

폴리우레탄 수지의 물성 및 접착특성에 관한 연구

김영준 · 장기영 · 김구니 · 전용철 · 유종선 · 박상욱
한국신발·피혁연구소

A Study on the Physical Properties and Adhesion Characteristics of Polyurethane Resin

Young Joon Kim, Ki Young Chang, Gu Ni Kim, Yong Chul Chun,
Chong Sun Yoo, and Sang Wook Park
Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Pusan 614-100, Korea

ABSTRACT

The polyurethane was synthesized by the reaction of polycaprolactone diol (Mw 2000), 4,4'-diphenylmethane diisocyanate and 1,4-butanediol as the chain extender. Also, the modified polyurethane polymers based on liquid polybutadiene as a part of soft segment and dimethylolpropionic acid as a chain extender, giving polyurethane with various polarity, were synthesized.

The thermal, mechanical, adhesion properties and water contact angles of the polyurethanes were examined.

From the result of the water contact angle, the polarity of the acid modified PU containing 6 % acid content was unchanged but mechanical and adhesion properties were improved.

The water contact angles on polybutadiene modified PU films were increased with increasing polybutadiene content. The mechanical properties of the polybutadiene modified PU were higher than that of acid modified PU. However, the mechanical properties were reduced as polybutadiene content increased. The result is presumably due to phase separation between hard segment and soft segment. The peel strength of the polyurethane introduced with 5wt% polybutadiene was improved about 150% than that of unmodified PU. The same as the mechanical properties, the more polybutadiene was introduced, the lower peel strength was obtained.

I. 서 론

폴리우레탄은¹⁻⁴⁾ 분자내에 우레탄 결합을 갖는 수지로써 hard segment와 soft segment가 연결되어 있

는 segmented block copolymer이다. 폴리이소시아네이트 화합물과 활성수소 화합물의 반응으로부터 얻어지는 폴리우레탄은 선상 고분자이면서 비교적 많은 우레탄 결합 및 요소결합을 포함하고 있어서 hard

segment의 분자간 수소결합이 가능하여 유사 가교결합을 형성할 수 있다. 따라서 폴리우레탄수지는 고무와 플라스틱의 경계를 이어주는 물성을 나타내며 유연성과 기계적 물성, 마모특성, 내약품성, 접착성등이 우수하여 접착제, 도료, 폼, 인공 및 합성피혁, 섬유 가공, 실란트에서 의용재료에 이르기까지 폭 넓은 분야에 사용되고 있다. 폴리우레탄계 접착제는 수지가 갖는 이러한 특성으로 인해 다양한 재질에의 접착이 우수하여 섬유, 목재, 플라스틱, 고무 등의 각종 피착체에 응용되고 있다. 또한 폴리우레탄 수지의 높은 극성은 접착제 자체와 피착체와 피착체간의 2차 결합을 가능하게하여 높은 접착강도를 발현하게 하나 비극성 피착체와는 상용성이 부족하여 피착체의 표면처리가 행해져야 하고 표면처리 후에도 만족할 만한 접착력을 얻기가 곤란하다.^{5,6)} 이를 개선하기 위해 폴리우레탄 수지에 액상고무를 블렌드하여 접착성을 높이고 표면장력을 낮추려는 시도가 있어 왔으며^{7,8)} 특히 수산기 말단 폴리부타디엔은 말단에 이소시아네이트기와 반응할 수 있는 활성수소가 있어 이소시아네이트에 의한 경화가 가능하여 폴리우레탄 수지와의 블렌드에 가장 많이 이용되고 있다. 수산기 말단 폴리부타디엔이 블렌드된 폴리우레탄 수지는 내수성, 내충격성, 열적특성 및 전기적특성이 우수하여 전자재료등 특수분야의 접착제로 연구되고 있다.⁹⁻¹¹⁾

본 연구는 폴리우레탄수지내에 액상 폴리부타디엔과 acid기를 도입시켜 극성이 기계적 물성과 접착성에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다. 이를 위해 수산기 말단 폴리부타디엔을 폴리카프로락톤디올과 함께 폴리이소시아네이트와 반응시키고, 또 acid기를 갖는 쇠연장제를 사용하여 폴리우레탄 수지내에 우레탄결합으로 도입시켜 폴리우레탄 수지의 극성변화 및 기계적 물성과 접착성의 변화를 검토하였다.

II. 실험

1. 시약 및 재료

Polyol은 Aldrich사의 분자량이 2000인 polycaprolactone diol(PCL 2000)을 80℃에서 감압하여 기포가 관찰되지 않을때까지 건조하여 사용하였다. 4, 4'-diphenylmethane diisocyanate(MDI)는 일본 Tokyo Kasei Kogyo사 제품을 60℃에서 10시간 방치하여 불순물을 침전시키고 상층 부분만을 취하여 사용하였다. 액상고무는 일본 출광석유(주)의 수산기 말단 liquid polybutadiene R-15HT(분자량 1200)를 정제하지 않고 사용하였으며 촉매로는 Fluka사의 dibutyl tin dilaurate를 acetone에 10%로 희석하여 사용하였다. 쇠연장제로 사용된 1,4-butandiol(1,4-BD)은 Junsei사의 특급시약을, dimethylolpropionic acid(DMPA)는 Aldrich사의 제품을 더 이상의 정제없이 사용하였다. 톨루엔, 아세톤, MEK, ethyl acetate 등의 용제는 특급시약을 일반정제법으로 증류하여 사용하였다. 피착체 제조용으로 천연고무(NR : 말레이시아 SMR #20), butadiene rubber(BR : 금호석유화학(주), KBR 01), 산화아연(한일화학), 스테아르산(한주화학), 실리카(한불화학 : Zeosil 155), sulfur(세광화학) 및 촉진제(동양화학)를 사용하였다.

2. 폴리우레탄의 합성

온도계, 질소주입장치, 깔대기, 냉각기, 교반기가 부착된 250ml kettle에 질소를 주입하면서, PCL 2000, R-15HT 및 MDI를 Table 1의 투입량에 따라 가하여 80℃에서 10분간 교반하였다. 10% DBTDL 0.5ml를 가한 후 점도 상승을 육안으로 확인하면서 20분간 반응시켜 NCO-terminated PU prepolymer를 얻었다. 쇠연장제를 아세톤에 용해하여 천천히 적하한 후 더 이상의 점도 증가가 관찰되지 않을 때까지 약 4시간 반응시켜 폴리우레탄을 제조하였다. 반응도중 점도 증가에 따라 교반이 가능하도록 용제를 소량씩 첨가해주었으며 최종 고형분 농도는 30%가 되도록 조

Table 1. Feed composition(Unit : g)

Sample No.	wt.% of acid	R-15HT wt.% to PCL	PCL	R-15HT	MDI	BD	DMPA
PU	0	0	40.0	6.0	7.51	0.904	-
PU-A	6.2	0	40.0	0.0	7.51	-	1.34
PU-R-1	0	5	38.0	2.0	7.76	0.931	-
PU-R-2	0	10	36.0	4.0	8.00	0.963	-
PU-R-3	0	15	34.0	6.0	8.25	0.99	-
PU-R-4	0	20	32.0	8.0	8.50	1.017	-

정하였다. 제조된 폴리우레탄은 JASCO의 FT/IR-5300 FT-IR spectrophotometer를 사용하여 확인하였다.

3. 점도측정

점도측정은 미국 Brookfield Engineering의 LUTDV-II를 사용하였으며 증합용액 10ml를 sample chamber에 넣은 후 용액의 온도를 23°C로 유지하면서 spindle No. 2를 사용하여 측정하였다.

4. 기계적 성질

제조된 폴리우레탄을 10%로 희석시킨 후 slide glass에 casting하여 실온에서 24시간 동안 서서히 자연건조 시켰다. 그후 40°C의 진공건조기에서 2일간 건조하여 필름을 제조하였다. 제조된 필름을 인장시험용 아령형 절단기를 사용하여 폭 5mm, 길이 22mm로 절단하여 물성 측정에 사용하였으며 필름의 두께는 0.3~0.5mm 범위였다. 측정용 시험기는 독일 Zwick사의 Model 1435 만능인장 시험기를 사용하였으며 200mm/min의 인장속도로 100% 신장시의 응력 M₁₀₀과 파단시의 강도 T_B 및 신장률 E_B를 구하였다.

5. 열적 성질

합성한 폴리우레탄의 열적 성질은 DuPont사의 Model 910 Differential Scanning Calorimeter (DSC)를 사용하여 질소기류하에서 승온속도 10°C/min으로 측정하였다.

6. 표면특성

폴리우레탄 필름의 분산상태를 보기 위해 일본 Jeol사의 Model JSM-6100 SEM을 이용하였으며 표면장력의 변화를 조사하기 위해 Contact Angle Goniometer(Model G40, Ermar, Inc., Japan)를 사용하여 물과의 접촉각을 측정하였다. 물접촉각은 필름표면에 마이크로 실린지를 이용하여 증류수를 부착시킨 후 필름 표면과 액적이 이루는 접선의 각도를 부착위치를 달리 하여 5회이상 측정하여 평균값을 접촉각으로 사용하였다.

7. 접착시험

본 실험에서 사용한 피착체인 고무는 Table 2에 나타낸 조건으로 배합한 후 155°C에서 7분간 가황시킨 것을 사용하였다.

Table 2에 의한 조건으로 제조된 시험편의 규격은 25×150mm로 하였으며 고무의 접착면을 연마제인 wire brush로 거칠게하고 면에 남아 있는 입자를 솔로 깨끗이 닦아낸 후 접착면을 톨루엔으로 적신 솔로 씻어낸 다음 아세톤으로 다시 씻어내었다. 용제냄새가 없어지면 접착면을 위로하여 건조시켰다.

고무의 접착면에는 폴리우레탄 접착제용 primer를 1회 솔질하고 60°C에서 10분간 건조시켰다.

접착제를 도포하고 60°C의 건조기에서 5분간 건조시킨 후 접착면을 서로 붙이고 hand roller를 사용하여 약 5kgf(49N)의 하중을 가하여 길이 방향으로 5회 반복 압착한 후 접착하였다. 이때 동일 시험에 사

Table 2. Formulation for rubber adherend

Material	phr	Material	phr
SMR	30	sp	1
BR	70	Sunlock	1
ZnO	5	Ethylene glycol	2.5
Zeosil	45	BMT	1
TiO ₂	15	Process oil	5
S	2	Accelerator	2.5
St/A	1		

용하는 시험편은 5개를 사용하였다. 시험기는 Zwick 1435를 사용하였으며 인장속도는 200mm/min로하여 180° 박리강도를 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 폴리우레탄의 합성

폴리우레탄을 제조하는데 있어 접착조건에서 건조가 가능하고 비극성인 R-15HT를 용해할 수 있게 하기 위해 용제로 MEK와 톨루엔을 7 : 3으로 혼합하여 사용하였다. 폴리우레탄 프리폴리머의 NCO/OH비는 1.5로 조정하였으며 최종적으로는 1.0이 되도록 하였다. 용액점도는 Fig. 1에서 보듯이 DMPA를 쇠연장제로 사용한 PU-A가 1,4-BD를 사용한 PU보다 낮게 측정되었으며 R-15HT를 공중합한 것은 소량 첨가할 경우에는 PU보다 낮으나 점차 증량할수록 증가하였다. 소량 첨가일 경우에는 R-15HT의 분자량이 polyol에 비해 작기 때문에 폴리우레탄의 분자량이 작아져 점도가 낮으나 양이 증가하면서 상용성이 저하되어 점도가 올라가는 것으로 생각된다. 특히 R-15HT의 함량이 20%인 PU-R-4의 경우 MEK와 톨루엔의 7 : 3 혼합용제를 사용했을 때 상분리가 일어나 중합체를 얻을 수 없었으며 ethyl acetate로 용제를 바꾸어 합성한 결과 상분리는 일어나지 않았으나 점도가 급격히 상승하여 겔화되었다.

비변성 폴리우레탄 PU와 acid를 쇠연장제로 도입한 PU-A 및 R-15HT를 공중합시킨 PU-R-3의 FT-IR spectrum을 Fig. 2에 나타내었다. 세 화합물 모두 2200cm⁻¹ 근처의 isocyanate로부터 비롯되는 흡수가 없는 반면 urethane기의 C=O stretching으로 인한 1730cm⁻¹ 부근의 흡수 및 3344cm⁻¹에서의 N-H stretching이 관찰되어 urethane 결합이 형성되었음을 볼 수 있다. 1597cm⁻¹ 부근에서는 MDI로부터 비롯되는 aromatic N-H bending 흡수가 관찰되었다. 한편, 각 화합물의 IR 흡수 패턴의 특징적인 차이는 관찰되지 않았으며 단지 PU-A의 C=O stretching

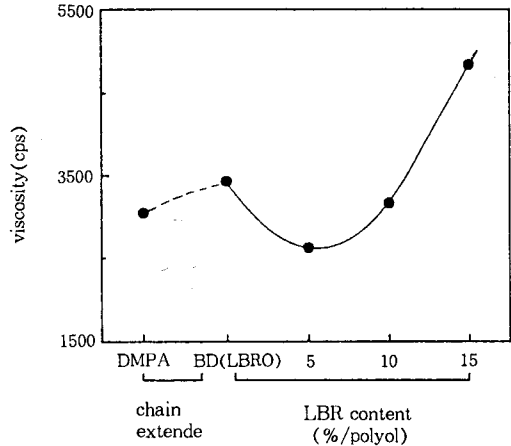


Fig. 1. Effect of chain extender and LBR content on solution viscosity.

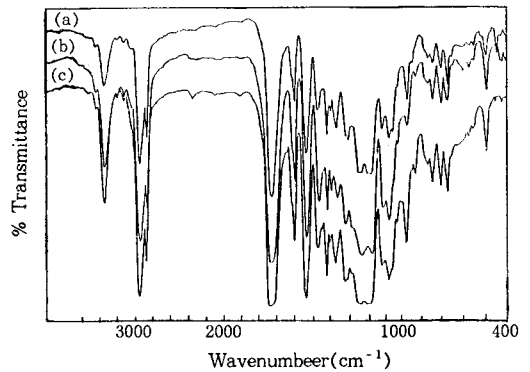
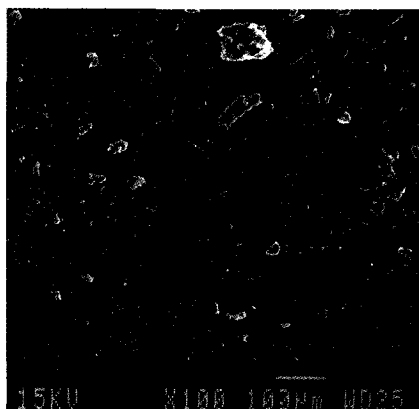


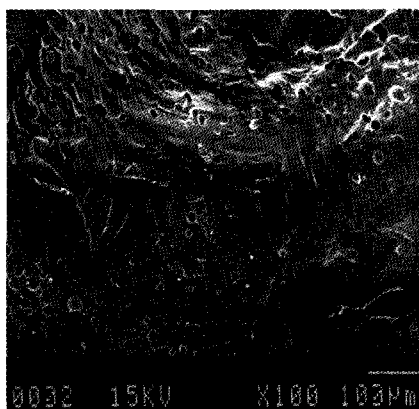
Fig. 2. FT-IR spectra of PU (a), PU-A (b), and PU-R-3 (c).

이 다른 것에 비해 약간 high frequency로 이동된 것으로 나타났다. 이는 acid가 전자를 끌어당기는 작용을 함으로써 생기는 결과로 생각된다.

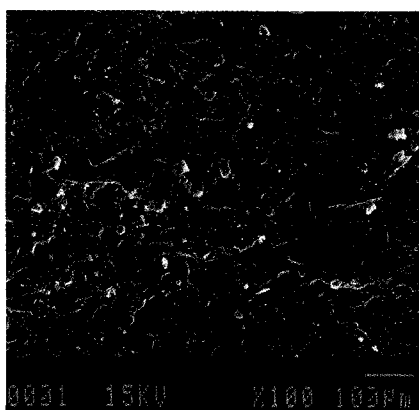
수산기 말단 폴리부타디엔이 urethane 결합으로 폴리우레탄 수지내에 공중합 되었는지를 SEM을 이용하여 관찰하였으며 Fig. 3에 PU 및 PU-R-3 그리고 PU에 R-15HT를 15wt% 첨가하여 3000rpm으로 20분간 교반하여 물리적으로 혼합한 블렌드물의 SEM 사진을 나타내었다. 사진에서 R-15HT를 물리적으로 블렌드한 것은 액상상태의 R-15HT가 PU와 분리되어 있음을 볼 수 있으며 PU-R-3은 블렌드물



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. SEM photographs of PU (a), PU mixed with LBR 15wt.% (b), and PUR-3 (c).

과는 달리 분리되는 부분없이 PU와 같이 균일한 상태를 나타내어 R-15HT가 isocyanate와 반응하여 폴리우레탄 사슬내에 결합되어 있음을 확인할 수 있다.

2. 열적성질

Fig. 4에는 PU, PU-A 및 PU-R-3의 DSC thermogram을 나타내었으며 50°C 근처에서 모두 PCL 2000에서 비롯되는 Tm이 관찰되었다. R-15HT를 공중합시킨 PU-R-3은 PU에 비해 Tg가 낮아졌으며 이는 soft segment의 극성감소로 인해 hard segment와의 상분리가 증가되었기 때문으로 생각된다. 쇠연장제로 acid를 도입하여 hard segment의 극성을 높인 PU-A는 Tg에 변화가 거의 없는 것으로 나타났으며 hard segment의 극성 증가는 Tg에 큰 영향을 주지 않는 것으로 보인다.

3. 기계적 성질

합성한 폴리우레탄 및 폴리우레탄과 R-15HT의 물리적 블렌드물의 기계적 강도를 Table 3에 나타내었다.

PU에 비해 PU-A의 기계적 물성은 전반적으로 향상된 것으로 나타났으며 약 6%의 acid group의 첨가에 의해서도 응집력이 향상되는 것으로 생각된다.

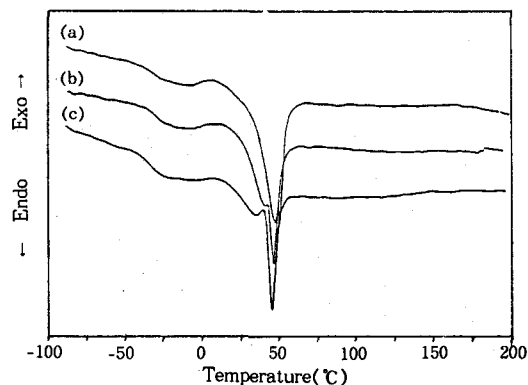


Fig. 4. DSC thermogram of PU (a), PU-A (b), and PU-R-3 (c).

Table 3. Mechanical properties of various polymer films

Sample	M ₁₀₀ (kg/cm ²)	T _B (kg/cm ²)	E _B (%)
PU	118	337	1400
PU-A	223	391	1900
PU-R-1	40	497	1300
PU-R-2	42	470	1320
PU-R-3	45	1130	
R-15HT Blend	50	62	450

R-15HT를 물리적으로 블렌드할 경우 기계적 물성이 매우 나쁘게 측정되었는데 이는 경화되지 않은 R-15HT가 SEM 사진에서 관찰되었듯이 부분적으로 분리되어 있으면서 국부적인 응력상실부분으로 작용하기 때문으로 생각된다. 우레탄결합으로 R-15HT를 PU사슬내에 도입시킨 폴리우레탄은 acid를 도입한 경우 보다도 인장강도가 향상되었으며 R-15HT가 기계적 강도를 향상시킴을 알 수 있었다.

그러나 양이 증가되면서 인장강도가 점차 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 폴리우레탄과 상용성이 없는 액상고무의 양이 증가하면서 soft segment와 hard segment간의 상분리가 커지기 때문으로 추정된다. 인장강도가 향상된 것에 비해 100% Modulus는 매우 낮게 나타났는데 이로부터 R-15HT의 공중합에 의해 인장강도는 크면서 soft한 필름을 얻을 수 있음을 예상할 수 있다. 신장율은 다소 낮아졌으나 큰 차이는 없는 것으로 나타났다.

4. 접촉각 및 접착강도

폴리우레탄 표면의 물 접촉각 측정의 결과를 Table 4에 나타내었다. acid를 도입한 PU-A의 경우 물 접촉각이 PU와 거의 차이가 나지 않았으며 극성이 크게 증가하지는 않은 것으로 생각된다. R-15HT를 5% 공중합 했을 경우의 접촉각은 PU에 비해 약 2° 커졌으나 15% 공중합한 경우 약 10° 커진 값을 나타내어 R-15HT가 증량될 수록 접촉각이 커져 극성이 감소됨을 알 수 있다.

이렇게 극성이 다른 폴리우레탄을 접착제로 사용하여 비극성 피착체인 고무가황물을 접착한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

PU에 비해 PU-A의 접착력이 향상된 것으로 나타났는데 이는 극성이 크게 높아지지 않은 상태에서 소량 도입된 acid group이 접착체의 응집력을 높여 주었기 때문으로 생각된다.

R-15HT를 5% 공중합한 경우 약 150% 접착력이 향상되어 acid를 도입한 경우와 비교해서도 우수한 것으로 나타났다. 이는 폴리우레탄 수지의 극성 감소로 피착체와의 상용성이 향상되었고 기계적 강도도 크기 때문으로 생각된다. 그러나 R-15HT가 증량되면서 접착력이 오히려 감소되었는데 soft segment의 극성 감소에 의한 상용성 증가보다는 hard segment와 soft segment간의 극성 차이로 인한 상분리가 접착에 더 나쁜 영향을 주기 때문으로 추정된다.

Table 4. Water contact angles of PU films

Sample	Water contact angle(°)
PU	86 ± 1.1
PU-1	85 ± 1.3
PU-R-1	88 ± 1.5
PU-R-2	93 ± 1.2
PU-R-3	96 ± 1.4

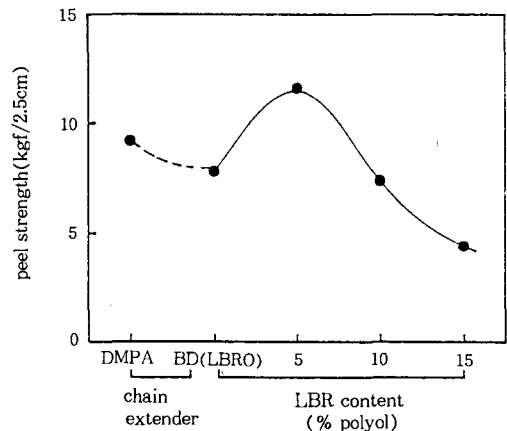


Fig. 5. Effect of chain extender and LBR content on peel strength.

IV. 결 론

참 고 문 헌

Polycaprolactone diol과 MDI의 반응으로 제조된 폴리우레탄의 soft segment의 일부가 수산기 말단 폴리부타디엔으로 구성되어 있는 폴리우레탄과 DMPA를 왜연장제로 사용하여 hard segment상에 acid가 도입된 폴리우레탄을 합성하였다.

DSC thermogram으로부터 Tg를 측정한 결과 폴리부타디엔이 도입된 폴리우레탄은 soft segment와 hard segment의 상분리가 증가되어 Tg가 낮게 측정되었다. 폴리우레탄 수지에 acid가 도입된 경우 극성이 크게 증가하지는 않았으나 응집력이 향상되어 기계적 물성이 우수하게 나타났으며 접착력이 다소 향상된 결과를 나타내었다. 폴리부타디엔이 PU사슬내에 공중합된 경우 acid의 도입 보다도 우수한 기계적 물성을 나타내었다. 그러나 증량될 수록 hard segment와 soft segment간의 상분리에 의한 결과로 기계적 물성이 저하되었다. 물과의 접촉각의 결과로부터 폴리부타디엔이 증량되면서 폴리우레탄의 극성이 감소됨을 확인할 수 있었다. 비교적 비극성인 고무 피착체를 이용하여 접착특성을 검토한 결과 폴리부타디엔이 소량 첨가되었을 경우에는 응집력향상과 극성감소로 접착력이 약 150% 향상된 것으로 나타났다. 그러나 증량될 수록 폴리우레탄 수지의 상분리에 의한 영향으로 접착력은 점차 감소하였다.

1. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", 2nd Ed., Hanser Publishers, New York (1994)
2. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers", 2nd Ed., Elsevier applied science, New York (1992)
3. E. N. Doyle, "The Development and Use of Polyurethane products", McGraw-Hill Book Company, New York (1984)
4. 岩田敬治, "ポリウレタン樹脂ハンドブック", 日刊工業新聞社 (1987)
5. C. S. Scholleberger, "Handbook of Adhesives", 3rd Ed., P359 Van Nostrand Reinhold, New York (1990)
6. 黃慶雲, "接着의 化學と 實際", 高分子刊行會 (1986)
7. 日時開 昭61-281176
8. 日時開 昭64-36671
9. 김윤석, 하창식, 조원재, 고무학회지, 27(11), 102 (1992)
10. 이준웅, 전용구, 함덕순, 김재경, Polymer (Korea), 9(2), 134 (1985)
11. H. Takamatsu, M. Ishill, and S. Minatomo, 日本ゴム協會誌, 61(11), 779