

## 液狀고무를 Blend한 Polyurethane 樹脂의 物性에 關한 研究

朴 城 河 · 崔 世 永  
清州大學校 理工大學 化學科

### A Study on the Physical Properties of Polyurethane Resin Blended With Liquid Rubber

Seong-Ha Park · Sei-Young Choi  
Department of Chemistry, Chongju University, Chongju, Korea

#### ABSTRACT

The properties of the mixed prepolymer-urethane in the range of 10-40 phr were observed. LBR and LCR have same functional group but different in structure of molecular. The viscosity of mixture depending on content of rubber, adhesive strength, thermal property and compatibility with a diluted solvent are as follows:

1. The viscosity of the mixture was influenced by solubility of the diluent for urethane resin and liquid rubber.
2. Adhesive strength showed the highest value at 30phr rubber, decreased gradually at above 30phr rubber. And LBR revealed better physical property than that of LCR.
3. The most effective factors affecting adhesive strength are molecular structure of rubber, the type of solvent, and volatility.
4. Urethane resin containing LBR showed better compatibility for solvent and faster drying velocity.
5. LBR showed more favorable compatibility and dispersion state than those of LCR by analyzing the results of SEM.

#### I. 서 론

Polyurethane 수지는<sup>1-3)</sup> 대개 분자 말단에 활성 isocyanate기를 가진 prepolymer이거나 hydroxy기를 가진 polyol의 형태이다. polyurethane수지의 내

수성, 내충격성을 개선하는 방법의 하나로 polyurethane 수지에 액상고무를 직접 배합하는 방법들이 사용되며,<sup>4-5)</sup> 최근에는 polyurethane 수지의 기계적물성과 열적성질의 향상을 위하여 다른 고분자수지나 액상고무를 배합하는 연구가 계속 진행되고 있다.<sup>6-8)</sup>

본 연구에서 사용된 liquid chloroprene rubber(이하 LCR이라함)는 액상고무로서의 특성 즉, 유동 특성, 접착성을 가지며 말단반응성의 액상 chloroprene 고무로서 상온에서는 수만으로부터 수십만 cps의 액상이다. 또한, 도입된 관능기 및 chloroprene 고무 특유의 가교활성점을 이용하여 경화시키는 것도 가능하며 고품의 elastomer로서도 이용할 수 있다. 한편, chloroprene고무의 우수한 성질 즉, 내열성, 내후성, 내약품성, 접착성, 난연성 등의 특성을 갖고 있는 LCR은 액상이기 때문에 난연성 sealing재의 base polymer로서, 또 반응성 연화제와 같은 개질제로 이용되는 등, 그 응용분야는 매우 넓다고 할 수 있다. 최근 생산, 시판되고 있는 많은 LCR type중에서 본 연구에 사용된 DENKA LCR FH-050은 분자중에 hydroxy기를 평균 2개 이상 갖는 새로운 type의 염소 분자를 갖는 polyol로서 diisocyanate류와의 반응에서 polyurethane 개질에 이용되기도 하고, elastomer, 접착제, sealing재 등의 용도로 이용되기도 하며, 빠른 경화성이 요구되는 용도에도 적합하다. 그리고, 또다른 polyurethane의 개질제로 선택되어 본 실험에 사용된 polybutadiene R-15HT(이하 LBR이라함)는 저분자량 수산기 말단의 액상 polybutadiene 고무로서 종래의 polybutadiene R-45HT에 비해 분자량이 절반이하로서 점도는 1/4정도로 낮기 때문에 주형이 용이하고, 저온 작업성이 양호하며, polyol 및 설펜장제와의 양호한 상용성을 나타내어 고무, polyurethane, epoxy수지, 기타 plastic의 반응성 가소제, 개질제, 무용제형 접착제, 도료, 아스팔트 개질제, 자동차용 탄성재료, 전기 절연재료, 각종 도목, 건축용 재료 등의 다양한 용도로 활용되는 새로운 성형 고무 재료이다.

Urethane 수지로 사용된 Desmodur R은 prepolymer형 urethane수지로서 분자말단에 반응성이 좋은 isocyanate기를 가지고 있기 때문에 공기중에 있는 미량의 수분에 의해 서로 결합하여 urea 결합을 형성하면서 경화되는 자연건조성을 가지고 있으며, 금속부

품을 부식시키지 않기 때문에 최근 전자재료용 부품의 접착제로서 각광을 받고 있다.

Isocyanate 접착제는 다른 접착제에 비하여 그다지 일반성을 지니고 있지 않은데도 흥미의 대상으로 되어 온 것은 그 접착성이 크기 때문이다. 그것은 화학적 반응성에 기인하며, 1차 결합에 의한 접착이 가능하다는 것이다. isocyanate가 1차 결합에 의한 접착이 가능한 이유는 그 반응성을 들수 있다. isocyanate기( $N=C=O$ )는 활성수소를 갖는 수산기(-OH), 아민류 등과 용이하게 반응한다. 또한, 분자 말단에 관능기(-NCO, -COOH 또는 -OH)를 가진 polybutadiene 고무와 chloroprene 고무도 urethane 수지의 isocyanate기와 반응하여 urethane 결합을 하거나 urea 결합을 형성하여 건조를 촉진시키고 기계적강도를 향상시키며 내화학 약품성을 증진시킨다. isocyanate와 hydroxy기의 반응은 혼합과 동시에 일어나며, 그 결과로 viscosity가 천천히 증가하고, 오래 방치하면 결국에 가서는 gel상태로 된다.

본 연구에서는 고무의 분자구조는 서로 다르고 관능기가 같은 액상고무 2종을 희석용매인 톨루엔에 용해시켜 prepolymer형 urethane 수지에 각각 혼합하였다. 이러한 방법으로 혼합한 혼합물을 고무의 종류와 배합비에 따른 혼합물의 물성을 비교 검토하기 위하여 다음과 같은 실험을 실시하였다.

첫째, 점도계를 이용하여 변량배합한 액상고무와 urethane 수지와의 점도를 측정하였다.

둘째, Universal tensile testing machine(UTM)을 사용하여 인장에 의한 전단력으로 접착력을 측정하였다.

셋째, Urethane 수지와 액상고무 혼합액의 작업성을 알아보기 위하여 지촉건조(tack free) 시간을 측정하였다.

넷째, urethane 수지와 액상고무의 분산상태 및 톨루엔과의 상용성을 scanning electron microscopy(SEM)으로 관찰하였다.

## II. 실험

### 1. 실험재료 및 시약

1) 4, 4', 4"-triphenyl methane triisocyanate: Bayer사의 prepolymer형 urethane oligomer인 Desmodur R을 사용하였다.

2) Liquid chloroprene rubber(LCR): 일본 DENKA KAGAKU KOGYO K. K.,의 DENKA LCR FH-050을 사용하였다.

3) Liquid polybutadiene rubber(LBR): 일본 출광 석유(주)의 polybutadiene R-15HT을 사용하였다.

4) 톨루엔: 일본 OSAKA MATSUNOEN CHEMICALS LTD.의 특급시약을 사용하였다.

### 2. 실험방법

#### 1) 배합표

본 실험에서 적용한 수치배합은 Table 1과 같이 행하였다.

**Table 1.** Recipe for polyurethane resin blended with liquid rubber

unit:phr

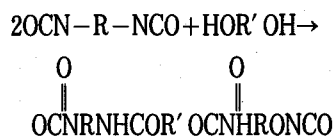
Recipe No. Material	C-1	C-2	C-3	C-4	B-1	B-2	B-3	B-4
polyurethane resin	100	100	100	100	100	100	100	100
LCR	10	20	30	40	-	-	-	-
LBR	-	-	-	-	10	20	30	40
toluene	10	20	30	40	10	20	30	40

#### 2) Polyurethane수지와 액상고무와의 혼합

Polyurethane 수지 Desmodur R 100g을 500ml의 비이커에 넣은 다음, 액상 고무 LCR, LBR을 urethane 수지의 전체 고형분에 대하여 10-40phr 범위 내에서 넣고, 여기에 희석 용매 toluene을 전체 혼합물에 대하여 10-40phr을 넣은 다음, 고속 교반기를

사용하여 3000rpm에서 20분간 균일하게 혼합 분산시켰다.

반응식은 다음과 같다.



#### 3) 점도 측정

점도 측정은 일본 Tokyo Keiki(주)의 viscometer model BH의 rotor No.1으로 500ml의 비이커속의 혼합물을 20rpm의 속도로 혼합물의 온도를 23°C로 유지하면서 측정하였다.

#### 4) 접착력 시험

접착력은 KS M 3734에 따라 실험실의 온도 20°C (20±5°C), 습도 65% (65±20%)로 하여 시험편 재료인 알루미늄판을 사용하여 접착면을 KS L 6003의 240번으로 연마하고, KS M 1513으로 충분히 세척 건조하여 접착 후, 실온에서 12시간 건조 후 시험하였다. 시험기는 universal tensile testing machine (Instron)을 사용하여, head speed를 10mm/min로 하여 시험편이 파괴될때의 최대하중을 측정하였으며, 실측한 접착면적(cm<sup>2</sup>)으로 나누어서 접착강도를 구했다.

#### 5) 열경화 후의 접착 시험

경화 후의 접착력은 실온에서 행한 접착 시험과 동일한 방법으로 시험편을 만들어 100°C에서 12시간 건조 후 시험하였다.

#### 6) 표면 특성

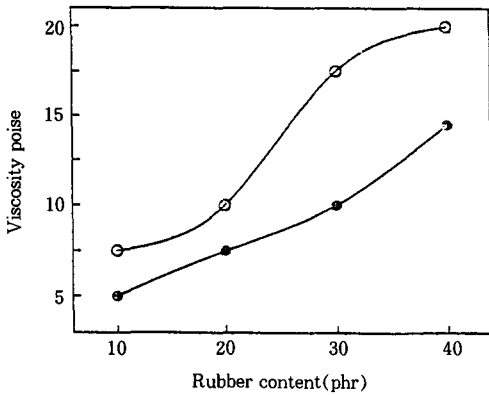
Polyurethane수지와 액상고무의 분산상태를 보기 위하여 SEM을 사용하여 표면을 관찰하였다.

#### 7) 건조 시험

건조시간은 유리판 위에 혼합수지를 150μm(wet film)의 두께로 도포한 후, 지촉건조시간으로 측정하였다.

**Table 2.** Viscosity of polyurethane resin blended with liquid rubber

		unit:poise							
Recipe No.		C-1	C-2	C-3	C-4	B-1	B-2	B-3	B-4
Test Item	Viscosity	7.5	10.0	17.5	20.0	5.0	7.5	10.0	14.5



**Fig. 1.** Influence of liquid rubber content on viscosity.

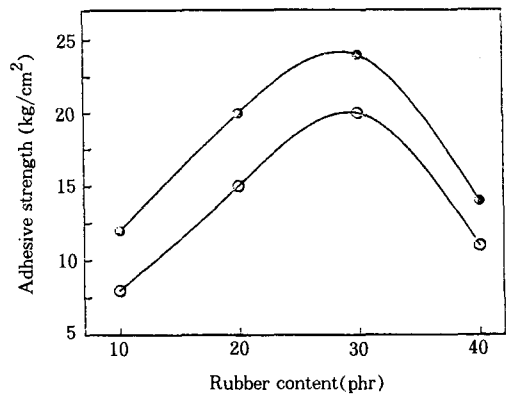
### III. 결과 및 고찰

#### 1. 점도 측정

Urethane 수지에 액상고무를 변량 혼합한 후에 나타나는 점도의 변화를 Fig. 1과 Table 2에 나타냈다. 일반적으로 urethane 수지에 적당량의 고무를 혼합하면 재료의 내충격성 및 상온 접착력은 향상 되지만, 고무의 함량이 증가됨에 따라 점차 상용성이 나빠져서 혼합물의 유동성이 떨어지게 된다. 고무의 함량이 늘어남에 따라 점도는 상승하였고, 고무함량 20phr과 30phr 사이에서는 급격한 점도 증가현상을 나타냈다. 그 이유는 비극성인 고무함량의 증가에 따른 상용성 부족이 그 원인이며, LBR을 혼합한 polyurethane 수지가 더 낮은 점도를 보인것은 희석용매(톨루엔)가 비극성인 LBR이나 isocyanate를 포함하고 있는 urethane oligomer 어느쪽과도 양호한 용해성을 나타내기 때문인것으

**Table 3.** Adhesion strength of polyurethane resin blended with liquid rubber

		unit:kg/cm <sup>2</sup>							
Recipe No.		C-1	C-2	C-3	C-4	B-1	B-2	B-3	B-4
Test Item	adhesive	8.0	15.0	19.0	11.0	12.0	20.0	24.0	14.0



**Fig. 2.** Influence of liquid rubber content on adhesion strength.

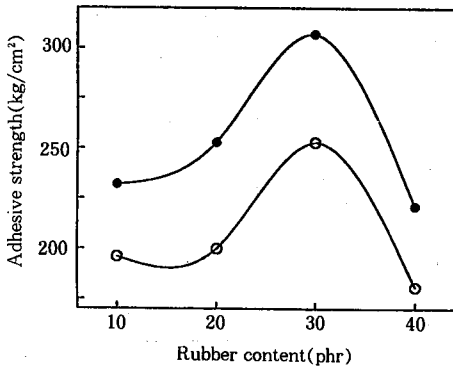
로 생각된다. 고무를 과량으로 사용했을 경우에는 고무가 수지내에 미반응 상태로 남거나 용매와의 상용성 부족으로 인하여 점도의 상승이 일어난 것으로 생각된다.

#### 2. 접착력

Table 1에 따라 배합한 시료의 인장에 의한 전단력으로 측정된 결과를 Fig. 2와 Table 3에 나타냈다. 희석제와 접착제간에 상용성이 좋을때는 수지 분자가 선형으로 배열되지만, 그러지 못할때에는 구부러지거나 말리는 상태로 배열되게 된다. 이러한 분자배향은 분자의 회전 자유도에 영향을 미치는데, 회전 자유도가 클때 분자는 자유분산되어 접착력이 증가하게 된다. 그러나 회전 자유도가 작으면 구부러지거나 말려있게 되며, 수지와 의 결합력이 떨어지고, 인장시험시 국부적인 응력집중이 생

**Table 4.** Adhesion strength of polyurethane resin blended with liquid rubber

		unit: kg/cm <sup>2</sup>							
Recipe No.	C-1	C-2	C-3	C-4	B-1	B-2	B-3	B-4	
Test Item									
adhesive	196	200	253	181	232	253	307	221	

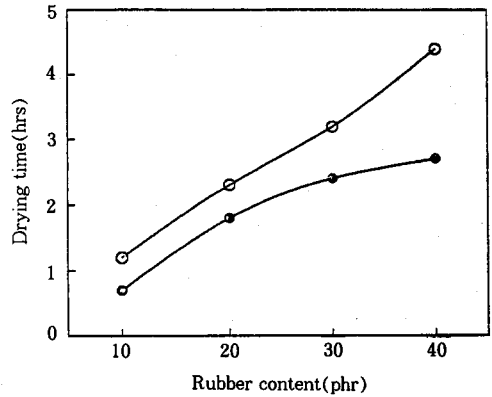


**Fig. 3.** Influence of liquid rubber content after cure on adhesion strength.

겨 낮은 접착력을 나타내게 된다.<sup>9)</sup> 고무함량이 증가 할 수록 접착강도도 증가하다가 25phr 이상에서는 저하되는 경향을 보였다. 접착력은 다른 염화비닐 접착제나 초산비닐 접착제에 비하여 비교적 높은 값을 보여주고 있는데, 이것은 urethane 수지가 극성이고 반응성이 크기 때문에 접착제 상호간이나 활성수소를 가진 피착제 표면에 2차원 또는 3차원적으로 강력하게 결합하기 때문이다.<sup>10)</sup> LBR을 혼합한 urethane수지가 더 우수한 접착력을 나타낸것은 용매가 고무에 대한 용해력이 좋아 고무분자의 배향을 자유롭게하여 균일한 분산이 이루어지게 하였기 때문이며, 휘발속도가 낮아 접착제가 수지 표면으로 양호하게 침투되는데 필요한 적절한 시간을 부여하기 때문이다. 접착력은 수지의 종류 및 분자량, 용제의 종류 및 휘발속도에 따라 크게 차이가 나는것으로 보고되어 있다.<sup>11-14)</sup>

**Table 5.** Drying time of polyurethane resin blended with liquid rubber content

		unit: time(hrs)							
Recipe No.	C-1	C-2	C-3	C-4	B-1	B-2	B-3	B-4	
Test Item									
drying time	1.2	2.3	3.2	4.4	0.7	1.8	2.4	2.7	



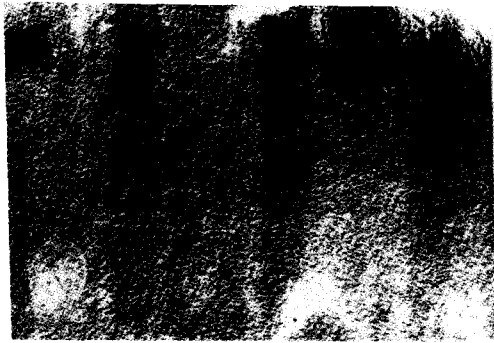
**Fig. 4.** Influence of liquid rubber content on drying time.

### 3. 열경화 후의 접착력

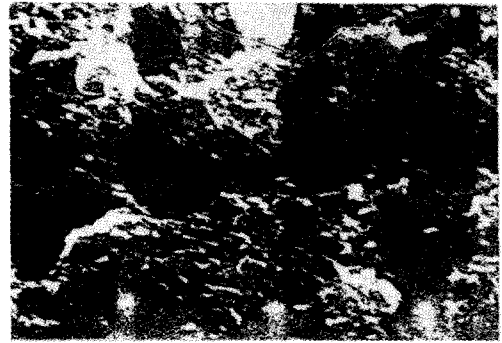
실온에서 12시간 경화시킨 시료는 용매의 완전 건조가 이루어지지 않아서 비교적 낮은 접착력을 보였다. 용매의 완전 건조를 위하여 100°C에서 12시간 동안 경화시킨 후의 접착력을 Fig. 3과 Table 4에 나타내었다. 전체적인 경향은 실온에서 보인 접착력과 거의 같은 유형을 보이지만 LCR, LBR 모두 크게 향상된 접착력을 보여주고 있다. 이러한 결과로 볼 때, 상용성이 좋고 실온에서도 빠른시간에 건조가 될 수 있는 용매를 선택하여 쓸 경우에는 아주 우수한 결과를 보일것으로 생각된다.

### 4. 건조시험

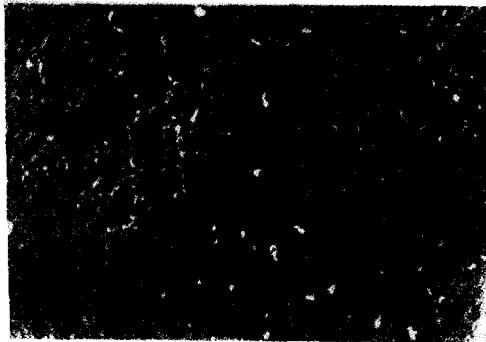
액상고무 함량 변화에 따른 건조시간을 Fig. 4와 Table 5에 나타내었다. 건조시간은 대체로 고무의 함량이 증가할수록 길어졌으며, LCR을 혼합한



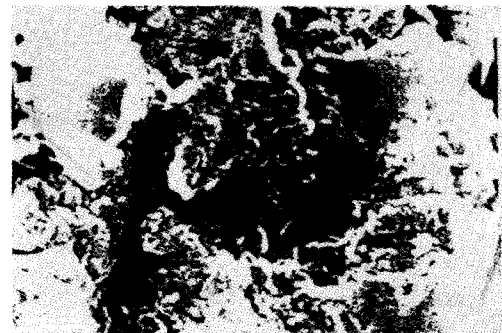
(a) c-1



(c) c-3



(b) c-2



(d) c-4

**Fig. 5.** SEM photograph of polyurethane resin mixed with LCR 10, 20phr(magnifying power,  $\times 5000$ ).

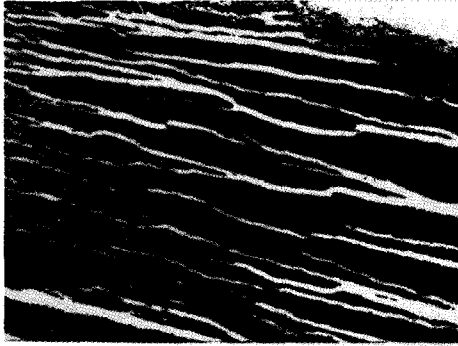
**Fig. 6.** SEM photograph of polyurethane resin mixed with LCR 30, 40phr(magnifying power,  $\times 5000$ ).

polyurethane 수지가 LBR을 혼합한 polyurethane 수지에 비하여 2배에 가까운 건조시간을 보였다. 그 이유는 LCR의 분자량이 LBR에 비하여 더 크기 때문에 단위시간당 결합되는 길이가 길어 겔보기가 교속도가 그만큼 느리게 나타나기 때문인 것으로 생각된다.

### 5. Scanning electron microscopy

LCR을 혼합한 polyurethane수지와 LBR을 혼합한 polyurethane수지의 분산상태를 비교하기 위하여 SEM으로 표면관찰한 것을 Fig. 5, 6, 7, 8에 각각

나타내었다. Fig. 5, 6의 (a) (b) (c)에서는 LBR이 polyurethane수지와 비교적 균일하게 혼합되어 있는것을 관찰할 수 있었다. 그러나 (d)에서는 고무 함량의 증가에 따른 상용성부족으로 인한 혼합되지 못한 입자들을 보여주고 있다. Fig. 7, 8의 LCR을 혼합한 polyurethane수지는 툴루엔과의 상용성 부족으로 (a)를 제외한 (b) (c) (d) 모두 고르지못한 표면상태를 나타내고 있다. 특히 (d)의 분산상태는 더욱 불량한것으로 나타나고 있다. 희석용매 툴루엔에 대한 상용성은 LBR을 혼합한 polyurethane 수지가 더 양호하다고 생각된다.



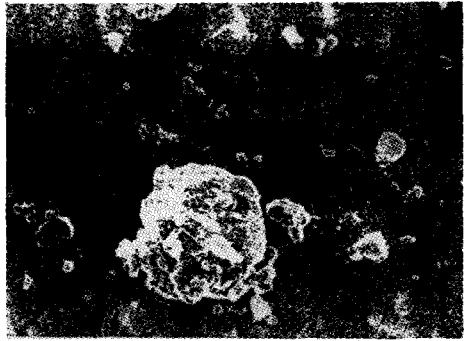
(a) B-1



(c) B-3



(b) B-2



(d) B-4

Fig. 7. SEM photograph of polyurethane resin mixed with LCR 10, 20phr(magnifying power,  $\times 5000$ ).

Fig. 8. SEM photograph of polyurethane resin mixed with LCR 30, 40phr(magnifying power,  $\times 5000$ ).

#### IV. 결 론

말단의 관능기는 같고 분자구조는 서로 다른 액상고무 2종을 전체 혼합물에 대하여 10-40phr 범위내에서 prepolymer형 urethane수지와 각각 혼합하여 고무함량의 변화에 따른 혼합물의 점도, 접착력과 열적 특성 그리고 전자 현미경을 이용한 희석 용매와의 상용성을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 혼합물의 점도는 urethane수지 및 고무에 대한 희석제의 용해력에 영향을 받았다.
2. 접착력은 고무함량 30phr 정도에서 최대값을

나타내었고, 고무함량 30phr 이상에서는 점차 감소하였으며, LCR에 비하여 LBR이 우수한 물성을 나타냈다.

3. 접착력에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 고무의 분자구조와 용매의 종류 및 휘발성이다.
4. 건조속도에서는 용매에 대한 상용성이 좋은 LBR을 포함한 urethane수지가 더욱 빠른 속도를 나타냈다.

5. SEM을 이용한 표면 관찰 과 LBR이 LCR에 비하여 더 양호한 상용성과 분산상태를 나타냈다.

V. 참 고 문 헌

- 1) J. H. Saunders and K. C. Frisch, "Polyurethanes: Chemistry and Technology", Vol. X VI of High Polymer, John Wiley and Sons. Inc., New York(1962).
- 2) G. Oertel, "Polyurethane Handbook", Hansen Publishers, New York, (1985).
- 3) T. A. Potter, H. G. Schmelzer, and R. D. Baker, *Prog. Org. Coat.*, **12**, 321(1984).
- 4) H. H. Abernathy, R. R. Radcliff, "The Adhesion of Fiber to Elastomers", 47(1947).
- 5) T. J. Meyrick and J. T. Watts, "Trans. Inst. Rubber.", 150(1949).
- 6) E. F. Cassidy and H. X. Xiao, *J. of Polym. Sci., Polym. Edi.*, **22**, 1839, 2667(1984).
- 7) B. S. Gorton, *J. Polym. Sci.*, **8**, 1287(1964).
- 8) B. G. Guak, *Lucky Polym. Tech.*, **4**, 70(1988).
- 9) W. D. Harkins, "The physical Chemistry of Surface Films", Reinhold, Now York, p128, (1952)
- 10) R. B. Bird, W. E. Stewart, and E. N. Lightfoot, "Transport Phenomena", p59, (1960).
- 11) D. L. Hunston, J. L. Rushford and J. L. Bitner, *J. Elastomers and Plastics*, **12**, 133 (1980).
- 12) T. Young, "Philos. R. Soc. Lond.", **95**, 65 (1905).
- 13) C. Arnold, *J. Elast. Plast.* **6**, 238(1974).
- 14) R. D. Elmore, "Use of EN-7 to Encapsulate Analyzer Assemblies", PDO 6, 989, 189. (1974).