



폴리올의 구조와 NCO Index에 따른 폴리우레탄 접착제의 상온과 초저온에서의 물성 변화

조일성 · 강성구 · †김상범

경기대학교 화학공학과

(2008년 5월 19일 접수, 2008년 8월 31일 수정, 2008년 8월 31일 채택)

Effect of Polyester Polyol and NCO Index to the Physical Properties of Polyurethane Adhesives in Cryogenic and Room Temperature

Il Sung Cho · Sung Gu Kang · †Sang Bum Kim

Department of Chemical Engineering, Kyonggi University, Suwon 449-760, Korea

(Received 19. May. 2008, Revised 31. August. 2008, Accepted 31. August. 2008)

요 약

본 연구에서는 폴리에스테르 폴리올의 구조와 이소시아네이트 인덱스의 변화에 따라 초저온(-190°C)과 상온(25°C)에서 폴리우레탄 접착제의 접착강도변화를 고찰하였다. 전단강도는 폴리우레탄 접착제를 plywood에 접착하여 측정하였으며, 접착제의 화학적, 기계적 물성 변화를 UTM, DSC, FT-IR로 비교 분석하였다. 지방족 폴리에스테르 폴리올을 사용하여 합성한 폴리우레탄은 초저온에서의 전단강도가 상온에서의 전단강도보다 증가하였으나 방향족 폴리에스테르 폴리올을 사용하여 합성한 폴리우레탄의 경우는 초저온에서의 전단강도가 상온에서보다 작아지는 경향을 나타내었다. 또한 접착강도는 사용된 MDI의 양에 비례하여 증가하였으며, 지방족계 폴리올은 초저온에서 그리고 방향족계 폴리올은 상온에서 높은 접착 강도를 보임을 알 수 있었다.

Abstract – Effect of polyol structure and NCO index on adhesion of PU adhesive at room (25°C) and extremely low temperature (-190°C) was investigated. At room temperature adhesive strength of PU adhesive tends to decrease as molecular weight of polyol increases, however, the strength at -190°C shows opposite tendency. Adhesive strength of the PU turned out to be directly proportional to the amount of MDI. PU containing aliphatic polyol was higher in shear strength at -190°C and the strength of PU with aromatic polyol was higher at room temperature.

Key words : adhesive, polyurethane, cryogenic, shear strength, polyester polyol

I. 서 론

접착제란 일반적으로 두 표면을 강하고 영구적으로 접합시킬 수 있는 물질을 의미한다. 접착제는 자동차, 선박, 가구, 신발 등 거의 모든 제조업에 광범위하게 사용되고 있으며, 나무나 금속, 고분자 등 피접착물에 따라 다양한 종류가 존재한다. 접착제로서 만족스런 결과를 얻기 위해서는 피접착물 표면과 계면장력이 낮아 잘 적셔야하고, 접착제와 피접착물 사이의 반응 또는 강한 상호작용이 필요하다. 또한 접착제가 사용될 주위 환경에서 안정적이어야 한다[1].

폴리우레탄(PU) 수지는 높은 반응성과 유연성 그리고 다양한 제조법과 우수한 기계적인 물성뿐만 아니라 접착력, 풍화작용에 대한 저항력 등에 기술적용이 용이하기 때문에 도료와 접착제 분야에 광범위하게 사용된다[2-4]. 폴리우레탄은 폴리올과 이소시아네이트의 반응에 의해 형성되는데 우레탄기는 N-H와 C=O 그룹을 가지고 있어 폴리우레탄 사슬 사이에서 뿐 만 아니라 폴리우레탄과 나무나 금속 등의 피접착물과도 강한 2차 결합을 형성할 수 있다[5]. 폴리우레탄 접착제는 우레탄반응을 형성하는데 높은 온도가 필요하지 않으며, 폴리올 부분에서 나타나는 유연한 부분과 이소시아네이트 부분에서 나타나는 단단한 부분의 조합으로 이루어져 있어 폴리올의 선택과 이소시아네이트의 비율을

†주저자:ksb@kgu.ac.kr,ksb@kyonggi.ac.kr

조절함으로써 원하는 물성을 쉽게 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다[1,5].

현재 폴리우레탄 접착제는 주로 상온에서 사용되고 있으며, 특수한 경우 -196°C에서 130°C 정도의 범위에서 사용되고 있다. 폴리우레탄 접착제는 LNG 저장 탱크나 LNG운송 선박의 화물창에서 폴리우레탄 폼과 plywood와의 접착에도 사용된다[6,9]. 이때 사용되는 접착제는 -170°C의 초저온에서도 그 접착력을 잃지 않아야 하며 플라이우드나 폴리우레탄 폼과 유사한 선펡창 계수를 가져야 한다. 고분자물질은 일반적으로 초저온에서는 그 접착력을 잃고 부서러지는 경향을 가지고 있다. 그러나 폴리우레탄 접착제는 유연한 부분과 단단한 부분을 모두 가지고 있어 초저온에서도 그 접착력을 유지할 수 있는 가능성을 가지고 있다[1,7,8].

따라서 본 연구는 초저온에서의 접착강도에 미치는 영향을 확인하고 상온, 초저온에서 모두 사용 가능한 접착제를 찾기 위해 다양한 종류의 폴리올을 이용하여 폴리우레탄 접착제 제조 시 폴리올의 분자량과 구조가 접착강도에 미치는 영향을 알아보았다. 또한 MDI의 양에 따른 폴리우레탄 접착제의 기계적 물성 변화와 열적 거동을 관찰하여 폴리올의 분자량과 구조 및 MDI의 양이 상온과 초저온에서 폴리우레탄의 물성에 미치는 영향을 알아보았다.

II. 실험

2.1. 재료

이소시아네이트는 NCO 함량이 35%인 modified methylene diphenylene isocyanate(MDI)를 사용하였다. 폴리올은 작용기가 2이고 분자량이 1500, 1700, 3300인 아디프산 기반의 지방족 에스테르 폴리올과 작용기가 2이고 분자량이 374, 516인 무수프탈산 기반의 방향족 에스테르 폴리올을 사용하였다. 피 접착물인 플라이우드는 finforest사에서 제조한 것으로 두께 12 mm에 가로 25 mm, 세로 100 mm로 절단하여 사용하였다.

2.2. 접착제 제조

접착제는 폴리올과 MDI를 index별로 배합하여 제조하였다. 혼합된 접착제는 플라이우드에 0.5 g을 취하여 면적 25 mm×25 mm가 되게 도포하고, 대기 중에 10분간 방치 후 다른 플라이우드와 접착시켰다. 시편을 일주일간 경화시킨 후 물성을 측정하였다.

2.3. 분석

제조된 접착제의 화학적 구조와 반응시간을 알아보

기 위해 Jascow사의 Fourier Transform Infrared Spectrometer(모델명 : FT-IR-430)을 사용하여 wavelength 3500~1000 cm⁻¹에서 관찰하였다. 유리전이온도(Tg)를 알아보기 위해 Instruments사의 Differential Scanning Calorimeter(모델명 : DSC 2010)을 사용하였고, 질소 대기 하에 0~100°C 사이의 범위에서 10°C/min의 속도로 승온하였다. 기계적 강도 측정은 (주)경성시험기사의 Universal Testing Machine(UTM)을 사용하여 전단강도를 측정하였으며, ASTM D906에 의거하여 5개의 시편을 측정하여 평균값을 얻었다. 초저온에서의 측정은 저온 용기에 시편을 넣고 액체질소를 부어 2시간 동안 방치 후 측정하였다. 접착제와 피접착제의 접착부분을 관찰하기 위해 Sometch사의 Camscope를 사용하였다.

III. 결과 및 토의

3.1. MDI의 양에 따른 폴리우레탄 접착제의 물성 변화

반응에 참여하는 MDI의 이소시아네이트 작용기와 폴리올의 작용기가 같은 당량으로 반응할 때 NCO index를 100이라한다. NCO index가 120이면 MDI의 당량이 폴리올 보다 20% 더 포함 된 것을 말하고 140이면 40% 더 많은 것이다. 폴리우레탄 접착제에 과량의 MDI가 포함하고 있으면 미 반응된 이소시아네이트가 반응성이 강하므로 공기 중의 수증기와 반응하여 경화되는 현상을 보인다[10].

Fig. 1은 MDI 양에 따른 FT-IR 스펙트럼의 변화를 보여주고 있다. 2270 cm⁻¹ 부근에서 보이는 이소시아네

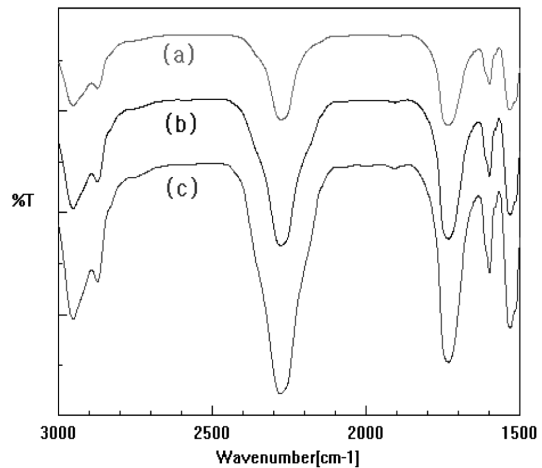


Fig. 1. IR spectra of Polyurethane adhesives. (a) NCO Index 100 (b) NCO Index 120 (c) NCO Index 140 (3 days, Polyester aliphatic polyol SE/1714).

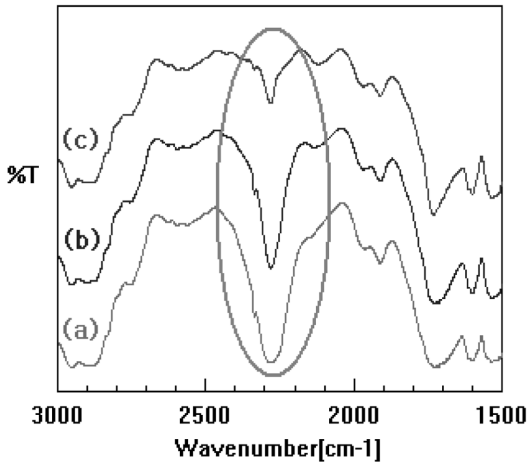


Fig. 2. IR spectra of polyurethane adhesives aged for (a) 1 day (b) 3 days (c) 8 days (aromatic polyester polyol 1020 - Index 120).

이트기(-N=C=O)의 강한 진동 피크는 NCO index가 클수록 크게 나타나고 있다. 이 피크들은 NCO index에 따른 폴리올과 반응하지 못하고 남은 이소시아네이트의 정량적인 관계에 대한 정보를 주고 있다. 이것은 시간이 경과함에 따라 줄어드는 현상을 보이는데 공기 중의 수증기와 이소시아네이트기가 반응하여 아민화합물을 거쳐 우레아(urea) 화합물을 생성하고 또 일부는 다시 미 반응된 와 반응하여 biuret 화합물로 합성되는 것을 Fig. 2의 시간이 경과함에 따른 IR 스펙트럼의 변화에서 확인할 수 있다. 시간이 경과 할수록 2270 cm⁻¹ 부근의 -N=C=O 피크는 줄어드는 반면에 카르보닐기(C=O, in urea, biuret)에 해당하는 1700~1720 cm⁻¹에서의 피크가 증가함을 확인할 수 있었다. 이는 폴리우레탄 접착제 내에서 수분 경화(moisture curing)가 일어나 경화도가 증가하여 기계적인 강도가 증가함을 의미한다.

3.2. 폴리올의 분자량과 화학 구조에 따른 폴리우레탄의 물성 변화

폴리우레탄 사슬의 화학구조를 형성하는 원료물질인 폴리올과 MDI의 분자량과 화학구조에 따른 폴리우레탄 접착제의 물성변화를 연구하였다. 지방족 폴리에스테르 폴리올의 분자량이 증가함에 따라 폴리우레탄 접착제의 전단강도가 감소되었다. 폴리우레탄 고분자 사슬의 유연한 부분(soft segment)은 폴리올에서 나오고 단단한 부분(hard segment)은 이소시아네이트 영역에 의해 형성된다[1]. 일반적으로 폴리올의 분자량이 큰 경우는 유연성이 증가하여 기계적인 물성이 떨어지게 된

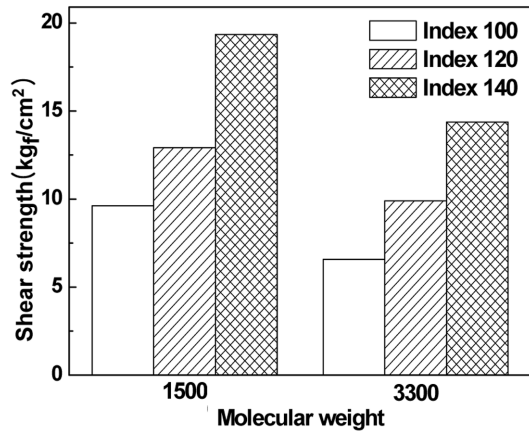


Fig. 3. Shear strength of PU at room temp. (with aliphatic polyester polyol).

다. 이 결과는 Fig. 3에서 나타난 것처럼 지방족 폴리에스테르 폴리올로 제조된 폴리우레탄 접착제의 상온에서의 전단강도는 분자량이 증가함에 따라 감소하고 NCO index가 증가할수록 증가함을 알 수 있었다.

또한 지방족 폴리에스테르 폴리올과 방향족 폴리에스테르 폴리올로 제조된 폴리우레탄 접착제의 물성을 비교해보면 후자의 화학구조가 훨씬 단단함을 유도하는 특징을 가지므로 방향족 polyester 폴리올로 제조된 폴리우레탄 접착제가 지방족 polyester 폴리올로 만들어진 것보다 더 큰 전단 강도를 보임을 알 수 있다. 이것은 제조된 폴리우레탄 접착제의 기계적인 물성은 MDI의 양 뿐만 아니라 원료물질의 분자량과 화학구조에 의해서 크게 영향을 받음을 알 수 있었다.

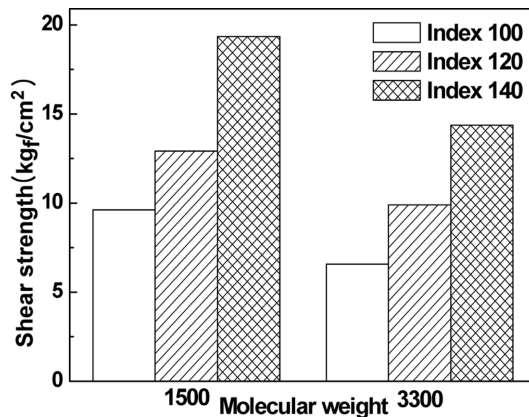


Fig. 4. Effect of NCO index on the shear strength of PU synthesized with various molecular weight of aliphatic polyester polyol.

3.3. 상온과 초저온에서의 폴리우레탄 접착제의 물성 변화

상온에서 뿐만 아니라 초저온에서 사용되는 시스템에서 접착제가 요구될 경우 온도에 따른 접착효율의 변화를 예측할 수 있어야 한다. 온도의 변화에 따른 접착률에 대한 정보는 일정한 양을 두 피접착물에 바른 후 붙여서 완전 건조시킨 다음 전단강도를 측정하여 얻을 수 있었다. 고분자 재료는 금속이나 세라믹에 비해서 온도에 따라 물리적인 성질이 급격히 변화하는 경향이 있다. 즉 유리 전이 온도를 전환점으로 해서 그 이하에서는 강도가 큰 반면에 쉽게 깨지는 경향이 있고 유리전이 온도 이상에 해당하는 영역에서는 유연하면서 탄성이 높아지지만 강도가 떨어지는 것을 관찰할 수 있다.

본 연구에서는 화학적 구조가 방향족과 지방족으로 서로 다른 두 종류의 폴리에스테르 폴리올을 원료물질로 사용하여 폴리우레탄 접착제를 만든 후 온도를 변화시키면서 전단강도를 측정하였다.

Fig. 5와 6은 상온과 저온에서의 폴리우레탄 접착제의 전단강도 변화를 그래프로 나타낸 것이다. 지방족 폴리에스테르 폴리올을 원료물질로 사용하여 제조한 폴리우레탄 접착제의 경우 상온에서 보다 오히려 초저온에서 전단 강도가 증가한 것을 볼 수 있었다. 이것은 분자량이 크고 사슬의 유연성을 높일 수 있는 화학구조인 지방족 구조가 고분자 사슬을 이루고 있어서 유리전이온도가 0°C 이하인 것으로 사료된다.

DSC 측정 결과에서도 마찬가지로 0°C 이상의 Tg에서 유리전이온도에 해당하는 피크를 발견할 수 없었다. 지방족 폴리에스테르 폴리올로 제조된 폴리우레탄의

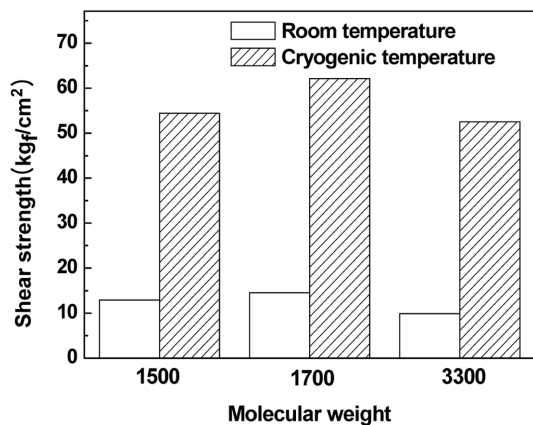


Fig. 5. Effect of temperature on the shear strength of PU synthesized with various molecular weight of aliphatic polyester polyol (at NCO index 120).

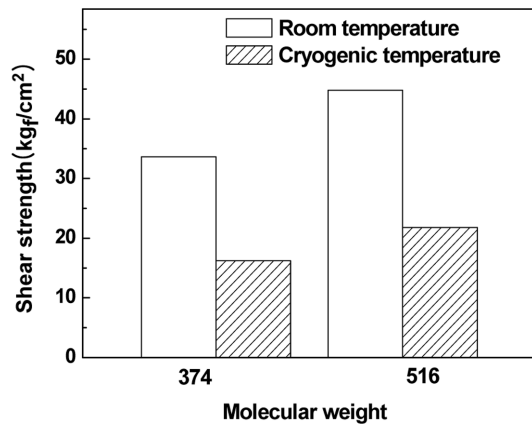


Fig. 6. Effect of molecular weight of aromatic polyester polyol (at NCO index 120).

Tg가 0°C 이하이므로 전단강도를 측정한 초저온에 해당하는 영역에서 오히려 강직해지는 경향을 보이는 것이다. Fig. 6에서 나타난 것처럼 방향족 폴리에스테르 폴리올로 제조된 폴리우레탄은 상온 즉 25°C 정도에서의 전단강도가 초저온 상태에서보다 2.5배 정도 상승한 값을 보인다. 초저온 상태에서 꺼낸 폴리우레탄은 약한 충격에도 쉽게 깨지는 경향을 보였는데 고분자 사슬의 유동성이 급격히 떨어져 경직된 상태라고 할 수 있다.

Fig. 7은 상온과 초저온에서 24시간 이상 보관되었던 폴리우레탄 시료의 Tg를 측정하는 것이다 초저온에서 보관되어 있던 폴리우레탄 시료의 유리전이온도가 상온에서 보관되었던 폴리우레탄시료보다 약 2°C 상승된 값을 보이고 있다. 약간의 변화이지만 장시간 저온에

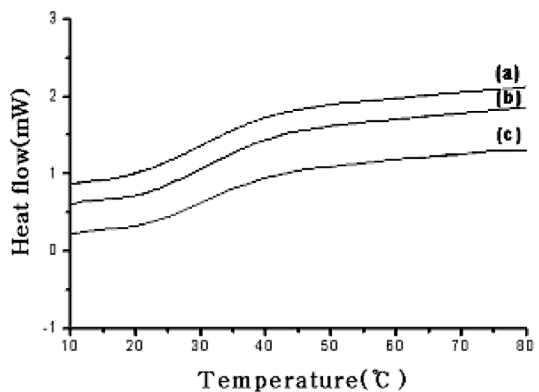


Fig. 7. Thermograms (Tg) of PU; (a) stored at -190°C (b) PU on wood surface (c) at room temp. (aromatic polyester polyol 1020 - NCO index 140).

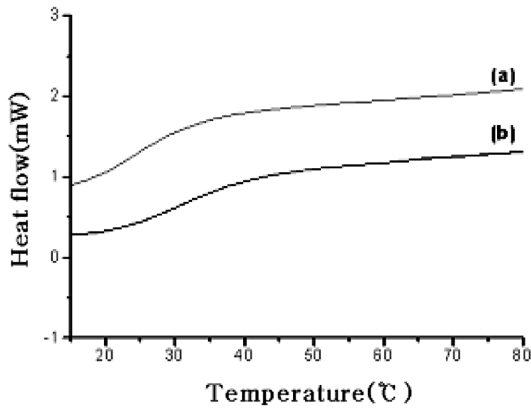


Fig. 8. Thermograms(Tg) of PU; (a) with NCO index 120 (b) with NCO index 140 (aromatic polyester polyol 1020 - index 120, index 140).

보관 될 경우 고분자 사슬이 경직됨을 알 수 있게 하는 결과이다.

온도에 대한 폴리우레탄의 화학적 구조의 차이에 의한 영향 뿐 만 아니라 폴리올의 분자량이 주는 영향도 간과할 수 없는데 폴리올의 분자량이 작다는 것은 고분자 사슬 내에 상대적으로 rigid한 MDI의 양이 많아 졌다는 것을 의미하므로 유리전이온도가 상승하는 요인으로 작용한 것으로 설명할 수 있다.

Fig. 8은 유리전이온도에 대한 NCO index의 영향을 보여주는 thermogram이다. NCO index가 커질수록 유리전이온도가 상승함을 알 수 있다. 이것은 MDI의 양이 많아짐에 따라 고분자 사슬의 경화도가 높아져서 유리전이온도가 약간 상승함을 알 수 있다. 고분자 물질의 열적 거동에 따른 기계적 물성 변화의 요인은 여러 가지가 가능하지만 그중에서도 원료물질의 분자량과 화학적 구조, 반응에 참여하는 작용기의 수는 가장 주요한 요인이라고 할 수 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 폴리올의 화학적 구조, 분자량, NCO index가 폴리우레탄 접착제의 상온 및 초저온에서의 접착강도에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

NCO index가 증가함에 따라 상온 및 초저온에서의 전단강도도 증가하였다. 지방족 폴리에스테르 폴리올을 사용하여 제조한 폴리우레탄의 경우 상온보다는 초저온에서 전단강도가 더 큰 경향을 보였으나, 방향족 폴리에스테르 폴리올을 사용하여 합성한 폴리우레탄은 상온에서의 전단강도가 초저온에서의 전단강도보다 2

배이상 큰 결과를 나타내었다. 이는 폴리올의 화학적 구조가 유연한 지방족 폴리에스테르 폴리올 보다 강직한 물성을 주는 방향족 구조일 경우 상온에서 전단 강도가 커짐을 알 수 있었고 초저온에서는 반대의 현상이 일어남을 확인하였다.

감사의 글

이 논문은 경기대학교의 연구원 장학생 지원금에 의해 진행되었습니다.

참고문헌

- [1] Wood, G. The ICI polyurethane book. New York: Wiley. pp. 197
- [2] Malucelli, G., A. Priola, F. Ferrero, A. Quaglia, M. Frigione and C. Cafagna, "POLYurethane Resine-based Adhesives: Curing Reaction and Properties of Cured Systems", *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **25**, 87 (2005)
- [3] Frisch, K. and S.L. Reegen, "Advance in Polyurethane Science and Technology", **1-9**. Westport: Technomic: (1984)
- [4] Wirpsza, Z. Polyurethanes-chemistry, technology and applications. London, PTR Prentice Hall, (1993)
- [5] Marcia C. Delpech and Fernanda M.B. Coutinho "Waterborn Anionic Polyurethane and Poly(urethane-urea): Influence of Chain Extender on Mechanical and Adhesive Properties", *Polymer Testing*, **19**, 939 (2000)
- [6] Anton Demharter, "Polyurethane Rigid Foam, a Proven Thermal Insulating Material for Applications between +130°C and -196°C", *Cryogenics*, **38**, 113 (1998)
- [7] Mark, J.E., B. Erman and F.R. Erich, Science and Techonology of Rubber, Academic Press, New York, (1994)
- [8] Malucellia, G., A. Priola, *et al.*, "Polyurethane Resin-based Adhesives: Curing Reaction and Properties of Cured Systems", *Adhesion & Adhesives*, **25**, 87 (2004)
- [9] Symosko, G., R. Cageao and B. Lee, "High Performance Structural RIM for Large Composites: Beams, Boxes and Beyond", Polyurethane expo 2001, 177 (2001).
- [10] Chamber, J., *et al.*, "Full Reactive PU Hot Melts Offer Performance Advantage", *Adhesive Age*, August, (1998)