을 통하여 C액과 P액에 HN-130, I-245, DHOP 등을 0.1~0.2% 혼합 사용했을 때 NOx gas에 노출 시에도 변색에 영향이 없는 우수한 결과를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

PVC 물질은 물리적인 성질이나 가격적인 측면에서 장점이 많아 여러 산업분야에서 다양하게 적용되어 왔으나 인체나 환경에 미치는 악영향으로 인해 규제를 강화하고 있으며, 연질 PVC의 경우에는 마땅한 대체소재가 없는 실정이다. 따라서 연질 PVC를 대체하기 위하여 무용제 타입의 액상수지와 이의 제조공정을 개발하기 위하여 상기와 같은 실험을 행하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 폴리우레탄수지 구조제어 설계를 통하여 무용제형 상온 액상수지를 제조할 수 있었다. 즉 프리폴리머 합성방법을 응용한 프리폴리머 용액을 합성하고 폴리올을 경화제로 사용하는 시스템을 적용함으로써 최적의 2액형 무용제형 상온액상수지 제조방법을 개발하였다.

(2) Macro-glycol 종류의 영향, 분자량의 영향 및 반응조건의 영향 등을 고찰하여 최적의 작업성과 물성을 가지는 무용제형 상온 액상수지를 제조하였으며, 최종 경화물은 굴곡시험을 포함한 기계적인 물성에서도 기존의 PVC 제품보다 매우 우수한 특성을 나타내었다.

(3) 새로운 폴리우레탄 구조제어를 통하여 원하는 최종 제품에 적합한 점도 및 경도를 조절할 수 있는 시스템을 얻을 수 있었고, 유색작업을 위한 안료의 분산성 등에서도 우수하였고, Tg가 -40 °C 정도의 값을 나타내었다.

(4) 자외선 노출이나 질소산화물에 의한 황변특성도 여러 가지 첨가제 혼용실험을 통하여 개선할 수 있음을 확인하였다.

참고문헌

1. Kotra, Manufacturing strategy of environment-friendly products in the european enterprise, KOTRA Report(2005).

2. Kim, S.H., Recent tendency of environmental restriction about the european products, KOTRA Report(2007).
3. Dieter stoye, Paints, coatings and solvents, VCH Publishers Inc., New york, 302-313(1993).
4. Shin, J. S., A study on competitiveness improvement of the domestic PVC petrochemistry product, Hanyang university a master's thesis(2006).
5. Gunter Oertel, Polyurethane Handbook 2nd Edition, Canl Hanser Verlag, 25-32(1994).
6. Usmani, A. M. and Donley, M., "Aircraft-coating Weathering Studies by Analytical Methods," *J. Applied Polymer Science*, **86**(2), 294-313(2002).
7. De, S. K. and Bhowmick, A. K., Thermoplastic Elastomers from rubber-plastic blends, Ellis horwoos limited, 28-36(1990).
8. Consulting division, The recent report of market and environmental restriction of polyurethane system, Cischem.com co. Ltd., 21-50(2006).
9. Hepburn, C., Polyurethane elastomers 2nd Edition, Elsevier Science Pulbishers LTD, 52-72(1992).
10. Seo, S. H., Suh, C. S. and Park, J. H., "The Properties of Different Polyols for Paint to Polyisocyanate," *J. Kor. Ind. Eng. Chem.*, **19**(4), 388-396(2008).
11. Jung, J. W., Kim, Y. C. and Park, N. G., "A Study on the Stabilization of Monomeric MDI and Purification of Crude MDF," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **7**(3), 588-596(1996).
12. Mok, D. Y., "A Making Method of the Aromatic Polyurethane Composition for Preventing Its Yellowing," Patent No. 100587316 (2006).
13. Lee, J. M., Subramani, S., Lee, Y. S. and Kim, J. H., "Thermal Decomposition Behavior of Blocked Diisocyanates Derived from Mixture of Blocking Agents," *Macromol. Res.*, **13**(5), 427-434 (2005).
14. Shieh, Y. T., Chen, H. T., Liu, K. H. and Twu, Y. K., "Thermal Degradation of MDI-based Segmented Polyurethanes," *J. Poly. Sci. Part A: Poly. Chem.*, **37**(22), 4126-4134(1999).