

Butadiene 고무 변성 Polyurethane 접착제의 합성과 물성에 관한 연구

洪錫杓·崔相久
全北大學校 工科學 工業化學科
(1990年 7月 9日 接受)

A Study on the Synthesis and Physical Properties of Polyurethane Adhesives Modified with Butadiene Rubber

Suk-Pyo Hong, Sang-Goo Choi

Dept. of Chemical Tech., College of Eng., Chonbuk National University,
ChonJu 560-756, Korea
(Received July, 9, 1990)

ABSTRACT

Rubber-modified polyurethane resin which was prepolymer type terminated with NCO, was synthesized by reacting isocyanate groups[NCO] and hydroxyl groups[OH].

Polybutadiene rubbers which had OH groups in the side of rubber chains, were charged at ratio 0%~40% of solid component in reactants.

For products, physical properties were investigated experimentally.

The results obtained in experiment were as follows.

1. Liquid resin and dried film was good solubility and clarity at less than 25%, 20% of rubber without being related to sort.
2. G-1000 showed better properties than R-45HT in solubility, dring time and adhesive strength.
3. Dring time and adhesive strength were considerably influenced by molecular weigh and structure of rubber.
4. In using 25% of mixed rubber(G-1000/R-45HT=50/50), It represented best properties in dring time(10 minute) and adhesive strength(23Kg/cm²).

I. 서 론

폴리우레탄 접착제^{1~3)}는 유연성 및 고 접착력 면에서 뛰어난 물성을 가지고 있는데, 그 중에서도 prepolymer형의 우레탄 수지^{4~5)}는 고분자 말단에 반응성이 좋은 free NCO를 가지고 있기

때문에 공기 중에 있는 미량의 수분에 의하여 요소결합을 형성하여 경화되는 자연건조성을 가지고 있으며, 초산비닐계나 시아노아크릴계처럼 금속부품을 부식시키지 않기 때문에 최근 전자재료용 부품의 접착제로서 각광을 받고 있는데, 보통 폴리우레탄 수지의 내수성, 내충격성을 개량하기 위해서는 우레탄 수지에 액상 고무를 직접

혼합하는 방법⁶⁻⁷⁾들을 사용하고 있다.

이러한 분야의 연구로는, 1974년과 1977년 사이에 Arnold⁸⁾, Elmore⁹⁾, Wood¹⁰⁾등이 각각 전기절연성 물질로서 폴리부타디엔과 폴리우레탄의 정량적 혼합관계를 발표하였고, 1973년과 1978년에 Seymour¹¹⁾와 Schneider¹²⁾는 폴리우레탄 탄성체로서 부타디엔 고무의 사용을 연구한 결과들이 있다.

그러나 우레탄수지에 액상고무를 직접 혼합하여 접착제로 사용할 경우에는 서로 상용성이 불량한 관계로 장시간 방치한 상분리 현상이 일어나거나 건조도막이 불투명해지며 접착제로서의 물성은 떨어지게 된다.

이와같은 문제를 해결하기 위하여 본 연구에서는 TDI/TMP/PPG-1000/poly butadiene=37/9/14/0-40의 비율로서 액상고무(POLY BD R-45HT 및 NISSO PB G-1000)가 전체 합성수지 고형물중에 0%~40%가 되도록 혼합하고 butyl acetate 용매하에서 중합 반응시켜 prepolymer형 폴리우레탄 접착제를 제조한 후, 고무 함량에 따른 반응물의 액상 수지의 물성 및 접착특성 등을 시험하였다.

II. 실험

1. 시 약

고무 변성 폴리우레탄 수지를 합성하기 위한 원료로서 이소시아네이트로는 Bayer사의 TDI (tolylenediisocyanate, 2, 4-TDI 80%)를 사용하였고, 글리콜류로는 한국폴리올사의 PPG(polypropyleneglycol, 분자량 1000)와 서울화성(주)의 TMP(trimethylolpropane)을 사용하였으며, 폴리부타디엔 고무로는 Fig. 1에서 보여주는 바와 같은 구조를 가진 일본 출광석유(주)의 POLY BD R-45HT(1, 4 polybutadiene 80%, 분자량 2800)와 NISSO사의 NISSO PB G-1000(1, 2-polybutadiene, 분자량 1300)을 사용하였으며, 희석제로는 서울화성(주)의 butyl acetate를 사용하였고, 합성촉매로는 M&T사의 DBTDL(di-n-butyltindilaurate)을 사용하였다.

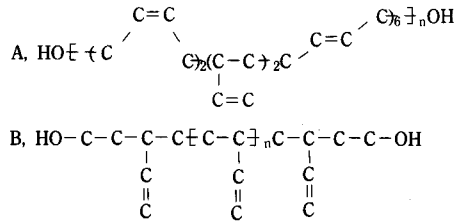


Fig. 1. The main structures of polybutadiene rubber.(A : POLY BD R-45HT, B : NISSO PB G-1000)

2. 수지 합성

합성수지는 용제인 부틸아세테이트속에서 50%의 불휘발분을 가지며, 고형분의 조성은 TDI/TMP/PPG 1000/polybutadiene rubber=37/9/14/0-40(Wt %)의 비율을 가지도록 설계하였다.

합성의 순서는 먼저 butyl acetate, TMP, PPG를 차례로 투입하고, 여기에 액상고무인 R-45HT/G-1000의 비를 0/100, 50/50, 100/0의 3종의 혼합 비로 조정하여 전체 고형분 중의 고무함량이 0~40%가 되도록 투입한 다음, 합성촉매로 DBTDL을 전체 고형물에 대하여 0.1Phr 투입한 후, N₂가스를 공급하면서 TDI를 40°C에서 1시간 동안 적하시킨 후 승온하여 65°C에서 2시간 동안 정온 반응시켜 고무 변성 폴리우레탄 수지를 합성하였다.

3. 물성시험

Free NCO 함량측정은 ASTM D 1638의 방법에 따라서 측정하였으며, 합성물의 분자량은 Butyl acetate를 제거하고 과량의 N-butylamine으로 분자 말단의 이소시아네이트에 부가반응 시킨 후 GPC(gelpermate chromatography)로 측정하였으며, 합성물의 점도는 Brookfield viscometer를 사용하여 측정하였고, 건조시간은 유리판 위에 150μm(wet film) 두께로 도막을 형성시킨 후 지축건조로 측정하였으며, 접착력은 ASTM D 1002의 방법에 따라서 접착 후 24시간 동안 자연건조시킨후 Instron사의 용량 5Ton인 만능시험기로 측정하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 합성물의 IR 분석

Fig. 2는 R-45HT/G-1000의 비가 50/50인 폴리부타디엔 고무가 합성물의 고형분 중 25%를 차지하는 폴리우레탄 수지의 IR spectra로서 wavenumber 1630~1590cm⁻¹에서 분자 내에 이중 결합을 가지고 있는 부타디엔 고무를 특성 peak들을 볼 수 있었고, 2280~2260cm⁻¹에서 free NCO의 이소시아네이트(-N=C=O)에 의한 peak를 볼 수 있었으며, 1560~1530cm⁻¹에서 이소시아네이트와 글리콜 간의 반응으로 형성되는 우레탄 결합(-O-C-N-)의 특성 peak를 볼 수 있었다.

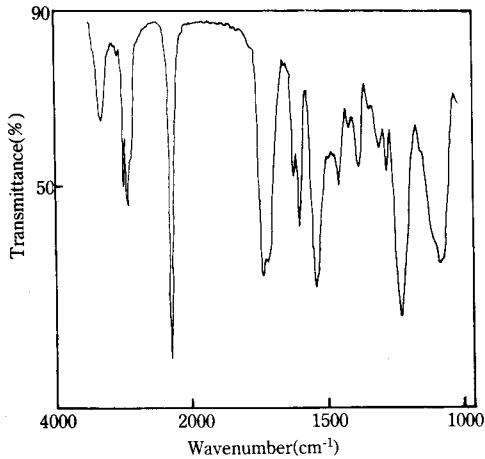


Fig. 2. IR spectra of rubber-modified polyurethane resin. composition : TDI/TMP/PPG-1000/R-45HT/G-1000=37/9/14/10/10

2. 합성물의 Free NCO

Fig. 3은 고무의 함량에 따른 수지내에 잔존하는 free NCO의 함량을 측정한 것인데, free NCO 값은 고무의 함량이 많아 질수록 작아지는 경향을 보이며 G-1000>혼합물<R-45HT의 순서로 높은 값을 가진다.

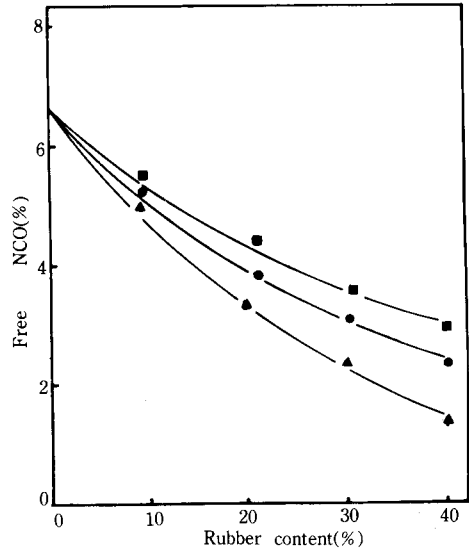


Fig. 3. Free NCO of polyurethane resin on polybutadiene rubber content.(■ : R-45HT, ● : R-45HT/G-1000=50/50, ▲ : G-1000) composition : TDI/TMP/PPG-1000/RUBBER=37/9/14/0-40 reaction condition : 40°C×1Hrs/65°C×2Hrs

R-45HT가 G-1000에 비하여 낮은 값을 가지는 것은 R-45HT가 상대적으로 G-1000에 비하여 분자량이 크기 때문에 이소시아네이트기와 반응하는 수가 당량적으로 부족하며, 또한 그 반응물은 G-1000보다 거대분자를 만들기 때문에 실제로 고무함량 25% 이상에서는 상용성 부족에 의하여 수지액의 상태가 불투명하였으며, 반응성도 떨어져 시간당 NCO의 저하폭도 적었다.

이것은 원료 액상 고무가 butyl acetate내에서는 글리콜이나 TDI성분과 어느정도 상용성을 갖지만 점차 반응이 진행되어 감에 따라 거대분자를 형성하여 상용성이 감소하게 되어 고무가 구상으로 말리게 되므로 수지액을 불투명하게 만들기 때문인 것으로 판단된다.

그리고 이론적으로 계산한 최종반응물의 free NCO는 2.5%~6.9%의 값을 가지고 있는데 실제 실험에서 얻은 값들은 그 보다 낮은 값을 보이는 것은 반응시 정상적으로 생겨나는 우레탄 결합

외에도 부반응으로 이소시아네이트 2합체¹³⁾, 알로파네이트 구조 및 뷰레트구조의 것¹⁴⁾이 발생되기 때문인 것으로 풀이되며, R-45HT/G-1000=50/50 혼합물의 경우가 G-1000와 R-45HT의 중간에 위치하고 있지 않고 오히려 R-45HT에 접근된 경향을 보이는 것은 혼합 사용시에 상용성이 좋지않은 R-45HT가 반응 되어감에 따라 입체장애 현상을 일으키면서 G-1000의 반응성을 상대적으로 떨어뜨리기 때문인 것으로 풀이된다.

그리고 실제 합성에서는 -OH와 -NCO간의 반응은 급격하게 일어나서 Fig. 4에서 보여주는 바와 같이 free NCO값은 TDI 적하가 끝난 반응 1시간 후에는 이미 초기값(30%~18%)의 반으로 줄어드는 경향을 보였으며, 3시간 반응 후에는 거의 반응이 완결되어 free NCO 값은 초기값의 20%이내로 나타났다.

3. 합성물의 점도

Fig. 5는 액상 고무의 함량에 따른 합성수지의 점도를 나타낸 것인데, 전체적인 경향은 고무의

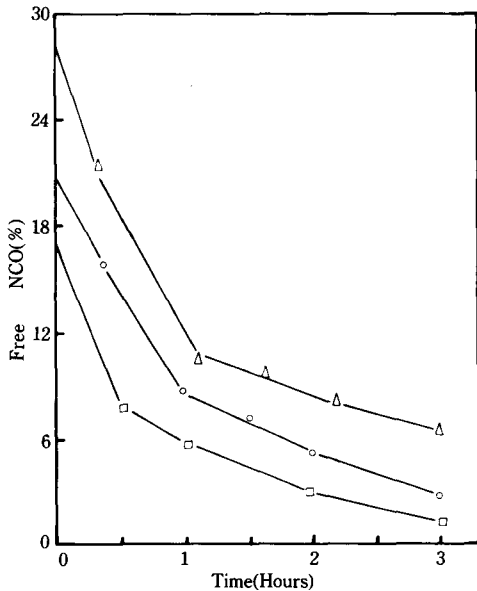


Fig. 4. Free NCO of polyurethane resin on reaction time.(△ : uncountaining rubber, ○ : G-1000 25%, □ : G-1000 40%)

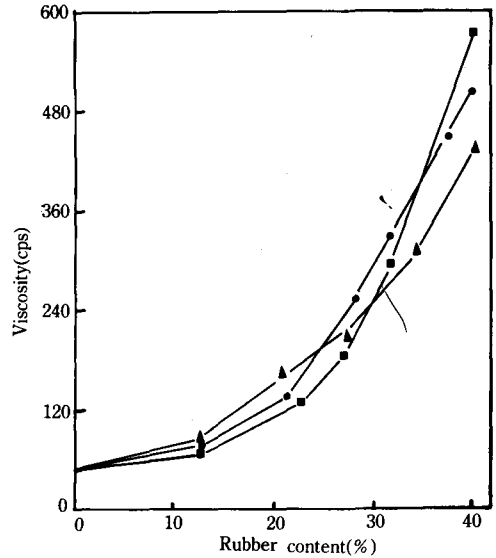


Fig. 5. Viscosity of polyurethane resin on polybutadiene rubber content.(■ : R-45HT, ● : R-45HT/G-1000=50/50, ▲ : G-1000) reaction condition : 40°C×1hrs/65°C×2hrs Test method; Brookfield viscometer

함량이 늘어남에 따라 점도는 상승하였으며 고무함량 25% 이상에서는 급격한 점도증가 현상을 나타내었다. 그 이유는 비극성인 고무함량의 증가에 따른 상용성 부족이 그 원인이며, 고무가 들어갈 경우에는 비뉴톤 유체의 성질이 더욱 커지게 되기 때문인 것으로 풀이된다.

고무함량 20%이하에서 R-45HT가 G-1000에 비하여 분자량이 더 높음에도 불구하고 낮은 점도를 보이는 것은 Fig. 1에서 보여주는 바와 같이 R-45HT는 구조 면에서 1.4 구조가 많기 때문에 1.2구조인 G-1000에 비하여 합성물의 구조가 선상으로 발달하기 때문인 것으로 판단되며, 30% 이상에서 R-45HT의 것이 고점도를 보이는 것은 반응에 의하여 성장한 분자량에 의한 것이라기 보다는 비상용성에서 오는 현상으로 보아야 할 것이다.

그리고, 고무를 과량으로 사용했을 경우에는 고무가 수지내에 미반응 상태로 남겨나 butyl acetate와의 상용성 부족으로 인하여 점도의 상

승이 일어나 G-1000의 경우에는 고무함량 35% 이상에서, R-45HT의 경우에는 고무 함량 25% 이상에서, R-45HT/G-1000=50/50의 경우에는 28% 이상에서 수지액이 불투명하였으며 상온에서 1시간 방치 후에는 고무가 침전되면서 심한 상분리 현상을 일으켰는데, 50/50 혼합물의 경우 반응물이 예상보다 적은 고무 함량에서 불투명해지는 것은 반응성이 좋은 G-1000이 내부에 먼저 반응되고 R-45HT가 외부에 반응되기 때문이라고 생각된다.

그리고, TMP는 다른 원료에 비하여 다관능이므로 사용량이 많을수록 가교도를 훨씬 더 높여주기 때문에 합성물의 점도는 급격히 증가하였으며, 상대적으로 TDI의 양이 많을수록 반응 종료에 의한 prepolymer의 형성이 빨라져 분자량은 작게 되고 점도는 떨어졌으며, TMP에 직접 고무가 반응 될 경우에는 PPG가 반응 될 경우보다 구조적인 불상용성이 더 크기 때문에 높은 점도를 나타내었고, TMP가 완전히 용해되지 않은 상태에서 TDI를 적하했을 경우에는 불균일반응에 의하여 ring상 화합물이 다량 발생하여 점도상승이 일어났으며, 미반응 -OH의 잔유로 인하여 저장안정성은 지극히 불량한 상태가 되었다.

그리고, 2, 4-TDI는 ortho와 para 위치에 이소시아네이트기를 가지고 있는데, 이 중 para 위치의 것이 ortho 위치의 것보다 반응성이 좋기 때문에 우선적으로 반응이 되며 ortho 위치의 것은 전자 유도론적인 현상, 공명현상, 입체장애 효과 등에 의하여 늦게 반응이 된다¹⁵⁾. 그러므로 para 위치의 것은 40°C에서 TDI를 적하시킬 때 먼저 반응이 되며 ortho 위치의 것은 40°C에서 일부 반응이 되며 잔량은 65°C에서 반응되는 것으로 보아야 하며, 반응온도가 높거나 촉매량이 과량일 때에는 ortho 위치에 고무가 반응 될 확률이 높아져서 옆에 붙어 있는 메틸기의 영향으로 상당한 점도증가 현상을 가져왔다.

4. 합성물의 분자량

Fig. 6은 고무함량에 따른 합성수지의 수평균

분자량을 나타낸 것인데, 분자량은 1500~4000의 값을 가지고 있으며 고무함량이 증가할수록 분자량도 커지는 경향을 보여주고 있다. 고무 종류에 따라서는 R-45HT>혼합물>G-1000의 순으로 낮은 값을 가진다. 여기서 G-1000의 경우가 더 낮은 분자량을 보이는 것은 전체적으로 고무의 분자량이 R-45HT에 비하여 작기 때문에 상대적으로 TDI의 농도가 커져 분자의 말단을 조기에 반응종료시키기 때문인 것으로 판단되며, 분자량은 고무가 반응하는 위치에 따라서도 많이 달라지는데 다른 원료들에 의해서 입체장애를 덜 받는 쪽으로 고무가 반응될 때 합성물은 낮은 점도를 가진다고 보아야 할 것이다.

그리고 TDI의 적하시간에 따라서는 적하 시간을 길게 하였을 경우 단위 시간당 반응종료 폭이 커지기 때문에 큰 분자량을, 짧을 경우에는 작은 분자량을 가졌으며, 반응순서에 따라서는 TDI에 PPG를 1차적으로 반응시키고 그 다음에 TMP나 고무를 반응시킬 경우에는 입체장애를

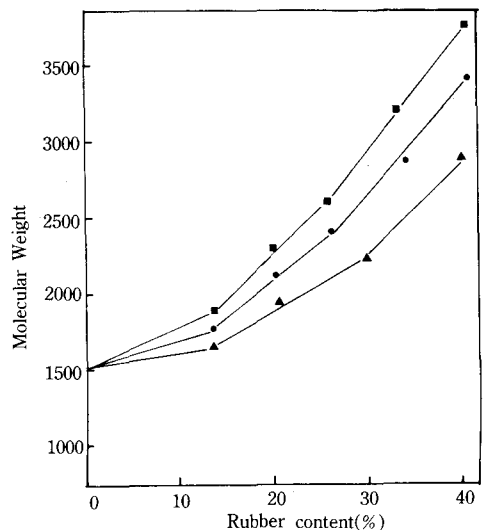


Fig. 6. Molecular weight of polyurethane resin on polybutadiene rubber content.(■ : R-45HT, ● : R-45HT/G-1000=50/50, ▲ : G-1000) composition ; TDI/TMP/PPG-1000/RUBBER=37/9/14/0-40 Test method ; gelpermate chromatography

덜 받게 되어 비교적 선상구조의 것이 발생하게 되어 점도는 2000정도의 낮은 쪽으로 나타났으며, TDI에 TMP나 고무를 먼저 반응시키고 PPG를 반응시킬 경우에는 결가지의 발생량이 커지기 때문에 입체장애 현상을 일으켜 부반응에 의한 이소시아네이트 2합체, 알로파네이트, 뷰렛의 것이 많이 발생되어 육안으로도 gel particle를 관찰 할 수 있었다.

5. 접착제의 건조속도

Fig. 7은 고무함량에 따른 건조시간을 나타낸 것인데, 지촉건조시간은 실제로 현장에서 사용시 접착 후 다음 작업을 할 수 있는 시간과 밀접하게 관계되므로 매우 중요한 특성이라 할 수 있다. 전체적인 경향은 고무함량이 증가할수록 늦은 건조시간을 보여 주었으며, 고무 함량 20~30%에서 가장 빠른 건조시간을 나타내었다. 이

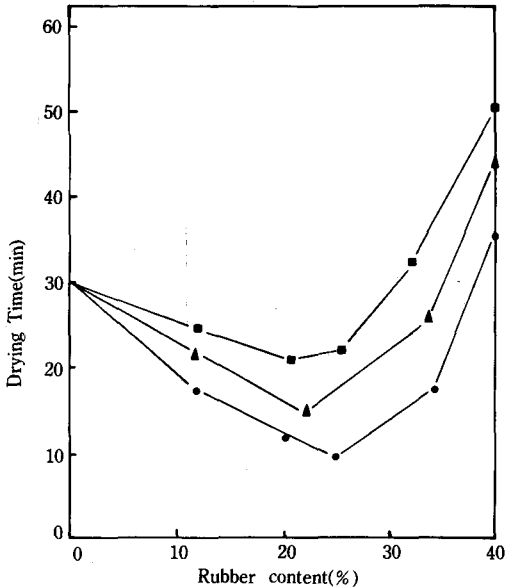


Fig. 7. Drying time of polyurethane resin on polybutadiene rubber content. (■ : R-45HT, ● : R-45HT/G-1000=50/50, ▲ : G-1000) composition ; TDI/TMP/PPG-1000/RUBBER =37/9/14/0-40 Test method ; tack free, film thickness ; 150 μ m(wet film)

것은 이 때의 상태가 분자량, free NCO의 양, 결가지의 발생정도에서 가장 알맞은 최적 상태를 이루고 있으므로 알맞은 크기로 성장한 고무를 포함하는 고분자물이 고무를 포함하고 있지 않은 것 보다 동물의 가교속도에 대하여 상대적인 외관 건조가 빨리 나타나기 때문인 것으로 풀이 된다.

그리고 일반적으로 결가지는 free NCO 값이 작을수록 TDI의 적하속도가 느릴수록 TMP의 양이 많을 수록 많이 형성되게 되고, 이로 인하여 겔보기 건조속도(지촉 건조)는 빨라지게 된다.

또한, 고무를 함량이 증가하여 30% 이상이 되면 상용성 불량에 의한 미반응 -OH의 양적 증가로 인하여 건조도막의 불투명함과 함께 건조시간이 길어지고 경도는 떨어지게 되며, TMP 함량이 증가할수록 건조속도는 빨라지며 경도도 높아지게 되는데, 실제적으로 건조도막은 R-45 HT의 경우 고무함량 20% 이상에서, 혼합물(R-45 HT/G-1000=50/50)의 경우 23% 이상에서, G-1000의 경우 28% 이상에서 각각 불투명 하였으며, 불투명한 정도는 도막 형성 후 시간이 지남에 따라 더 크게 나타나는데 그 이유는 건조시 용제 휘발에 의한 고무를 stretching이 완전하게 일어나지 못하기 때문이라고 생각된다.

그리고 도막 형성시 반응된 고무는 IPN'S(Interpentrating polymer networks)구조를 이루게 되고 미반응된 고무는 SEA-ISLAND구조를 이루게 되며,^{16~18)} 고무 입자의 크기는 고무를 투입량에 따라 커지지만 보통 처음 도막 형성 시에는 5 μ m정도이며 시간이 흐름에 따라 크기가 점점 작아져 완전 건조 후에는 1 μ m 이하의 크기를 가졌다.

6. 접착제의 접착력

Fig. 8은 고무 함량에 따른 접착력을 나타낸 것인데, 접착력 시험을 위한 금속 재질로는 알루미늄 A 3003을 사용하였는데 실제로 접착력은 소지의 종류, 용제의 종류 및 휘발속도, 합성수지의 분자량에 따라 크게 차이가 나는 것으로 되어 있는데,^{19~22)} 본 연구에서는 고무를 많이 질수록 표면장력이 떨어지고 침투효과가

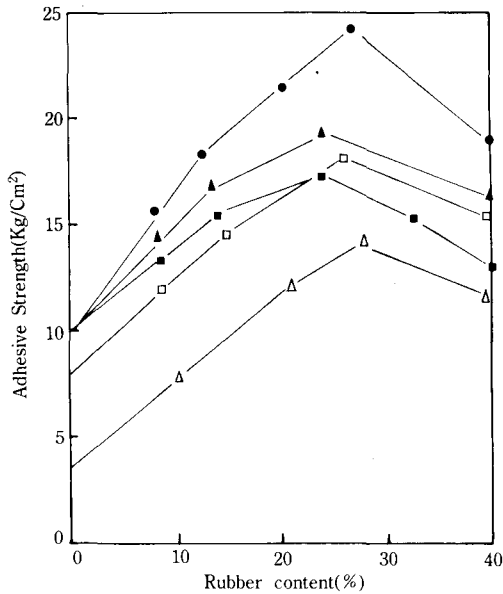


Fig. 8. Adhesive strength of polyurethane resin on polybutadiene rubber content.

- : resin containing R-45HT, at 25°C
 - ▲ : resin containing G-1000, at 25°C
 - : resin containing R-45HT/G-1000=50/50, at 25°C
 - : resin containing R-45HT/G-1000=50/50, at 120°C
 - △ : resin containing R-45HT/G-1000=50/50, at -20°C
- crosshead speed ; 2mm/min

작아 접촉각이 작아져서 접착력은 떨어지는 경향을 보였고, 그 값은 혼합물 >G-1000>R-45HT의 순서이고 고무함량 23%~28%일 때 가장 높은 값을 나타내었다.

이와같은 고무를 포함하는 상태가 높은 접착 강도를 보이는 것은 재료가 인장력을 받을 때 고무를 적당한 인장신율을 유지시켜 주기 때문이라고 판단되는데, 고무 함량이 적을 경우에는 강인성이 떨어지게 되고 과량일 때에는 고무를 비극성효과 때문에 상분리 현상이 일어나 실제로 접착력이 불량하였다.

R-45HT 반응물이 G-10000 반응물에 비하여

접착력이 낮은 이유는 상대적으로 R-45HT의 것이 분자길이가 더 길고 선상구조로 발달하기 때문이며, 극성결합으로 이루어진 우레탄 결합이 더 먼 거리에 형성되는 것도 한가지 요인이 된다. 그리고 120°C의 고온에서도 양호한 접착력을 보이는 것은 고무를 신율이 높기 때문에 알루미늄 재질과 함께 늘어나므로 접착력이 유지되는 것으로 판단되며, -20°C의 저온에서도 접착력이 원활하게 유지되는 것은 고무를의 Tg(-30°C~-40°C)보다는 약간 높은 온도에 있기 때문에 탄성이 어느 정도 발휘되고 있는 것으로 판단된다.

IV. 결 론

말단에 -OH를 갖고 있는 폴리부타디엔 고무 (POLY BD R-45HT 및 NISSO PB G-1000)가 전체 고형분 중 0~40% 차지하도록 반응시켜 얻은 폴리부타디엔 고무 변성 우레탄 접착제에 대하여 액상수지 물성 및 접착물성을 연구한 결과는 다음과 같다.

1. 수지액 및 건조 도막은 고무를 함량이 각각 25%, 20%이하일 때 고무를 종류에 관계없이 양호한 상용성을 가져 투명하였다.
2. G-1000은 R-45HT보다 상용성, 건조속도, 접착력에서 더 우수한 물성을 나타내었다.
3. 접착제의 건조시간 및 접착력에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 고무를의 분자량 및 분자 구조이며, 혼합고무(G-1000/R-45HT=50/50)를 25% 사용했을 때 건조시간(10분)과 접착력(23 Kg/cm²)에서 최고의 물성을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. 中澤 門, 井上, 染料と藥品, 12, 5(1967).
2. H. V. Boening, C. B. Miller and J. E. Shottafter, *J. Appl. Polym. Sci.*, 9, 523(1965).
3. S. L. Reegen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 10, 1247 (1966).
4. S. R. Sandler, *J. Appl. Polym. Sci.*, 11, 811(1967).
5. Bayer Co., Technical Information Bulletin

- (1988).
6. H. H. Abernathy, R. R. Radcliff, "The Adhesion of Fiber to Elastomers", 47(1947).
 7. T. J. Meyrick and J. T. Watts, "Trans. Inst. Rubber.", 150(1949).
 8. C. Arnold, *J. Elast. Plast.*, **6**, 238(1974).
 9. R. D. Elmore, "Use of EN-7 to Encapsulate Analyzer Assemblies", PDO 6989189(Sept 1974).
 10. C. B. Wood, "Evaluation of Conformal Coatings of Microelectronic Circuitry in Fuze Applications", HDL-TR 1777(March 1974).
 11. R. W. Seymour and S. L. Cooper, *Macromolecules*, **6**, 48(1973).
 12. C. S. Paik Sung and N. S. Schneider, *J. Mater. Sci.*, **13**, 1689(1978).
 13. J. S. Blair, *J. Ame. Chem. Soc.*, **56**, 907(1934).
 14. H. J. Kim, "Plastic Materials-Polyurethan Resins", DeaKang Press, 41(1976).
 15. J. W. Baker, "Electronic Theories Organic Chemistry", Oxford University Press, 5-30 (1973).
 16. J. g. Lee, *Lucky Polymer Tech.*, **5**(6), 60(1988).
 17. R. Schmid, F. Lohse, W. Fisch and H. Batzer, *J. Polym. Sci.*, **30**, 339(1970).
 18. A. Noshay, L. M. Robeson, *J. Polym. Sci.*, **12**, 689(1970).
 19. B. S. Gorton, *J. Polym. Sci.*, **8**, 1287(1964).
 20. B. G. Guak, *Lucky Polym. Tech.*, **4**, 70(1988).
 21. D. L. Hunston, J. L. Rushford and J. L. Bitner, *J. Elastomers and Plastics*, **12**, 133(1980).
 22. T. Young, "Philos. Trans. R. Soc. Lond.", **95**, 65(1905).