

Castor Oil과 TDI로 합성한 폴리우레탄 방수코팅이 전분-글리세롤 필름의 습도반응특성에 미치는 영향

양영준, 신형철, 김대현, 나성기, 박종신
서울대학교 천연섬유학과

The Effects of Water-Proof Polyurethane Coating based on Castor oil and TDI on the Starch-Glycerol Film Under Humidity

Young-Jun Yang, Hyung-Chul Shin, Dae-Hyun Kim, Seoung-Ki Na and Jong Shin Park
Division of Biological Resources and Materials Engineering, Seoul National University,
Suwon, Korea

1. 서 론

전분을 이용한 환경친화성 고분자 플라스틱 재료에는 전분충진형, blend형 등이 있으나, 대체로 전분은 보조재료로 사용된다. 이에 반해 extruder를 이용한 전분발포체나 TPS (Thermoplastic starch) 등은 전분을 주재료로 사용하여 플라스틱 재료를 만드는 것이지만, TPS 필름의 Tg가 실온보다 높아 glassy 상태의 brittle한 성질로 인해 물성이 낮으며, 수분 친화적인 성질로 인해 플라스틱 재료로서의 사용이 제한되는 단점이 있다[1,2]. 한편, 전분 혹은 재생셀룰로오스(RC) 등의 친수성 필름에의 방수성 부여를 위한 분해성 코팅에 대한 연구가 진행되었으며, 생분해성이 입증된 PHB, PCL, cellulose acetate 등의 고분자들이 사용되었지만, 자체적으로 보유한 친수성으로 인해 방수코팅 성능이 다소 떨어진다는[3]. 이에 반해, RC 필름에 Polyurethane과 PMMA-PS 공중합체의 semi-IPN 고분자를 코팅할 경우에는, 계면에서 PU/PMMA-PS와 RC의 상호확산이 발생하며, RC가 polyol로 작용하여 PU-prepolymer가 가교제와 결합하고 남은 과량의 -NCO와 공유결합으로 이루어지는 가교를 형성하게 되어 결합력을 가지게 되어, 적절한 방수성을 가지면서도 strength, water resistivity, vapor permeability, size stability, optical transmittance가 향상된 것으로 보고되었다. 이와 같은 원리를 이용하여, 이 실험에서는 효소에 의한 가수분해가 가능하고, 기관에의 접착성이 좋은 폴리우레탄 prepolymer를 diisocyanate와 castor oil로부터 제조하고, 이를 전분-글리세롤 필름에 방수코팅하여 코팅된 필름의 특성에 대해 살펴보았다.

2. 재료 및 실험방법

2.1. 시료 및 시약

전분은 옥수수전분(㈜삼양사)을 사용하였으며, Castor oil(Yakuri pure chemicals co.

ltd.), Tolyene-2,4-Diisocyanate(Wako pure chemical industries. ltd.), dibutyltin Dilaurate(DBTDL) (Lancaster), Glycerol, Ethyl Acetate (Yakuri pure chemicals co. ltd.), $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, NaCl등의 시약을 사용하였다.

2.2. 전분-글리세롤 필름의 제조 및 Polyurethane 코팅

전분 40g과 글리세롤 12g을 증류수 1L에 95℃에서 30분간 호화시킨 후, 40℃로 냉각시켜 PS petri-dish에 부어 45℃의 오븐에서 20시간 건조시켜 casting하였으며, 54%RH의 disiccator에 넣어 40시간 이상 conditioning하였다. 항습조는 포화염용액을 이용하여 조성하였다(ASTM E104-85). 코팅액은 40℃에서 4구 플라스크에 TDI 24g을 넣고 Castor oil 48g을 Addition funnel로 가하면서 교반하여, 90분간 반응 후에 Ethyl Acetate 200ml로 희석시켜 제조하였으며, 코팅 직전에 DBTDL를 촉매로 첨가하였다(0.1wt%). 54%RH에서 conditioning한 전분 필름을 5~7cm로 잘라 두께와 무게를 측정 한 후, 자체 제작한 Dip-coater를 이용하여 1~4회 코팅하였다. 침지와 건조의 간격은 30분으로 하였고, 상온에서(40%RH) 건조하였다. 마지막 코팅 후에는 40분 건조 후 80℃에서 10분간 Postcuring을 실시하였다.

2.3. Water sorption and WVTR (Water Vapor Transmission Rate)

Water sorption isotherm은 54%RH에서 conditioning한 시료의 건조질량을 측정한 후, 34%, 75%, 100%RH의 항습조에 6시간 단위로 질량 변화를 측정하여 얻었으며, WVTR은 ASTM D 1653-93의 Dry Cup Method로 측정하여 다음식에 의해 계산하였다.

$$WVTR = \frac{G}{t \cdot A} = \text{grams}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$$

G : weight change t : time during which G occurred A : test area.

2.4. Tensile properties, SEM

시료(5mm×25mm)에 대한 인장성질은 ASTM D1708에 따라 Minimat을 이용하여 0.5mm/min의 인장속도로 측정하였다. SEM(Scanning electron microscopy, JSM 5410LV, JEOL, Japan)을 이용하여 코팅된 필름의 단면을 관찰하였다.

3. 결 과

3.1. FT-IR Spectroscopy

castor oil과 TDI를 질량비 2:1로 혼합하였으며, 이론적 NCO/OH ratio는 약 2가 된다. 따라서 코팅액 내에는 과량의 미반응 NCO기가 존재하며, 전분-글리세롤 필름 상의 OH기와 반응하여 urethane 결합을 형성하고, 전분필름 내부 및 공기중의 물분자와 반응하여 urea결합을 형성한다. Fig. 1는 전분-글리세롤 필름, PU 필름, PU로 코팅된 전분-글리세롤 필름의 FT-IR spectra를 나타내었다. 전분에서 다당류 내부의 bound water 혹은 glucose carbonyl peak으로 알려져 있는 1642cm^{-1} 의 peak은 폴리우레탄으로 코팅하는 경우에 거의 사라졌는데, 이는 코팅의 NCO기가 전분-글리세롤 분자 내부에 존재하던 bound water 혹은 hemiacetal 형태로 존재하던 glucose carbonyl기와 반응하였음을 보여준다[4].

3.2. 코팅

전분 필름을 PU로 코팅시, 필름의 끌어올림 속도에 따라서 코팅의 두께 및 균일성이 달라졌다. 속도가 너무 빠르면 코팅액의 두께가 두꺼워지는 반면 너무 느리면 코팅이 되지 않는 부분이 발생하였다. 너무 두껍게 코팅되면 코팅필름에서 기포가 발생하여 pinhole을 발생시켰다. Ethyl Acetate로 희석한 폴리우레탄코팅액은 전분-글리세롤 필름에 매우 고르게 접착되며, 코팅과 동시에 필름이 매우 투명해졌다. 또한 1~2회 코팅시에는 코팅의 두께에 거의 변화가 없다가 3회와 4회에서는 코팅 두께가 크게 증가하였다. Fig. 2는 SEM 단면사진으로서 전분-글리세롤 필름과 폴리우레탄 코팅 사이에 defect가 없이 잘 부착된 모습을 볼 수 있다. 이는 코팅액 내 과량의 NCO기가 전분 표면의 OH기와 화학결합을 하기 때문이다. 또한 코팅막의 여러 곳에서 관찰되는 pinhole은 코팅막이 두꺼운 경우에 표면에서 많이 관찰되며, 전분-글리세롤 필름 내의 물분자와 코팅액 내의 NCO기가 반응하여 발생한 CO₂가 갇히면서 발생한 것으로 볼 수 있다.

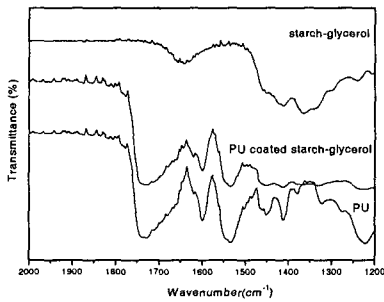


Fig. 1. FT-IR spectrum of Starch-glycerol film, Polyurethane and Polyurethane coated starch-glycerol film.

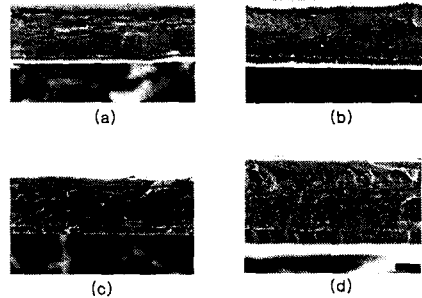


Fig. 2. SEM micrographs of the cross-section of PU coated starch-glycerol ; (a) C1, (b) C2, (c) C3 and (d) C4.

3.3. Water Vapor Transmission Rate(WVTR) and sorption isotherms

폴리우레탄 필름은 전분-글리세롤 필름에 비하여 약 1/10의 WVTR을 보였다. 얇게 코팅된 C2의 경우 WVTR은 1/4로 감소하였고, C4의 경우에는 폴리우레탄 casting 필름과 비슷한 WVTR을 수치를 보였다. 전분과 글리세롤은 친수성이 강하기 때문에 전분-글리세롤 필름은 RH에 따라 민감한 Sorption 거동을 보이게 된다. Fig. 3은 상대습도에 따른 코팅된 필름의 Sorption 거동을 나타내었다. 34%의 수분에서 필름은 Desorption 현상을 일으키지만 코팅한 경우 속도 및 평형수분량이 감소했다. 75% 상대습도에서는 Absorption이 일어나며, 코팅되지 않은 필름의 경우에는 18%의 무게증가를 보였으며, 코팅된 필름은 코팅의 두께가 증가할수록 흡수량이 적었다. C1의 경우에 54%RH의 평형무게에서 24%가 증가하였으나, C2~C4는 각각 15, 12, 8%의 무게 증가를 보여 폴리우레탄 코팅이 전분-글리세롤의 Sorption 을 억제함을 보여주었다.

3.4. Tensile Property

Fig. 4는 34, 54, 75, 100%의 상대습도에서 12시간 후에 측정된 필름의 modulus,

tensile strength, elongation, work of rupture이다. 54%RH에서 전분 필름은 Tough한 거동을 보이며 5% Strain에서 Yield Point를 보인다. 이것은 54%RH에서 전분의 유리전이온도가 상온보다 낮기 때문이다. 낮은 습도(34%RH)에서는 수분의 desorption으로 인하여 전분필름내의 수분이 감소하였고, 따라서 54%RH에서보다 더 Rigid한 성질로 변화되었다. 반대로 높은 습도(75, 100%)에서는 Soft한 성질로 변화되었다. 이러한 물성의 변화는 코팅이 두께가 두꺼울수록 습도의 영향을 덜 받았다. 코팅의 두께가 두꺼워짐에 따라서 Tensile Strength와 modulus의 수분에 대한 변화량이 상대적으로 감소하였다. 코팅되지 않은 전분-글리세롤 필름의 경우에 34%와 75%에서의 modulus의 차이가 956MPa인데 비하여, C1, C2, C3, C4는 각각 730, 722, 755, 557MPa로 줄어들었다. Tensile Strength는 코팅되지 않은 전분-글리세롤 필름의 경우 34%와 75%의 상대습도에서 약 5배의 차이를 보였으나, C3, C4에서 각각 3배, 2배로 감소하였다.

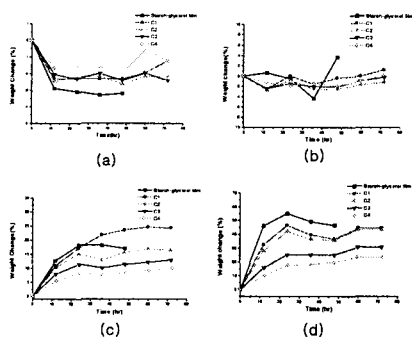


Fig. 3. Weight change of polyurethane coated starch-glycerol film under specified relative humidity : (a) 34% (b) 54% (c) 75% (d) 100%

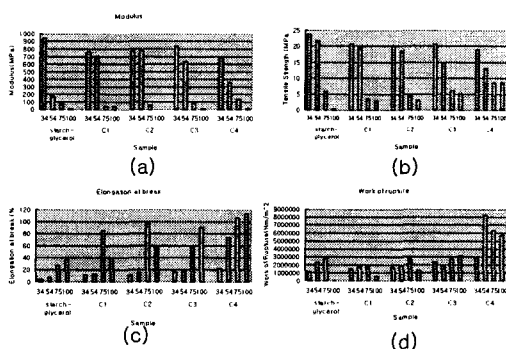


Fig. 4. Mechanical Properties of Starch-glycerol film and Polyurethane-coated starch-glycerol film under various humidity : (a) Modulus (b) Tensile Strength (c) elongation at break (d) Work of rupture.

4. 결론

Castor-oil과 TDI로 합성한 폴리우레탄 prepolymer를 Dip coater로 전분-글리세롤 필름에 적용시 매우 투명한 필름이 얻어졌으며, 침지와 건조를 반복하여 5~23m의 두께로 코팅의 양을 조절할 수 있었다. 코팅된 전분-글리세롤 필름은 water resistance 및 물성이 향상되었다.

5. 참고문헌

- [1] C. G. Biliaderis, A. Lazaridou, and I. Arvanitoyannis, *Carbohydrate Polymers*, **40**, 29-47 (1999)
- [2] N. L. Lacourse, and P. A. Altieri, *U. S. Patent*, **4,863,655** (1989)
- [3] R. L. Shogren, *J. Environent. Polym. Deg.* **5**, 91-95 (1997)
- [4] P. Gong, L. Zhang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1313-1319 (1998)