



Synthesis and Adhesion Properties of Waterborne Polyurethane Adhesives for Footwear according to Polyol Blending

Min Ji Choi*, Boo Young Jeong*, Jung Mi Cheon, and Jae Hwan Chun[†]

Polymer Surface Research Division, Korea Institute of Footwear and Leather Technology (KIFLT), Busan 47154, Korea

(Received March 10, 2017, Revised March 27, 2017, Accepted March 28, 2017)

Abstract: In order to improve the water resistance, we synthesized waterborne polyurethane by using polyester polyol, poly(propylene carbonate) (PPC), 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate (H₁₂MDI), and dimethylolpropionic acid (DMPA). The properties of the synthesized waterborne polyurethane using poly(propylene carbonate) (WPUP) were evaluated by FT-IR, ¹H-NMR, GPC, DSC, TGA, and UTM. The mechanical properties increased while the adhesion properties decreased with the increase in the amount of PPC. The highest water resistance was shown when the ratio of polyester polyol to PPC was 9:1.

Keywords: waterborne polyurethane, poly(propylene carbonate), water resistance, adhesive

Introduction

폴리우레탄(polyurethane)은 1937년 독일의 Otto Bayer에 의해 개발되었으며, 다양한 구성성분을 가지고 있고 반응성이 우수하여 여러 분야에서 폭넓게 사용되고 있다. 폴리우레탄은 분자 내에 2개 이상의 알코올기(-OH)를 가진 polyol과 2개 이상의 이소시아네이트기(-NCO)를 가진 polyisocyanate의 결합으로 생성되는 다수의 우레탄결합(-NHCOO-)을 가지는 고분자 화합물이다.^{1,2} 폴리우레탄은 연질부분(soft segment)과 경질부분(hard segment)으로 나눌 수 있으며 연질부분에 속하는 폴리올(polyol)은 폴리에스테르형 폴리올(polyester polyol)과 폴리에테르형 폴리올(polyether polyol)로 구성되어 있다.³⁻⁵ 폴리우레탄은 원료의 종류나 배합 비율을 달리함에 따라 경도, 열안정성, 접착강도 등 물리적 특성의 조절이 가능하여 경질-연질 폼, 고무탄성체, 도료, 접착제, 합성피혁, 실링제 등에 적용이 가능하다. 신발 산업에 사용되는 대부분의 접착제는 천연고무 또는 클로로프렌 고무를 이용한 용제형 접착제가 주로 제조되어 왔으나, 현재는 폴리우레탄 접착제가 가장 많이 사용되고 있다. 주로 사용되는 폴리우레탄 접착제는 용매를 사용한 solvent-borne의 형태로 도포 공정에서 휘발성 유기물질(volatile organic compounds, VOCs)에 의한 공해 물질의 배출로 인한 환경오염과 인체에 대한 유해성 등의 문제가 있다.⁶ 이와 같은 문제로 인해 점차 유기용제를 거의

사용하지 않거나 최종 공정에서 모두 제거하기 때문에 유독성 용제가 거의 없고, 환경에 대한 오염이나 인체에 일으킬 수 있는 유해성, 화재의 위험이 용제형 접착제에 비해 낮은 수성 폴리우레탄 접착제로 전환되고 있는 추세이다.^{7,8} 수성 폴리우레탄 접착제는 접착강도, 인장강도, 열적 특성, 내약품성 등을 고려하여 주로 ester계 polyol, 지방족 isocyanate 및 diol로 합성된다. Ester계 polyol은 구조 내에 ester group을 가지며 이러한 구조는 수분에 의해 쉽게 분해를 일으킬 수 있고, 우레탄 결합 자체도 수분이나 알칼리에 의해 쉽게 분해될 수 있다. 또한 수성 폴리우레탄을 제조하기 위해 사용된 카르복실기를 가지고 있는 ionomer의 영향으로 폴리우레탄의 내가수분해성, 내열성 및 내수성이 저하되는 단점을 가진다.⁹⁻¹² 따라서 본 연구에서는 내수성 향상을 위해 내수성이 우수한 PPC를 기존에 신발용 접착제에 사용된 polyester polyol과 병용하여 이와 같은 단점을 보완하고자 하였다. Polyester polyol, PPC, isocyanate, ionomer를 사용하여 합성한 수성 폴리우레탄을 FT-IR, ¹H-NMR, GPC, DSC, TGA 및 UTM 등을 사용하여 PPC 함량에 따른 조성비 변화를 통한 물성 변화, 분자량 특성, 열적 특성, 접착강도 및 내수성 등의 특성을 확인하였다.¹³

Experimental

1. 시약 및 재료

본 연구에서는 수성 폴리우레탄 합성에 사용된 폴리올인

[†]Corresponding author E-mail: jhchun@kiflt.re.kr

*These authors contributed equally to the work.

Table 1. Materials Used in WPUP Synthesis.

Material	Name	M.W.	Abbreviation	Manufacturing
Polyol	DT 2040	2000.00	B-20	Daewon polymer
	Poly(propylene carbonate) diol	2000.00	PPC	Novomer
Ionomer	Dimethylol propionic acid	134.13	DMPA	Aldrich chemical
Catalyst	Dibutyltin dilaurate	631.56	DBTDL	Aldrich chemical
Isocyanate	4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate	262.35	H ₁₂ MDI	Aldrich chemical
Neutralizer	Triethylamine	101.19	TEA	Junsei chemical
Chain extender	Ethylene diamine	60.10	EDA	Junsei chemical

DT 2040 (Mw=2000 g/mol, 대원폴리머(주)), poly(propylene carbonate) (Mw=2000 g/mol, Novomer)을 80°C 이상의 진공 오븐에서 수분기를 0.01% 미만으로 8시간 이상 정제하여 사용하였다. 또한 지방족 이소시아네이트인 4,4'-dicyclohexylmethane diisocyanate (H₁₂MDI, Aldrich chemical), 사슬연장제로는 ethylene diamine (EDA, Junsei chemical), 친수성기의 도입을 위한 dimethylol propionic acid (DMPA, Aldrich chemical), 촉매는 dibutyltin dilaurate (DBTDL, Aldrich chemical), 중화제는 trimethylamine (TEA, Junsei chemical)로 정제 없이 사용하였다. 접착 평가에 사용된 시편은 가황 고무를 사용하였고, 고무용 수성 프라이머로는 PR-505 (Henkel)를 사용하였다.

2. 수성 폴리우레탄(Waterborne polyurethane using PPC, WPUP)의 합성

교반기, 환류 냉각기, 질소 주입구가 설치된 500 ml 4구 반응기에 vacuum oven을 이용하여 80°C에서 탈포한 DT 2040, PPC와 DMPA를 칭량하여 투입한 후 1시간 이상 균일하게 혼합하였다. 그 후 질소 분위기에서 촉매인 DBTDL을 투입한 후 약 10분 동안 교반하였고, H₁₂MDI를 1시간 동안 천천히 적가한 후 약 3시간 동안 반응시켰다. 폴리우레탄 프리폴리머의 합성반응은 dibutylamine back-titration (DBA)법을 이용해 확인하였으며, 이론적 NCO 함량에 도달할 때까지 합성반응

을 진행하여 prepolymer를 합성하였다. 반응 온도를 30°C로 낮추고 제조된 prepolymer에 계산된 양의 TEA를 고형분의 5%로 MEK에 희석시켜 투입한 후 30분 동안 중화반응을 진행하였다. 그 후 증류수를 일정한 속도로 투입하여 800~100 rpm에서 교반하여 유화를 진행한 뒤 EDA를 dropping하여 사슬연장반응을 진행하였다. 이 때 고형분의 함량은 30 wt%로 하였다.

3. 합성된 WPUP의 측정 및 분석

WPUP의 각 반응 단계별 생성물의 합성 유무를 확인하기 위해 Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR)를 사용하였다. 파장범위 4000~400 cm⁻¹에서 주사회수 32, 해상도 4 cm⁻¹로 스펙트럼을 분석하였다. 또한 THF를 용매로 45°C의 펄스 폭(pulse width), 1.704 sec의 지속시간(acquisition time)과 1.0 sec의 펄스지연시간(relaxation delay time)을 조건으로 500 MHz Agilent NMR system을 이용하여 ¹H-NMR spectra를 측정하였다. 분자량 및 분자량 분포를 알아보기 위해 GPC (gel permeation chromatography)를 사용하여 이동상은 0.1 M LiBr DMF, 유량은 1.0 ml/min, 칼럼의 온도는 35°C, columns는 waters columns (styrogel HR3, HR4, HR5E)의 조건으로 분석하였다. 열적 성질을 알아보기 위하여 DSC 및 TGA를 분석하였다. DSC (TA instrument, DSC Q-100)를 사용하여 온도범위 -90~200°C에서 승온 속도 10°C/min으로 분석하였으

Table 2. Composition of WPUP.

No.	DT 2040	PPC	DT 2040 : PPC ratio	H ₁₂ MDI	EDA	DMPA
WPUP-10-0	0.036	0	100 : 0	0.079	0.020	0.022
WPUP-9-1	0.033	0.004	90 : 10	0.079	0.021	0.022
WPUP-8-2	0.029	0.007	80 : 20	0.079	0.021	0.022
WPUP-7-3	0.025	0.011	70 : 30	0.079	0.021	0.022
WPUP-6-3	0.022	0.015	60 : 40	0.079	0.021	0.022
WPUP-4-6	0.015	0.022	40 : 60	0.079	0.021	0.022
WPUP-3-7	0.011	0.025	30 : 70	0.079	0.021	0.022
WPUP-2-8	0.007	0.029	20 : 80	0.079	0.021	0.022
WPUP-1-9	0.004	0.033	10 : 90	0.079	0.021	0.022
WPUP-0-10	0	0.036	0 : 100	0.079	0.021	0.022

(unit : mole)

며, 열 중량 변화를 알아보기 위해 TGA (TA instruments, TGA Q-5000)을 사용하여 상온에서 800°C에 걸쳐 승온 속도 10°C/min으로 분해 온도(T_d)를 측정하였다. 기계적 특성평가를 위해 만능 인장시험기(universal testing machine (UTM), DTU-900HMA)를 사용하여 인장강도, 신율을 측정하였다. 이 때 시편은 ASTM D 638 시험규격에 따라 제조한 후, 시험 속도를 500 mm/min, 시료의 두께는 0.5 ± 0.05 mm, 너비는 10 ± 0.05 mm로 하여 측정하였다. 합성된 WPUP의 접착강도는 신발 밑창용 고무를 2×10 cm²로 절단한 뒤 MEK로 세척하고 primer 처리한 후 합성된 WPUP에 Henkel에서 제조된 AFR-40을 5phr 첨가하여 섞은 후 일정량 도포하여 접착한 뒤 총 10개의 시료를 각각 30 min, 24hr가 지난 뒤 각각 3회씩 측정하여 평균값을 얻었다. 내수성평가는 접착강도 측정과 동일한 방법으로 접착한 뒤 KS M 3705 시험규격에 따라 접착한지 24시간이 지난 후 상대습도 95%±2, 70°C 조건하에서 3일동안 방치한 후 접착강도 평가를 진행하였으며 각각 3회씩 측정하여 평균값을 구하였다. 접착강도 평가는 만능 인장시험기 (UTM)를 사용하여 시험속도 150 mm/min의 조건으로 측정하였다.

Results and Discussion

합성된 WPUP의 FT-IR spectra를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1(a)는 DT 2040, PPC, DMPA의 반응을 나타낸 것으로 1730 cm⁻¹ 근처에서 polyester의 C=O stretch, 2880~2900 cm⁻¹ 근처에서 C-H에 의한 신축진동피크, 3300~3500 cm⁻¹ 근처에서 -OH peak가 나타난 것으로 보아 polyol이 포함되었음을 확인할 수 있었다. Figure 1(b)는 prepolymer의 FT-IR spectrum으로 우레탄 결합의 -COO peak가 약 1700 cm⁻¹ 근처에서 나타나고 -OH기에 의한 peak가 3400 cm⁻¹ 근처, N-H 신축진동

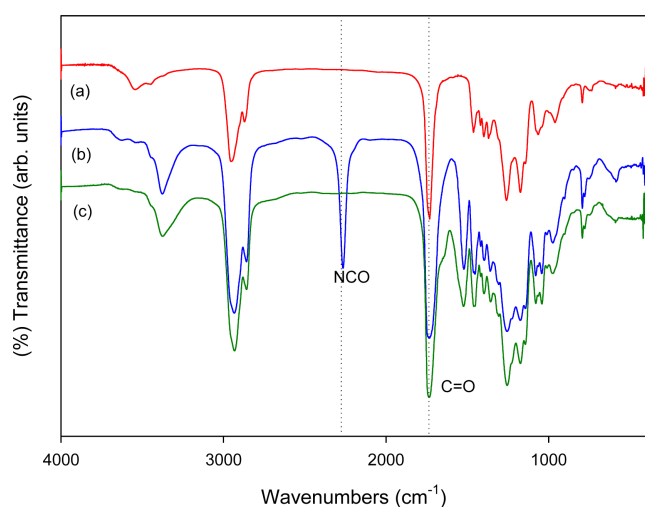


Figure 1. FT-IR spectra of the WPUP: (a) polyol/DMPA, (b) prepolymer, (c) WPUP.

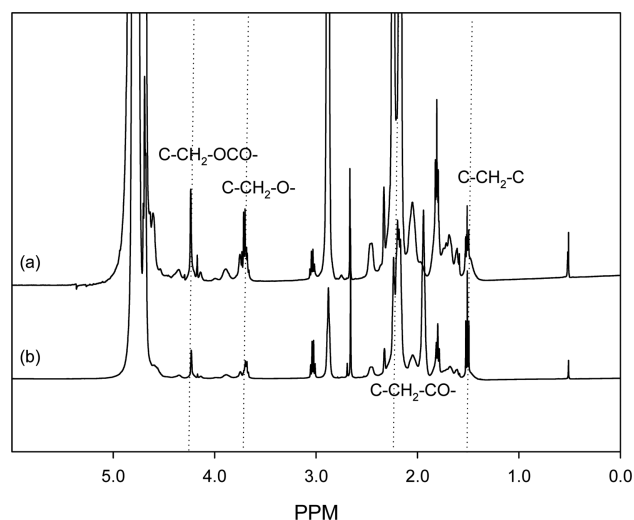


Figure 2. ¹H-NMR spectra of WPUP: (a) WPUP-10-0, (b) WPUP-4-6.

피크가 3200, 1500 cm⁻¹ 근처에 나타난 것으로 보아 우레탄기가 형성된 것을 확인할 수 있었다. 또한 반응하지 않고 남아있는 isocyanate의 NCO peak가 2270 cm⁻¹에서 관찰되었음을 확인할 수 있었다.¹⁴ Figure 1(c)는 유화가 완료된 후 EDA를 사용해 사슬연장반응을 진행시킨 FT-IR spectrum으로 prepolymer 단계에서 확인하였던 2270 cm⁻¹에서 나타났던 isocyanate의 NCO peak가 사슬연장반응이 완료된 후 완전히 사라진 것으로 보아 폴리우레탄의 합성이 완료되었음을 알 수 있었다.

Figure 2에 합성된 ¹H-NMR spectrum을 나타내었다. Figure 2(a)는 PPC를 사용하지 않고 합성한 WPUP-10-0, Figure 2(b)는 PPC를 사용하여 합성한 WPUP-4-6의 ¹H-NMR spectrum이다. Figure 2에서 보는 바와 같이 4.1 ppm에서 C-CH₂-OCO-, 3.6 ppm에서 C-CH₂-O-, 2.3 ppm에서 C-CH₂-CO-, 1.7 ppm에서 C-CH₂-C에 의한 공명 흡수선 피크가 나타난 것으로 보아 폴리우레탄이 합성된 것을 확인할 수 있었다.^{15,16} PPC를 사용하지 않은 WPUP-10-0의 ¹H-NMR spectrum과 PPC를 사용한 WPUP-4-6의 ¹H-NMR spectrum을 비교해보았을 때 서로 유사한 spectrum이 나타난 것으로 보아 PPC를 사용한 수분산 폴리우레탄이 합성되었음을 확인할 수 있었다.

Polyester polyol과 PPC의 비를 달리하여 합성한 수성 폴리우레탄의 GPC, DSC 및 TGA를 측정한 결과를 Table 3에 나타내었다. Table 3에서 보는 바와 같이 PPC의 함량이 증가함에 따라 수평균분자량(M_n)과 중량평균분자량(M_w)의 값이 점차 증가함을 확인할 수 있었다. 또한 PPC의 함량이 증가하면 다분산도(polydispersity) 또한 대략적으로 증가하는 경향이 나타난다. 이는 PPC 자체의 분자량 분포가 넓기 때문일 것으로 판단된다.¹⁷

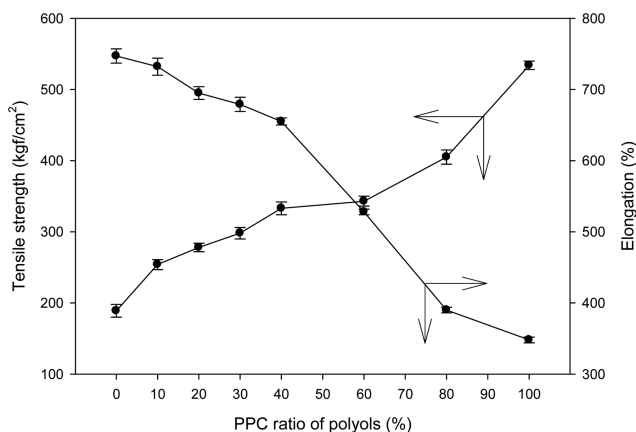
합성된 수성 폴리우레탄의 T_g 는 고분자 물질에 온도를 가했을 때 분자들이 활성을 가지며 움직이기 시작한 시점을 말

Table 3. Molecular Weight and Thermal Properties of WPUP.

No.	Mn	Mw	Polydispersity (Mn/Mw)	T _g (°C)	T _d (°C)
WPUP-10-0	55718	109360	1.96	-47.87	392.33
WPUP-9-1	65701	126911	1.93	-46.98	378.61
WPUP-8-2	47349	85699	1.81	-45.58	376.19
WPUP-7-3	53011	103738	1.96	-44.11	371.35
WPUP-6-3	60198	115781	1.92	-42.18	373.77
WPUP-4-6	67430	143079	2.12	-40.19	368.93
WPUP-3-7	66578	133707	2.01	-39.18	359.24
WPUP-2-8	71525	153862	2.15	-38.39	361.66
WPUP-1-9	80330	157328	1.96	-36.21	359.24
WPUP-0-10	74942	158644	2.12	-34.72	347.14

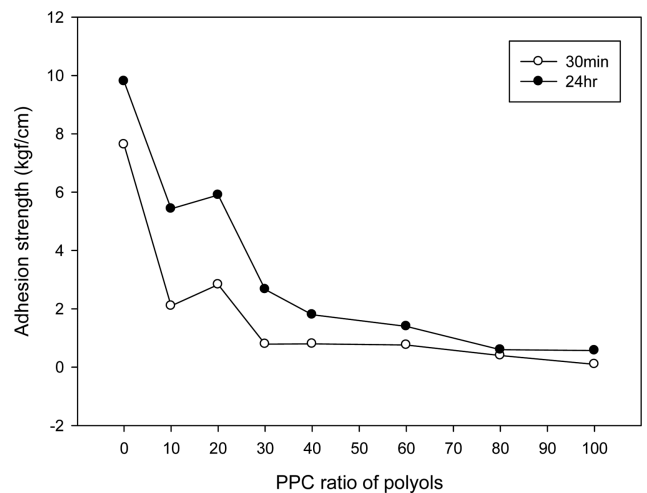
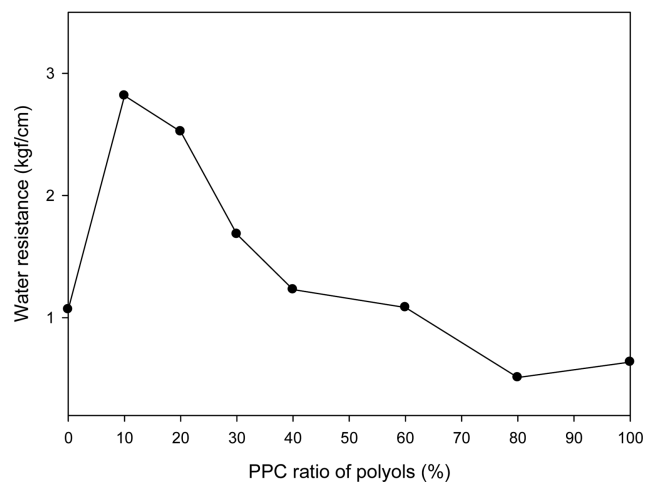
하며 T_g가 높을수록 더 큰 결정형을 가지고 있다.¹⁸ 상대적으로 더 큰 결정형을 가지고 있는 PPC의 함량이 증가함에 따라 T_g가 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 열 분해 온도(T_d)의 경우 polyester polyol을 단독으로 사용해 합성한 폴리우레탄보다 PPC를 사용하여 합성한 폴리우레탄이 더 낮게 나타나는 것을 확인하였고 열 안정성이 감소한다는 사실을 알 수 있었다. 열 분해 온도가 감소하는 것은 PPC를 사용하여 합성한 폴리우레탄의 가교밀도가 감소함으로 인해 열 안정성이 감소되었을 것이라고 생각된다.¹⁹

Figure 3은 polyester polyol과 PPC의 비를 달리하여 합성된 수성 폴리우레탄의 기계적 물성을 나타낸 결과이다. Figure 3에서 보는 것과 같이 PPC의 함량이 증가할수록 인장강도는 증가하고 신율은 감소하는 경향을 보인다. 인장강도가 증가하는 것은 폴리우레탄 내의 상대적으로 hard한 성질을 가진 PPC가 증가하기 때문인 것으로 판단되며, 이는 DSC의 결과와 일치하는 경향을 보인다. 또한 수성 폴리우레탄 내에 수소와 카르보닐기의 산소간 수소결합으로 가교를 형성하여 물리적 강도가 증가하고 분자의 유동성에 영향을 끼쳐 신율을 감소시키는 것으로 연구되었는데 이 때문에 인장강도가 증가한

**Figure 3.** Mechanical properties of adhesives according to the poly(propylene carbonate) content.

것으로 판단된다.²⁰⁻²⁴

Figure 4에 합성된 WPUP의 접착강도를 나타내었다. Figure

**Figure 4.** Adhesion strength of the WPUP according to poly(propylene carbonate) content.**Figure 5.** Water resistance of the WPUP according to poly(propylene carbonate) content.

4에서 보는 것과 같이 PPC의 함량이 증가함에 따라 접착강도는 감소하였다. PPC의 함량이 증가할수록 접착강도가 감소하는 것은 polyester polyol에 비해 상대적으로 hard한 성질을 가진 PPC의 함량이 증가함에 따라 응집력을 향상시키지만 접착제의 물성을 너무 hard하게 만들어 접착강도의 저하를 일으키는 것으로 판단된다.

Figure 5에 polyester polyol과 PPC의 비를 달리하여 합성된 WPUP의 내수성 평가 결과를 나타내었다. Figure 5에서 보는 것과 같이 polyester polyol과 PPC의 비가 9 : 1일 때 가장 높은 내수성을 나타내었는데 이는 PPC가 polyester polyol에 비해 좋은 내수성을 가지는 특성 때문이라고 판단된다.

Conclusion

본 연구에서는 polyester polyol과 poly(propylene carbonate)의 배합비를 달리하여 수성 폴리우레탄을 합성하였고, poly(propylene carbonate)의 함량에 따른 특성을 알아보았다. 합성된 수성 폴리우레탄의 구조를 FT-IR과 ¹H-NMR을 통해 확인하였으며 기계적 물성을 측정된 결과, PPC의 함량이 증가할수록 인장강도는 증가하고 신율은 감소하였다. 접착강도와 내수성을 평가한 결과, PPC의 함량이 증가할수록 접착강도는 감소하였고 polyester polyol과 PPC의 비가 9 : 1일 때 가장 높은 내수성을 나타내었다.

Acknowledgments

본 연구는 산업융합원천기술개발사업(10047652)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

References

1. K. H. Jin and U. R. Cho, *Elastomers and Composites*, **49**, 31 (2014).
2. H. J. Kim, *Rubber Technology*, **4**, 77 (2003).
3. Mark F. Sonnenschein, "Polyurethanes (Science, Technology, Markets, and Trends)", **1**, 10, John Wiley & Sons Inc (2014).
4. S. M. Kim, N. S. Kwak, Y. K. Yang, B. K. Yim, B. Y. Park, and T. S. Hwang, *Polymer (Korea)*, **29**, 253 (2005).
5. C. Y. Park, *Elastomers and Composites*, **49**, 245 (2014).
6. K. J. Ryu and C. Y. Park, *Journal of Environmental Science International*, **23**, 1909 (2011).
7. Y. S. Chun, Y. K. Hong, and K. H. Chung, *J. of Korean Ind. Eng. Chemistry*, **7**, 194 (1996).
8. J. S. Youm and H. J. Kang, *Polymer (Korea)*, **36**, 119 (2011).
9. Y. M. Lee, J. C. Lee, and B. K. Kim, *Polymer (Korea)*, **35**, 1005 (1994).
10. S. Choi, S. T. Noh, and B. B. Choi, *J. Ind. Eng. Chem.*, **5**, 52 (1999).
11. K. C. Frisch and D. Kempner, Eds, *Advances in Urethane Science and Technology*, **10**, 121 (1987).
12. R. Buscalla, T. Coner, and J. F. Stageman, *Polymer Colloids*, Elsevier, New York.
13. Y. W. Chang, J. B. Kim, K. H. Chung, Y. S. Chun, and J. S. Jung, *Elastomer*, **33**, 267 (1998).
14. S. H. Shin, *Synthesis and properties of Polyurethane Dispersion containing Monomeric Diol* (2010).
15. K. H. Kim, K. J. Ha, J. P. Wu, H. S. Park, and K. S. Kwon, *Korea J. Oil Fat Chem.*, **1**, 29 (1998).
16. D. J. Lee and H. D. Kim, *J. Korean Fiber Soc.*, **36**, 873 (1999).
17. S. H. Lee, Anish Cyriac, J. Y. Jeon, and B. Y. Lee, *Clean Technology*, **17**, 244 (2011).
18. D. I. Lim, J. S. Park, J. H. Park, J. C. Knowles, and M. S. Gong, *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, **28**, 274 (2013).
19. T. K. Kwe, *J. Appl. Polym. Sci.*, **27**, 2891 (1982).
20. J. B. Ahn, H. K. Cho, C. N. Jeong, and S. T. Nho, *J. of Korean Ind. Eng. Chem.*, **8**, 230 (1989).
21. A. W. McLennaghan and R. A. Petherick, *Eur. Polym. J.*, **24**, 1063 (1988).
22. J. C. Lee and B. K. Kim, *Polymer*, **19**, 223 (1995).
23. H. X. Xiao, K. C. Frisch, and N. Malwitz, *J. Appl. Polym. Sci.*, **54**, 1643 (1994).
24. A. Eceiza, M. D. Martin, K. de la Caba, G. Kortaberria, N. Gabilondo, M. A. Corcuera, and I. Mondragon, *Polym. Eng. Sci.*, **48**, 297 (2008).