



세바식 산으로 중합된 폴리에스터 폴리올을 원료로 사용한 폴리우레탄 접착제에 관한 연구

진경호 · 김민수 · 조을룡*

한국기술교육대학교 에너지·신소재·화학공학부
접수일(2013년 4월25일), 수정일(2013년 5월13일), 게재확정일(2013년 5월14일)

A Study on Polyurethane Adhesive Based Polyester Polyol Polymerized from Sebacic Acid

Kyung Ho Jin, Min Su Kim, and Ur Ryong Cho*

School of Energy · Materials · Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education, 1600, Chungjeol-ro, Byeongchon-Myeon, Cheonan, Chungnam 330-708, Republic of Korea

(Received April 25, 2013, Revised May 13, 2013, Accepted May 14, 2013)

요약 : 본 연구에서는 피마자유 유래의 sebacic acid를 isophthalic acid 및 glycol과 병용하여 폴리에스터 폴리올을 중합하고 이어서 폴리우레탄 접착제를 제조하였다. 접착력을 측정한 결과에서 sebacic acid를 병용한 폴리올이 adipic acid를 사용한 폴리올 보다 응집에너지가 커서 접착력이 우수하게 나타났고, glycol은 선형구조 보다 메틸기를 포함하는 가지구조가 더 좋은 접착력을 보였다. 쇠연장제는 1,4-butane diol(BD)를 사용한 것이 가장 접착력이 좋게 나타났다. 또한 TGA 측정결과 내열성은 BD가 가장 높고, 1,2-propylene glycol(PG)가 다음, ethylene glycol(EG)가 가장 낮았다. DMA 측정에서 유리전이온도는 PG, EG, BD의 순서로 높게 나타났다.

ABSTRACT : In this study, sebacic acid made from castor oil was used as monomer with isophthalic acid and glycols for polyester polyol synthesis. Polyurethane adhesive was synthesized from the various polyester polyol. From the result of adhesion strength test, polyester polyol made from sebacic acid showed better adhesive force than that of adipic acid due to higher cohesive energy. Branched glycol containing methyl group represented better adhesion than linear glycol. In the chain extender, adhesion strength increased going from PG, EG, BD. From the measurement of TGA, BD showed the best heat stability, and followed by PG, EG. Glass transition temperature increased in the order PG, EG, BD by the result of DMA.

Keywords : polyester polyol, castor oil, sebacic acid, chain extender, adhesive

I. 서론

접착제란 일반적으로 두 표면을 강하고 영구적으로 접합시킬 수 있는 물질을 의미한다. 자동차, 신발, 가구 등 거의 모든 제조업에 광범위하게 사용되고 있으며 나무나 금속, 고분자 등의 피접착물에 따라 다양한 종류가 존재한다. 접착제로서 만족스러운 결과를 얻기 위해서는 피접착물 표면과 표면 장력이 낮아 잘 적셔야 하고 접착제와 피접착물 사이의 반응 또는 강한 상호 작용이 필요하다.¹

폴리우레탄은 활성 수산기(-OH)를 포함하고 있는 polyol과 isocyanate기(-NCO)를 포함하고 있는 화합물의 반응에 의해 생성되는 고분자 화합물로서 -NH와 C=O 그룹을 가지고 있어

나무나 금속, 고분자 등의 피 접착물과 강한 2차 결합을 형성할 수 있다.² 용제형 폴리우레탄 접착제는 내열성, 내유성, 내용제성, 내한성 및 유연성이 우수하고 다양한 재질에서 접착력이 우수한 특성을 가지기 때문에 광범위하게 사용되고 있다. 일반적으로 용제형의 폴리우레탄 접착제의 원료로 폴리에스터계 폴리올과 디이소아네이트가 사용된다. 폴리에스터 폴리올은 dicarboxylic acid와 glycol로 합성된다. 상업화된 polyester polyol의 원료로 보통 adipic acid(AA)와 isophthalic acid(IPTA)가 주로 사용되어 진다.^{3,5} 하지만 AA와 IPTA는 벤젠을 출발 물질로 하는 석유화학 원료로서 환경에 악영향을 끼치기 때문에 최근에는 옥수수 등을 원료로 하는 폴리유산 폴리올, 피마자유, 대두유를 원료로 하는 바이오매스 폴리올에 관한 연구가 활발히 진행 중에 있다.⁶

*Corresponding Author. E-mail: urcho@kut.ac.kr

Table 1. Polymerization Condition of Polyester Polyol

Sample code	mole ratio	1단계	2단계 (진공)	촉매 (ppm)	진공도 (torr)
ES-1	AA : EG : TMP 1 : 1 : 0.1	220℃ 12 hr	240℃ 4 hr	DBTL 50	50
ES-2	SA : IPTA : EG : NPG 1 : 1 : 1 : 1	200℃ 4 hr	200℃ 2 hr	TNBT 200	40
ES-3	AA : IPTA : EG : NPG 1 : 1 : 1 : 1	210℃ 3 hr	230℃ 2 hr	TNBT 200	50
ES-4	SA : IPTA : PG : NPG 1 : 1 : 1 : 1	220℃ 5 hr	230℃ 6 hr	TNBT 200	50
ES-5	SA : IPTA : PG 0.2 : 0.8 : 1	220℃ 4 hr	240℃ 8 hr	TNBT 200	40
ES-6	SA : IPTA : EG : NPG 0.3 : 0.7 : 1 : 1	220℃ 6 hr	240℃ 3 hr	TNBT 200	40
ES-7	IPTA : EG : NPG : HD 1 : 3 : 3 : 5	220℃ 7 hr	220℃ 6 hr	TNBT 200	Xylene법

II. 실험

1. 재 료

본 연구에서 sebacic acid(SA), adipic acid(AA), isophthalic acid(IPTA)는 삼전화학 1급 시약을 그대로 사용하였고 ethylene glycol(EG), 1,2-propylene glycol(PG), 1,4-butane diol(BD), neopentyl glycol(NPT), 1,6-hexane diol(HD), trimethylol propane(TMP)은 대정 화학 1급 시약을 정제 없이 그대로 사용하였다. 촉매인 dibutyltin dilaurate(DBTL)과 tetrabutyl titanate (TNBT)는 Aldrich 시약을 사용하였다. Toluene diisocyanate (TDI)는 공업용(동양화학)을 사용하였고 용제로 사용하는 ethyl acetate(EA)는 삼전화학 시약 1급을 사용하였다. 질소 가스는 공업용 봄베(대성산소)를 사용하였다.

2. 폴리에스터 폴리올의 중합

Glycol을 둥근바닥 플라스크에 투입하고 열을 가하면서 교반 및 질소 퍼지를 한다. 이어서 dicarboxylic acid를 투입하고 온도를 210℃로 올리고 칼럼은 105℃로 유지하면서 4시간 동안 반응시킨다. 반응률이 80%가 되면 200 ppm의 유기금속 촉매를 투입한다. 230℃로 온도를 유지하면서 50 torr의 저진공을 걸어 4시간 동안 반응을 진행시키고 산가를 측정하여 1이하가 되면 2 torr의 고진공을 걸어 1시간을 유지한 후 에스터 교환반응에 의해 분자량을 조절한 후에 중합물을 얻는다. Table 1에 폴리에스터 폴리올의 중합조건을 나타내었다.

3. 폴리우레탄 접착제의 중합

둥근바닥 플라스크에 폴리에스터 폴리올과 쇠연장제를 투

입 후 교반하면서 TDI를 가하고 85℃에서 1시간 교반한다. 촉매를 가하고 2시간 반응을 하여 FT-IR로 NCO 기가 없어진 것을 확인 후 중합물을 얻었다. Table 2에서와 같이 폴리올 (ES-2) 1몰에 TDI 0.5몰로 배합하였고 쇠연장제는 EG, BD, PG를 각각 0.1몰씩 배합하였다.

4. 구조분석

폴리에스터 폴리올 I과 폴리우레탄 접착제의 구조분석을 위해 FT-IR(JASCO 4100)을 이용하였고 NaCl window에 도포하여 측정하였다.

5. 열적 성질 측정

열분석을 위해 DMA(DMA 8000, Perkin Elmer)를 이용하여 승온속도 2℃/min로 온도범위는 -10℃에서 50℃까지에서 주파수는 1 Hertz로 실험을 진행 하였다. 열분해 특성을 확인 하기 위해 TGA(TGA 4000, Perkin Elmer)를 이용하여 질소 기류 하에서 10℃/min의 속도로 50℃부터 600℃까지의 범위로 측정하였다.

Table 2. Recipe of Polyurethane Adhesives

Sample code	Amount (mol)				
	Polyol	EG	BD	PG	TDI
PU - 1	1	0.1	-	-	0.5
PU - 2	1	-	0.1	-	0.5
PU - 3	1	-	-	0.1	0.5

Table 3. Mixing Ratio of Polyurethane Adhesives for Adhesion Test

Sample code	PU	경화제	EA	Coupling agent
PU-1	100	15	130	-
PU-1 (0.5)	100	15	130	0.5
PU-1 (1.5)	100	15	130	1.5
PU-2	100	15	130	-
PU-2 (0.5)	100	15	130	0.5
PU-2 (1.5)	100	15	130	1.5
PU-3	100	15	130	-
PU-3 (0.5)	100	15	130	0.5
PU-3 (1.5)	100	15	130	1.5

6. 접착력 측정

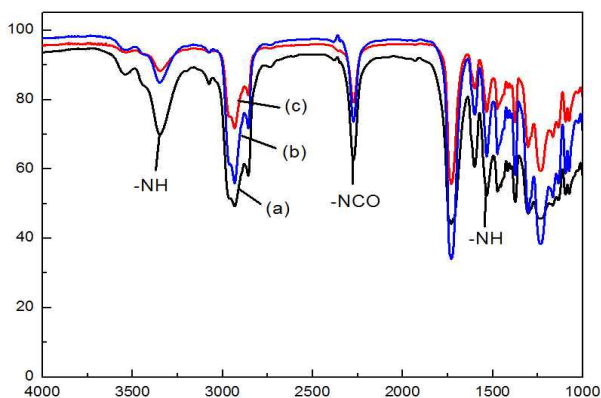
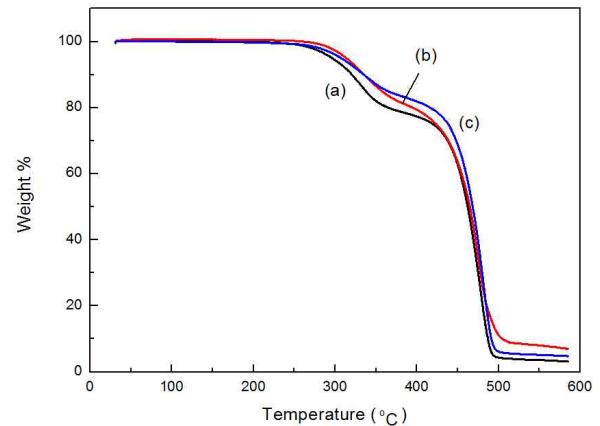
폴리에스터 폴리올의 접착력 측정을 위해 아래와 같은 방법으로 시험을 진행하였다.

폴리에스터 폴리올 100 g에 경화제(TMP+TDI ADDUCT)를 10 g을 배합 한 후 0.015 mm의 PP Film에 7번 코팅 붓으로 코팅 후 80 °C 에서 10 초간 건조한다. 그 위에 다른 PP film을 놓고 고무롤로 롤링 후 55 °C에서 24 시간 경화시켜 접착된 필름을 만든다. 만들어진 필름을 폭 15 mm로 잘라 시편을 만들고 UTM (INSTRON 4465)을 이용하여 10 mm/min의 인장 속도로 측정하였다. 폴리우레탄 접착제의 접착력 측정을 위한 경화제의 배합비는 Table 3에 나타났다.

III. 결과 및 고찰

1. FT-IR에 의한 구조해석

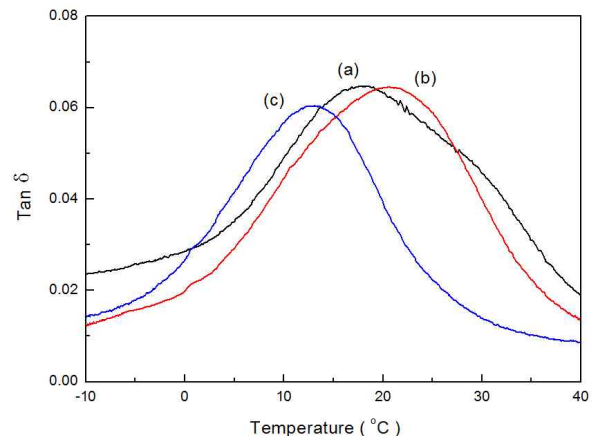
Sebacic acid를 병용한 폴리에스터 폴리올로 중합된 폴리우레탄 접착제의 구조를 FT-IR로 확인하였다(Figure 1). 측정결

**Figure 1.** FT-IR spectrum of polyurethane adhesive; (a) PU-1, (b) PU-2, (c) PU-3.**Figure 2.** TGA thermograms of polyurethane adhesives; (a) PU-1, (b) PU-2, (c) PU-3.

과 3600 cm^{-1} 부근에서 폴리올의 -OH 기가 관찰되고 2950 cm^{-1} 에서 sebacic acid의 -CH shoulder가 나타났다. 또한 ester의 carbonyl group이 1730 cm^{-1} 부근에서 나타나고 isophthalic acid의 벤젠 고리가 1600 cm^{-1} , 740 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 또한 3300 cm^{-1} 부근과 1530 cm^{-1} 에서 우레탄기 중의 -NH 피크가 관찰되고 2270 cm^{-1} 에서 -NCO 피크가 관찰되는 것으로 미루어 폴리우레탄 접착제의 중합이 잘 되었음을 확인할 수 있었다.⁷

2. 열적 특성

폴리우레탄 접착제의 열적 특성을 확인하기 위해 Figure 2와 3에 각각 TGA thermogram과 DMA로 측정된 T_g 결과를 나타내었다. PU-2의 초기 분해 온도는 약 270 °C로 열적 안정성이 가장 우수했고 PU-3, PU-1의 순서로 초기 분해 온도가 감소함을 알 수 있었다. 또한 TGA thermogram에서 2단계에 걸쳐 분해가 일어나는 이유는 우레탄그룹의 분해가 먼저 일어난 후 소프트 세그먼트의 분해가 일어나기 때문이다.⁸ DMA 측정

**Figure 3.** DMA thermograms of polyurethane adhesives; (a) PU-1, (b) PU-2, (c) PU-3.

결과에서는 PU-2의 T_g 가 19.7 °C로 가장 높고 PU-1 이 16.6 °C, PU-3 가 12.2 °C 로 나타났다. PU-2의 내열성 및 T_g 가 높은 이유는 하드 세그먼트의 구조가 열적 성질, 인장강도, 경도, 탄성율에 영향을 미치는데 BD로 구성된 하드 세그먼트는 대칭성을 가져 수소결합을 하기가 용이하고, 충전성이 높고 결정성이 좋아지기 때문으로 생각된다.

3. 폴리올의 성분에 따른 접착력

Figure 4에 폴리올의 성분에 따른 접착력 측정결과를 나타내었다. Dicarboxylic acid의 종류로 sebacic acid(ES-2)와 adipic acid(ES-3)의 접착력을 비교한 결과 ES-2의 접착력이 470 gramf/15mm으로 ES-3의 측정결과인 340 gramf/15mm 보다 훨씬 우수한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 sebacic acid가 $-CH_2$ (methylene)의 갯수가 8개로 adipic acid 보다 응집에너지가 높기 때문에 접착력이 우수한 것으로 보여 진다. Glycol의 종류로 ethylene glycol (ES-2)과 1,2-propylene glycol (ES-4)를 비교한 결과는 ES-4의 접착력이 500 gramf/15mm으로 ES-2보다 접착력이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 1,2-Propylene glycol과 같이 $-CH_3$ (methyl)를 포함한 가지달린 구조가 직쇄상 구조보다 접착력이 우수한 것은 methyl기의 응집에너지가 ethylene glycol의 methylene기보다 높기 때문으로 생각 된다.⁹ ES-5, ES-6 와 같이 isophthalic acid의 비율이 높아지면 aromatic ring의 응집에너지는 높지만 접착제가 단단(hard)해지기 때문에 접착력이 낮아지는 것으로 보여 진다. ES-1은 aliphatic구조로 이루어져 응집에너지가 낮아 접착력이 낮은 것으로 보여지고, ES-7은 aromatic 구조이지만 1,6-hexane diol과 같이 비교적 긴 사슬구조의 glycol이 단단한 특성을 줄여 주어 접착력을 유지시켜 주는 것으로 판단된다.

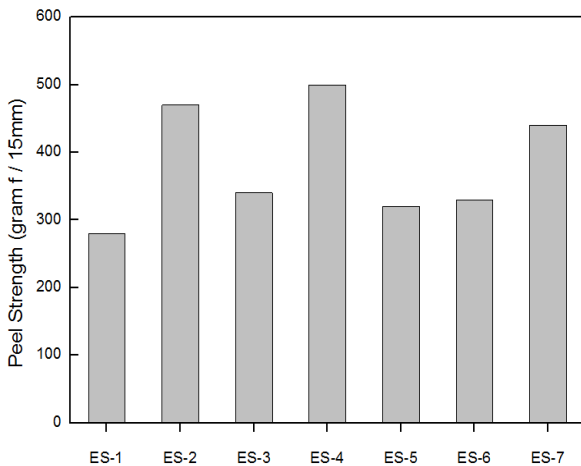


Figure 4. Adhesion strength test result of polyester polyol.

4. 쇠연장제에 따른 접착력

Figure 5는 폴리우레탄 접착제를 구성하는 쇠연장제의 성분 변화와 coupling agent의 함량에 따른 접착력 측정결과이다. 쇠연장제로 1,4-butane diol(PU-2)의 접착력이 961 gramf/15mm로 가장 우수한 이유는 폴리우레탄 접착제의 구조에서 짝수의 글리콜을 사용하면 최저의 에너지로 당겨져 늘어나는 conformation을 가지고 수소결합을 하기 쉬워져 접착력이 높아지는 것으로 보인다. 또한 coupling agent의 함량에 따른 접착력 측정결과 coupling agent의 함량을 0.5% 첨가한 것이 1.5% 첨가한 것 보다 높은 접착력을 나타내는 것을 알 수 있었다. 그 이유는 무기물과 결합하는 메톡시기와 유기물과 결합하는 에폭시기의 총 결합력에서 실리콘 화합물의 특성인 슬립성을 뺀 실제 결합력의 증가율이 coupling agent의 함량이 0.5% 첨가된 것이 크기 때문으로 판단된다.¹⁰

IV. 결론

폴리에스터 폴리올을 중합하여 각 중합물의 성분에 따른 접착력을 측정하여 보았다. 이염기산의 경우 aliphatic dicarboxylic acid와 aromatic dicarboxylic acid의 몰 비율은 1:1정도가 되면 중합하기가 용이하다.

Aliphatic dicarboxylic acid 단독으로 사용하면 접착력이 현저하게 떨어지고 aromatic dicarboxylic acid 단독으로 사용하면 승화하는 성질이 있어 중합하는데 주의를 하여야 하고 접착제로서 너무 단단하여 사용하기가 어렵다. 글리콜의 경우 선형 구조와 가지구조의 몰 비율의 조절에 의해 접착력에서 차이를 보인다. 쇠연장제는 BD를 사용하면 접착력과 내열성이 우수하다. 피마자유 유래의 sebacic acid를 병용한 폴리에스터 폴리올을 사용하여 폴리우레탄 접착제를 중합하고 접착력을 테스트

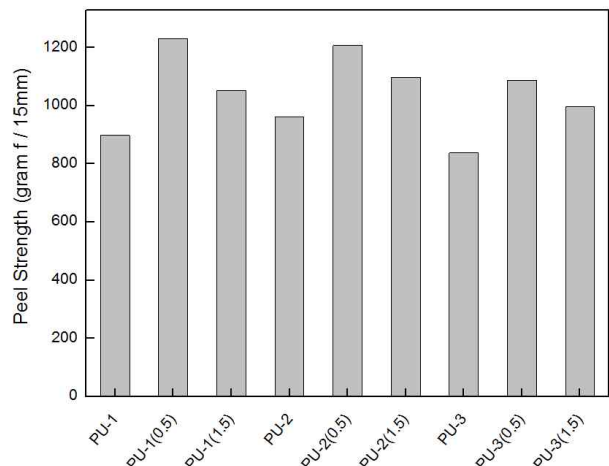


Figure 5. Adhesion strength test result of polyurethane adhesive.

트 한 결과 종래의 석유 유래의 adipic acid를 병용한 것보다 우수한 것으로 나타났다. 제조원가 측면에서는 높을 수 있으나 앞으로 요구되는 친환경 소재의 개발에 다양하게 응용될 것이라고 생각된다.

감사의 글

본 논문은 2012년도 교육과학기술부의 재원으로 과학벨트 기능지구지원사업의 지원을 받아 수행된 연구임(과제번호: 2012k001554).

Reference

1. K. L. Mirral, *Adhesive technology and applications*, Marcel Dekker Inc., New York, 2003.
2. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers", Elsevier, New York, 1991.
3. NPCS Board of Consultants & Engineers, "Polymer materials and application", Anshan Ltd., UK, 2008.
4. 고니시, "최신 폴리우레탄의 설계, 개질과 고기능화기술 전집", Technical Information Institute Co., Ltd., 2007.
5. S. Y. Choi, U. R. Cho, "Study on synthesis and properties of water-born polyurethane", *Elast. Compos.*, **40**, 4 (2005).
6. J. H. Chun, "Synthesis and properties polyurethane dispersion containing monomeric diol", *J. Adhesion and interface*, **11**, 3 (2010)
7. Donald L. Pavia, "Introduction to spectroscopy", Brooks/Cole pub. co., 2009.
8. S. O. Hwang, U. R. Cho, "A study on synthesis of polyurethane/ functionalized graphene nanocomposites by in-situ intercalation method", *Elast. Compos.*, **47**, 3 (2012).
9. Sina Ebnessajjad, "Adhesives Technology Handbook", William Andrew Pub., 2008.
10. H. I. Ryu, "A study on the effect of chain extenders on the properties of TDI-based aqueous polyurethane adhesive", *J. Korean Ind. Eng. chem*, **12**, 8 (2001).