

## 무기흡착제가 적용된 친환경 수성 코팅제의 특성 연구

신종섭 · 이정희 · 곽은미 · 윤종국<sup>†</sup> · 김현범\*

한국신발피혁연구소, \*진광산업

(2012년 3월 8일 접수, 2012년 5월 22일 수정, 2012년 5월 23일 채택)

### Characteristics of Environment-friendly Waterborne Coating Agent Applied to Inorganic Adsorbent

Jong-Sub Shin, Jung-Hee Lee, Eun-mi Kwak, Jong-Kuk Yun<sup>†</sup>, and Hyun-bum Kim\*

New Functional Components Research Team, Korea Institute of Footwear & Leather Technology,  
786-50 Danggam-dong, Busanjin-gu, Busan 614-100, Korea

\*Jin Kwang Corporation, (86B-3L) 1722-3 Songjung-dong, Kangseo-gu, Busan 618-820, Korea

(Received March 8, 2012; Revised May 22, 2012; Accepted May 23, 2012)

**초록:** 친환경 수성 코팅제의 물성 강화 및 VOCs의 저감 특성을 연구하기 위해서 poly(tetramethylene glycol) 2000, polycarbonate diol 2000, isophorone diisocyanate, dimethylolpropionic acid, 그리고 titanium dioxide를 사용하여 유/무기 하이브리드 수분산 폴리우레탄 코팅제를 제조하였다. R ratio([NCO]/[OH])에 따른 코팅제의 필름 물성 및 무기물의 적용으로 인한 VOCs의 저감 특성에 대해서 연구한 결과 R ratio가 1.5 이상인 경우에서 코팅제로 적합함을 확인하였으며 이는 하드 세그먼트의 영향으로 여겨지며 TiO<sub>2</sub>의 적용으로 코팅 후 VOCs의 저감 특성을 확인하였다.

**Abstract:** This study focuses on mechanical property enhancement and volatile organic compounds (VOCs) reduction characteristic of environmentally-friendly waterborne coatings. We synthesized a series of organic-inorganic hybrid waterborne polyurethanes by using poly(tetramethylene glycol) 2000, polycarbonate diol 2000, isophorone diisocyanate, dimethylolpropionic acid and titanium dioxide. The study on the effects of the R ratio([NCO]/[OH]) and inorganic contents on environmentally-friendly waterborne coatings showed that the R ratio with more than 1.5 is appropriate due to arrangement of hardsegments. The applied TiO<sub>2</sub> on films reduced volatile organic compounds (VOCs).

**Keywords:** inorganic adsorbent, waterborne coating agent, volatile organic compounds, eco-friendly.

## 서 론

자동차 구입시 발생하는 새차 증후군의 현상으로는 두통, 호흡기 질환, 피부염, 만성피로 등이 있으며 이러한 현상들의 가장 큰 요인은 휘발성유기화합물(VOCs; volatile organic compounds) 때문으로 이는 자동차 내장재의 원소재, 접착제, 발포재, 코팅제, 표면처리제, 가소제 석유계 방향족화합 등에서 발생하게 된다. 이러한 문제점으로 인하여 미국, 일본, 유럽 등의 선진국에서는 1980년대부터 유해물질을 체계적으로 관리되고 있으며 2005년부터 시행된 유럽의 REACH(신화학물질 관리제도) 등에 대응하여 친환경 소재의 개발 및 제조 공정의 개선 등이 필요하며 체계적인 관리 대응이 필요한 실정이다.<sup>1,3</sup>

또한 VOCs는 자동차 내장재뿐만 아니라 각종 산업체와 인간 활동에 의해 주로 배출되는데, VOCs의 광범위한 배출은 수질오염, 토양오염, 그리고 대기오염 등에 대한 많은 원인을 제공하며, 그 자체로서도 환경 및 건강에 직접 유해하지만, VOCs 배출에 따른 가장 중요한 문제는 대기 중의 광화학반응에 참여하여 광화학산화물 등의 2차 오염물질을 생성하는데 있다고 할 수 있다. 태양광선과 NO<sub>x</sub>와 VOCs의 존재하에서 생성되는 대류권 내에서의 오존은 인간에게 독성을 나타내고, 곡식에 피해를 주며, 산성비의 원인이 되는 것으로 알려져 있다. 또한 VOCs는 성층권의 오존층을 파괴하여 지구 온난화를 가속시키고 있는 실정으로 이를 대처할 방안들이 필요하며 관련 기술 개발들이 활발히 진행 중이다.<sup>4,5</sup>

기존의 자동차 내장재에 사용되는 제품의 코팅 유기화제는 현재 DMF를 포함한 유기 용제를 base로 한 용제형의 코팅 유기화제를 사용하고 있으나 화재 위험성, 환경적인 부작용, 밀폐된 공간에 적용시 인체 유해성 등의 문제로 VOCs를 함

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: jkyun@kiflt.re.kr

유하지 않는 non-VOCs 형태의 수성 코팅 유기화제가 필요하나 내굴곡성, 내마모성 등의 고물성을 요구하는 제품의 특성상 현재 적용 범위가 매우 미흡한 실정이다.<sup>6-10</sup>

무기화제를 이용한 VOCs 제거에 적용되는 방법들은 촉매산화법, 직접연소법, 흡수, 흡착, 응축, 생물학적 처리 등 다양한 처리 기술이 연구 개발 단계에 있다. 이중 유-무기 혼합에 의한 자동차 내장재의 코팅 공정에 적용 가능하며 유기화제와의 분산성 등을 고려시 적용될 수 있는 방법으로는 금속산화물을 이용하여 흡착에 의한 VOCs 저감 기술이 가장 효과적일 것으로 예상된다.<sup>11-13</sup>

본 연구에서는 현재 유럽, 북미 등 세계 여러 국가 및 연합에서 환경 규제가 점차 높아지는 추세에 맞추어 기존의 용제형 type의 제품을 배제하며 수성 type의 친환경적인 처리제를 개발하여 냄새, TVOCs 제거, 작업자의 환경 및 환경오염 등의 유해성으로부터 벗어날 수 있는 자동차 내장 제품에 적용 가능한 유-무기 복합 흡착 코팅제를 개발하고자 한다.

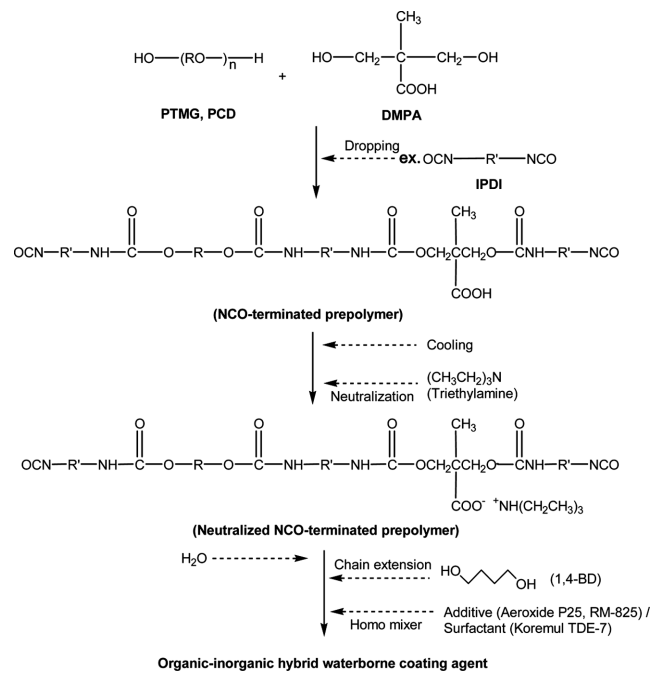
### 실 험

**시약 및 재료.** 유-무기 하이브리드 친환경 수성 코팅제의 제조시 사용된 폴리올에는 Aldrich사의 polytetramethylene glycol(PTMG, Mw = 2000), Asahi Kase사의 polycarbonate diol(PCD, Mw = 2000)을 정제 없이 사용하였다. 이소시아네이트로는 Aldrich사의 isophorone diisocyanate(IPDI)를, 친수성의 이온기 도입을 위해 Pestorp사의 dimethylol propionic acid(DMPA)를 사용하였으며, 중화제로는 Junsei Chemical사의 triethyl amine(TEA), 사슬연장제로는 Aldrich사의 1,4-butanediol(1,4-BD)를 정제 공정 없이 그대로 사용하였다. 합성시 점도 조절을 위해 사용된 용제는 Junsei Chemical사의 methyl ethyl ketone(MEK)를 사용하였으며 무기첨가제로는 Evonik사의 aerioxide TiO<sub>2</sub> P25를 사용하였다. P25의 결정형태는 anatase와 rutile의 비율이 8:2로 구성된 제품이다. 유화제로는 한농화성의 Koremul-TDE-7(비이온 유화제), 증점제는 Hohm&Haas사의 RM-825를 사용하였다. 본 연구에 사용된 주요 시약의 화학 구조는 Table 1에 표시하였다.

**유-무기 하이브리드 수성 코팅제의 제조.** 본 연구에서는 유-무기 하이브리드 형태의 친환경 수성 코팅제를 제조하기 위해 1 L 4구 플라스크에 폴리올(PTMG, PCD), 이온성 화합물(DMPA)를 넣은 후 75~80 °C로 승온시켜 교반하였다. 교반 후 이소시아네이트(IPDI)를 투입한 후 90분 동안 반응을 진행시켰다. 반응물의 온도를 50~55 °C로 냉각시킨 후 중화제(TEA)를 투입하여 중화 반응을 진행한 다음 물을 투입하여 중화 반응을 진행한 다음 물을 투입하여 30분 동안 교반시켰다. 사슬연장제(1,4-BD)를 투입한 후 60분 동안 숙성하였다. 60분 동안 숙성된 수분산 폴리우레탄에 유화제(Koremul-TDE-7), 증점제(RM-825) 그리고 무기첨가제(aerioxide P25)를

**Table 1. Chemical Structure of Main Materials**

Material	Structure
PCD	$HO \left[ \left( CH_2 \right)_6 O - COO \right]_n \left( CH_2 \right)_6 OH$
PTMG	$HO \left[ \left( CH_2 \right)_4 O \right]_n H$
IPDI	
DMPA	



**Figure 1.** Synthetic scheme of organic-inorganic hybrid waterborne coating agent.

투입하여 호모게나이저로 강하게 분산시켜 유-무기 하이브리드 형태의 친환경 수성 코팅제를 합성하였다. 코팅제의 합성 개요도는 Figure 1에 나타내었다. 그리고 본 연구에서 제조된 유-무기 하이브리드 수성 코팅제의 적용 몰비 및 함량은 Table 2에 나타내었다.

**측정 및 분석.** 본 연구에서 제조된 수성 코팅제의 구조 분석은 BOMEM사의 MB-104 spectrometer를 사용하였으며 다양한 조건에 따른 유리전이 온도( $T_g$ )를 측정하기 위해 TA instruments사의 Q-100을 사용하였다. -90에서 150 °C까지

**Table 2. Compositions of Organic-Inorganic Hybrid Waterborne Coating Agents**

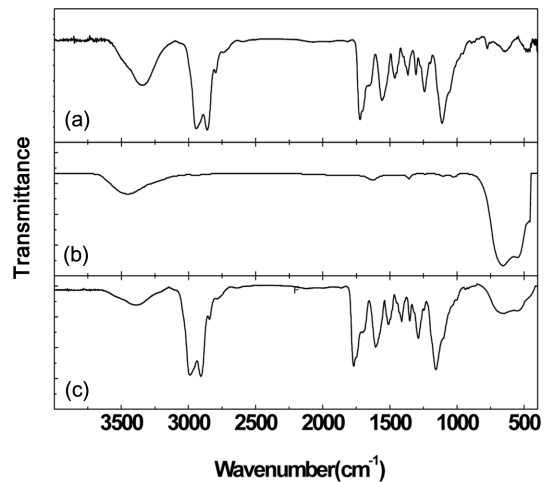
No.	PTMG	PCD	DMPA (mol)	IPDI	TEA	1,4-BD	P25	TDE-7 (wt%)	RM-825
WC-1	0.02	0.02	0.064	0.135	0.064	0.04	0.5%	3%	1%
WC-2	0.02	0.02	0.064	0.146	0.064	0.04	0.5%	3%	1%
WC-3	0.02	0.02	0.064	0.156	0.064	0.04	0.5%	3%	1%
WC-4	0.02	0.02	0.064	0.167	0.064	0.04	0.5%	3%	1%
WC-5	0.02	0.02	0.064	0.177	0.064	0.04	0.5%	3%	1%
WC-6	0.02	0.02	0.064	0.156	0.064	0.04	0%	3%	1%
WC-7	0.02	0.02	0.064	0.156	0.064	0.04	1%	3%	1%
WC-8	0.02	0.02	0.064	0.156	0.064	0.04	2%	3%	1%
WC-9	0.02	0.02	0.064	0.156	0.064	0.04	3%	3%	1%
WC-10	0.02	0.02	0.064	0.156	0.064	0.04	4%	3%	1%

10 °C/min으로 질소 분위기하에서 유리전이 온도를 측정하였다. 합성된 수성 코팅제의 기계적 물성 측정을 위해 Hounsfield사의 H5K5 모델의 만능시험기(universal testing machine)를 사용하였다. 제조된 수성 코팅제의 입자 및 표면 특성을 분석하기 위해 JEOL사의 JSM-6701F 모델의 FESEM(field emission scanning electron microscope)을 사용하였으며 입자 크기를 측정하기 위해 Beckman사의 LS-13320(laser diffraction particle size analyzer)를 적용하여 평균 입자 크기를 측정하였다. TVOC 측정을 위해 자동차 VOC 규격인 MS 300-55의 방법으로 실험을 진행하였으며 RAE system사의 RAE3000을 적용하였다. 수성 코팅제가 적용된 내장재 쉬트 시험편을 4×9 cm로 자른 후 시간 경과에 따라 tedlar bag에 삽입 후 65 °C, 2시간 처리 후 TVOC를 측정하였다.

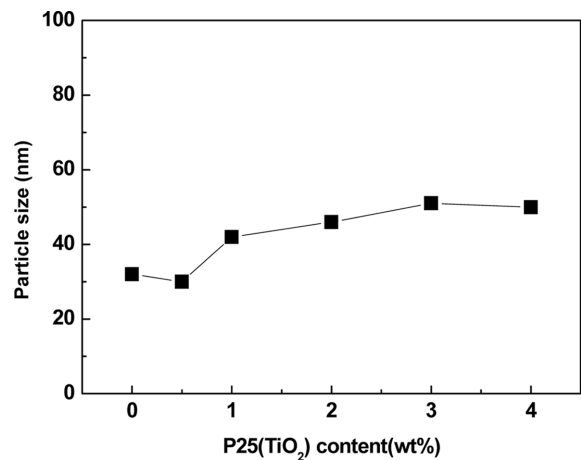
## 결과 및 토론

**구조 분석.** 본 연구에서 제조된 수성 코팅제의 구조는 FTIR을 사용하여 분석을 진행하였으며 그 결과는 Figure 2에 나타내었다. Figure 2(a)는 WC-6의 FTIR로 3300~3400  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 우레탄기의 NH에 의한 특성 피크, 1740  $\text{cm}^{-1}$  부근의 우레탄의 카보닐기의 특성 피크를 확인하였으며 2250  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 NCO기의 피크가 나타나지 않음을 확인하여 반응이 종결되었음을 확인하였다. (c)는 WC-9의 FTIR로 aerioxide P25가 3% 적용된 그래프이다. 전체적인 우레탄 코팅제의 특성 피크는 유지하면서 500~800  $\text{cm}^{-1}$ 의 aerioxide P25의 특성 피크가 나타남을 확인하였으며 이를 바탕으로 유-무기 하이브리드 수성 코팅제가 합성되었음을 확인하였다.

**입자사이즈 분석.** Aerioxide P25의 적용 함량에 따른 수성 코팅제의 평균 입자 크기를 Figure 3에 나타내었다. Aerioxide P25의 적용시 수성 코팅제의 입자 크기는 약 10 nm 정도 증가하는 것을 확인할 수 있었으며 함량이 증가함에 따라 평균



**Figure 2.** FTIR spectra of waterborne coating agents: (a) WC-6; (b) P25; (c) WC-9.



**Figure 3.** Particle size of waterborne coating agent according to aerioxide P25 content.

입자사이즈가 큰 변화를 나타내지 않는 것을 확인할 수 있었다. Aeroxide P25의 평균 입자사이즈는 20~25 nm로 적용 공정시 유화제 및 호모게나이저의 적용으로 입자사이즈에는 큰 변화가 나타나지 않는 것으로 판단되며 이와 같은 결과로 수

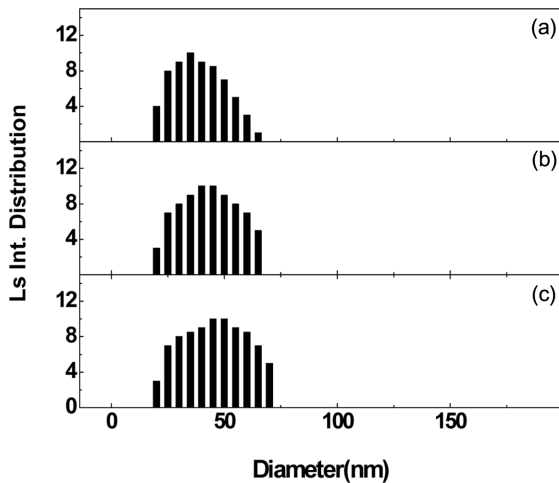
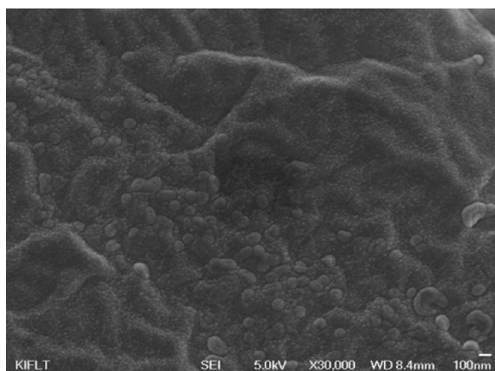
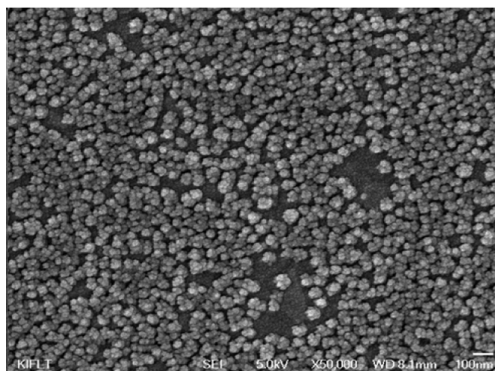


Figure 4. Particle size distribution of waterborne coating agent according to aeroxide P25 content: (a) WC-6; (b) WC-8; (c) WC-10.



(a)



(b)

Figure 5. FESEM images of waterborne coating agents: (a) WC-6; (b) WC-9.

성 코팅제의 분산도가 우수하며 이는 유화안정성이 우수함을 알 수 있었다. Figure 4는 P25의 함량에 따른 입자사이즈의 분포도를 나타낸 데이터로 aeroxide P25의 적용 및 함량이 증가함에 따라 입자분포도가 10~15 nm 증가함을 확인하였지만 전체적인 분포도의 경향성을 확인한 결과 aeroxide P25의 적용 후에도 수성 코팅제의 유화안정성이 우수함을 확인하였다.

**표면 특성 분석.** 친환경 수성 코팅제를 자동차 내장재에 코팅한 후 표면 특성 분석을 FESEM을 이용하여 진행하였다. Figure 5(a)는 aeroxide P25가 적용되지 않은 WC-6이 적용된 내장재의 표면 형상을 나타낸 것이며 Figure 5(b)는 aeroxide P25가 3% 적용된 WC-9을 내장재에 코팅한 후 표면 형상을 나타낸 것이다. WC-6의 경우 Figure 5(a)에서 볼 수 있듯이 투명한 표면을 확인할 수 있으며 WC-9이 적용된 Figure 5(b)의 경우 aeroxide P25의 입자가 일정하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한 코팅된 WC-10에 나타난 입자의 크기는 40~50 nm 정도로 입자사이즈의 분석 결과와도 동일함을 확인하였다.

**열적 특성 분석.** Table 3과 Figure 6은 이소시아네이트의 함량 및 aeroxide P25의 함량에 따른 DSC의 결과를 나타내었다. R ratio가 증가함에 따라  $T_g$ 가 상승하는 것을 확인할 수

Table 3. Glass Transition Temperature of Water Borne Coating Agent according to Isocyanate Content

Product No.(R ratio)	$T_g$ (°C)
WC-1(1.3)	-26.92
WC-2(1.4)	-24.59
WC-3(1.5)	-23.97
WC-4(1.6)	-21.31
WC-5(1.7)	-19.61

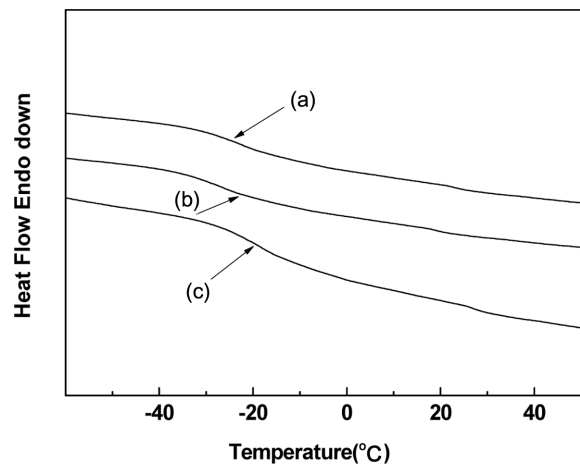


Figure 6. Glass transition temperature of water borne coating agent according to aeroxide P25 content: (a) WC-6(-24.06); (b) WC-8 (-22.31); (c) WC-10(-19.81).

있었다(Table 3). 이는 이소시아네이트의 증가로 분자 구조 내 하드 세그먼트의 증가에 의한 것으로 판단된다. Aeroxide P25의 적용 함량이 증가함에 따라  $T_g$ 가 점차 상승하는 것을 볼 수 있는데(Figure 6) 이는 aeroxide P25의 함량이 증가함에 따라 수성 코팅제 분자 사슬의 물리적 응집력으로 인하여 분자구조의 유연성을 저하시켜 나타나는 것으로 판단된다.

**물리적 특성 분석.** Figures 7, 8은 이소시아네이트의 함량 및 aeroxide P25의 함량에 따른 인장강도 및 신장률의 결과를 나타내었다. R ratio의 증가 및 aeroxide P25의 적용 함량이 증가함에 따라 인장강도는 증가하며 신장률은 감소함을 확인할 수 있었다. R ratio가 증가하게 되면 분자 구조 내의 하드 세그먼트의 증가로 가교 밀도가 증가하여 인장강도가 증가하는 것이며 이로 인하여 분자 구조의 유동성을 감소시켜 신장률은 감소하는 것으로 판단된다. 인장강도의 경우 R ratio가 1.5 이상일 경우 증가폭이 현저히 감소됨을 확인할 수 있으며 이러한 결과를 바탕으로 WC-3의 레시피 적용 시 수성 코팅제로 적합함을 확인하였다. 수성 코팅제의 경우 물리적 특성이 너무 하드할 경우 다른 물질이 떨어져 코팅제로

적용하기에 문제점이 나타날 수 있다. Aeroxide P25의 적용 함량이 증가함에 따라 인장강도가 증가함을 확인하였는데 이는 열적 특성 분석에서도 언급한 바와 같이 수성 코팅제와 무기 흡착제의 물리적인 응집력으로 인하여 인장강도가 증가하며 이로 인하여 신장률은 감소하는 것으로 판단된다.

**TVOCs 분석.** Figure 9는 aeroxide P25의 함량에 따른 TVOCs의 농도를 나타내었다. TVOCs 결과는 슈트 시험편의 제작 7일 후에 측정된 결과이다. Aeroxide P25의 적용 함량이 증가함에 따라 TVOCs의 농도는 점차 감소함을 확인할 수 있으며 3% 이상 적용시에는 감소폭에 변화가 없는 것을 확인하였다. 이는 흡착의 포화상태로 TVOCs의 제거 기능이 감소하여 나타나는 현상으로 판단된다. Figure 10은 aeroxide P25가 3% 적용된 WC-9 샘플의 시간에 따른 TVOCs 전환율을 나타낸 것이다. 약 7일 이후에 TVOCs 전환율은 약 30%로 그 이상 시간이 증가하였을 경우에는 TVOCs의 감소가 원활하지 않음을 확인하였으며 TVOCs의 감소는 광분해에 의한 것으로 판단된다.  $TiO_2$ 는 광촉매로서 빛 에너지가 조사

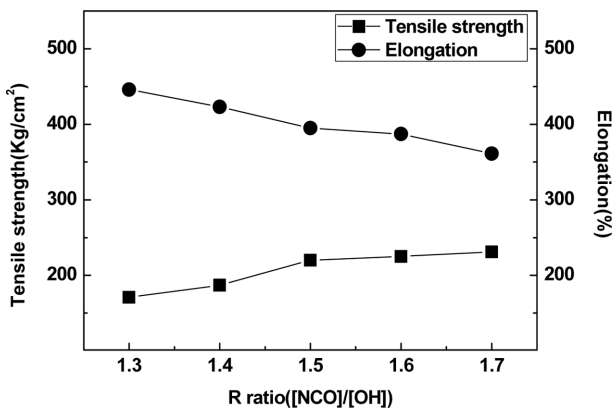


Figure 7. Physic properties of water borne coating agent according to R ratio([NCO]/[OH]).

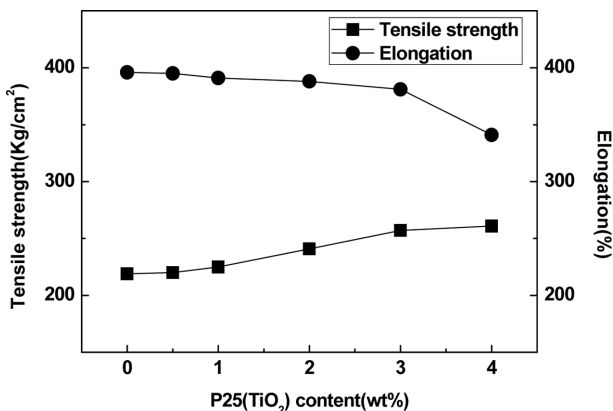


Figure 8. Physical properties of water borne coating agent according to aeroxide P25 content.

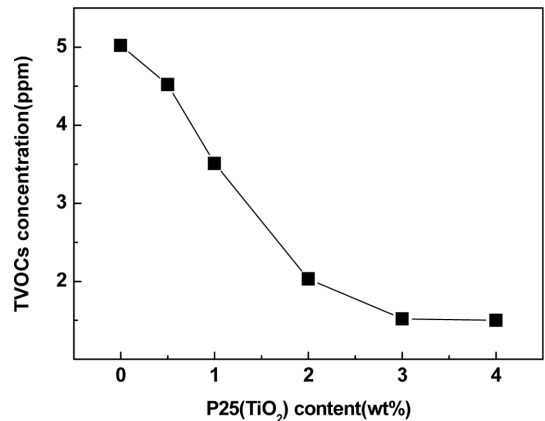


Figure 9. TVOCs concentration of water borne coating agent according to aeroxide P25 content.

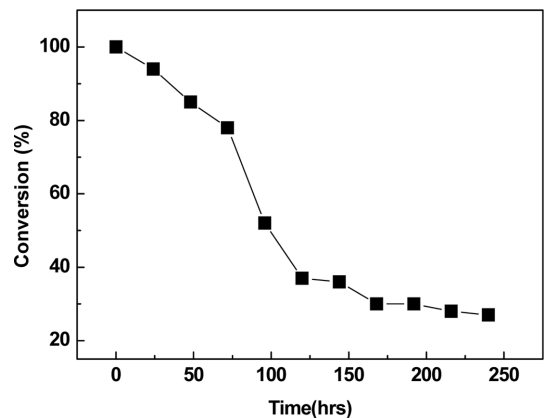


Figure 10. TVOCs conversion of WC-9 (aeroxide P25: 3%) according to time.

되면 전자여기(electron exciting)가 발생하며 이로 인하여 가 전자대(valence band)와 전도대(conduction band)의 전위차가 발생하여 쉬트 표면에 흡착된 VOCs 등을 산화-환원을 통해 분해시키는 것으로 예상된다.

## 결 론

본 연구에서는 무기흡착제(aerioxide P25)가 적용된 친환경 수성 코팅제를 제조하였으며 이소시아네이트의 함량 변화 및 무기흡착제의 적용 함량 변화에 따른 특성을 연구하였다.

입자사이즈 분석 결과 aerioxide P25의 함량이 증가함에 따라 큰 변화들은 나타나지 않았다. 이는 수성 코팅제 제조시 유화제 및 호모게나이저의 적용 공정으로 인한 결과로 예상되며 또한 입자분포도 결과와 종합적으로 고려시 aerioxide P25가 적용된 하이브리드 코팅제의 분산도가 우수함을 확인하였다. 표면특성 분석 결과 aerioxide P25가 적용된 코팅제 의는 내장재 시트 표면에 일정하게 분포 및 코팅되어 있었으며 입자의 크기는 40~50 nm로 입자사이즈 분석 결과와 동일한 경향임을 확인하였다. 이소시아네이트의 함량이 증가(R ratio 증가)함에 따라 유리전이 온도( $T_g$ ), 인장강도가 증가하였으며 신장률은 감소함을 확인하였다. 이는 이소시아네이트의 함량이 증가하게 되면 분자 구조 내의 하드 세그먼트의 증가로 가교 밀도가 증가하여 나타나는 현상으로 판단된다. Aerioxide P25의 적용 함량이 증가함에 따라 유리전이 온도( $T_g$ )와 인장강도가 증가하는 것은 수성 코팅제 분자 사슬의 물리적 응집력으로 인하여 분자 구조의 유연성을 저하시켜 나타나는 것으로 판단된다. Aerioxide P25의 함량에 따른 TVOCs 분석 결과 적용 함량이 증가함에 따라 TVOCs의 농

도는 점차 감소함을 확인할 수 있으며 3% 이상 적용시에는 감소폭에 변화가 없는 것을 확인하였다. 이는 흡착의 포화상태로 TVOCs의 제거 기능이 감소하여 나타나는 현상으로 판단된다.

**감사의 글:** 본 연구는 산업원천 지방과학연구단지 육성사업 R&D 역량강화 지원 사업의 지원으로 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. D. Z. Wang, *Appl. Catal. B: Env.*, **8**, 31 (1996).
2. K. W. You, Y. S. Ge, B. Hu, Z. W. Ning, S. T. Zhao, Y. N. Zhang, and P. Xie, *J. Env. Sci.*, **19**, 1208 (2007).
3. W. K. Jo and J. H. Lee, *Env. Eng. Res.*, **14**, 180 (2009).
4. M. Zeinali, L. L. McConnell, C. J. Hapeman, A. Nguyen, W. F. Schmidt, and C. J. Howard, *Atmos. Env.*, **43**, 3407 (2011).
5. B. K. Lee and K. R. Jung, *J. Kor. Soc. Atmos. Env.*, **16**, 39 (2000).
6. N. V. Sastry and R. R. Thakor, *J. Coat. Tech. Res.*, **6**, 11 (2009).
7. M. L. Green, *J. Coat. Tech.*, **73**, 55 (2001).
8. F. A. Zhang and C. L. Yu, *J. Coat. Tech. Res.*, **4**, 289 (2007).
9. T. Annable, R. A. Brown, J. C. Padget, and A. V. Den Elshout, *Surf. Coat. Int. Part B: Coat. Trans.*, **81**, 321 (1998).
10. M. R. Patel, J. V. Patel, D. Mishra, and V. K. Sinha, *J. Polym. Env.*, **15**, 97 (2007).
11. B. Erdem, R. A. Hunsiker, G. W. Simmons, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, and M. S. El-Aasser, *Langmuir*, **17**, 2664 (2001).
12. W. J. Jo and H. D. Chun, *J. Env. Sci.(Korea)*, **14**, 785 (2005).
13. S. Y. Yoon, J. H. Roh, B. K. Ryu, S. J. Par, and S. H. Lee, *Kor. J. Mater. Res.*, **10**, 328 (2000).