J. of the Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 27, No. 4. December, 2010. 461~469

지방족 폴리우레탄 접착제의 합성과 접착 특성

박창무 · 최성옥* · 정노희†

충북대학교 공과대학 공업화학과
*(주) 동양유지 연구소
(2010년 10월 1일 접수 ; 2010년 12월 17일 채택)

Synthesis and Adhesion Properties of Aliphatic Polyurethane Adhesive

Park Chang-Moo · Choi Seung-Ok* · Jeong Noh-Hee†

Department of Industrial Engineering Chemistry, College of Engineering, Chungbuk National University Cheong-ju, Chungbuk 361-763, Korea
**Dong Yang Oil & Fat Co., LTD*
(Received October 1, 2010 ; Accepted December 17, 2010)

Abstract : Polyurethane adhesive is used in various fields as flexible packaging materials including a food packaging field. Therefore, the purpose of this study is synthesis of polyurethane adhesive which uses aliphatic isocyanate, and compares with aromatic isocyanate. The isocyanates for this test are toluene-2,4-diisocyanate(TDI), hexamethylene diisocyanate(HDI), 4,4-dicyclohexyl ethane diisocyanate(H_{12}MDI), and isophorone diisocyanate(IPDI). And, the effect of any other diisocyanate are evaluated by several methods as for curing rate test, accelerate weathering test, and peel strength test. The polyurethane adhesive using curing catalyst and HDI has adhesion strength of about 560 g/15 mm between aluminium foil and nylon, about 1,520 g/15 mm between nylon and CPP. Those parameters are similar to polyurethane adhesive with TDI. Also, in case of curing rate, those are similar to TDI type polyurethane adhesive. Moreover, data of △E as color variation by QUV tester is equal to 4.12, as 48% against those of TDI type.

Keywords : polyurethane adhesive, aromatic isocyanate, aliphatic isocyanate, curing rate test, weathering test.

1. 서 론

폴리우레탄 접착제는 유리, 나무, 플라스틱, 가죽, 직물, 고무, 복합체, 세라믹, 그리고 금속/금속, 금속/플라스틱의 접착에 널리 이용되어 왔다[1]. 최근 식품용과 산업용 등에 포장재로서 사용되는 필름의 종류는 다양하나 그 중, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)필름, 폴리에틸렌(PE)필름, 폴리프로필렌(PP)필름, 나일론필름, 알루미늄 호일과 같은 금속 필름 등을 이용하

†교신저자 (E-mail : nhjeong@cbnu.ac.kr)

여 플라스틱 필름끼리 또는 알루미늄 필름을 이용하여 두 개 이상의 필름을 적층시킨 다층 복합 필름이 개발되어 다양하게 사용되고 있다[2, 3]. 식품용 포장지의 목적은 식품의 신선도 유지, 풍미 유지, 장기 보존을 위한 고온살균 등의 목적을 만족시키기 위해 강한 접착력과 내열성 등이 요구되고 있다[4, 5]. 폴리우레탄계 접착제는 필요에 따라서 일액형과 이액형을 선택하여 사용하며, 일액형 폴리우레탄 접착제는 말단에 이소시아네이트기(-NCO)를 도입시켜 수분과 반응하여 경화시키는 시스템이며, 이액형 폴리우레탄 접착제는 주제의 히드록실기(-OH)와 이소시아네이트기(-NCO)가 반응하여 경화하는 형태이다[6, 7]. 이 중 이액형 폴리에스테르계 폴리우레탄 접착제가 접착강도 및 내열성이 우수하여 식품포장용 등에 주로 이용되어 왔다[8]. 기존의 접착제에는 toluene 2,4-diisocyanate(TDI)가 주로 사용되었는데, TDI의 경우 폴리올과의 반응성은 뛰어나지만 황변성이 있고, 또한 모노머로 존재할 시 인체에 대한 독성이 있다[9, 10]. TDI를 대체할 수 있는 지방족 이소시아네이트로는 hexamethylene diisocyanate(HDI), 4,4-dicyclohexyl ethane diisocyanate(H_{12}MDI), isophorone diisocyanate(IPDI) 등이 있다[11]. 방향족 이소시아네이트가 지방족 이소시아네이트보다 빠른 반응성을 나타내고, 최종 생성된 폴리우레탄에서도 강한 응집력을 나타내며, 가격도 상대적으로 낮아 대부분 방향족 이소시아네이트를 사용하지만, 지방족 이소시아네이트는 유연성에서 앞서고 황변성이 양호한 장점을 가지고 있으며[12], 모노머로 존재시 방향족 이소시아네이트와 대비해 독성이 덜하기 때문에 보다 환경 친화적이다.

본 연구는 폴리우레탄 접착제의 전구체인 폴리에스테르 폴리올을 합성하고, 합성된 폴리에스테르 폴리올과 방향족 이소시아네이트인 TDI, 지방족 이소시아네이트인 HDI, H_{12}MDI, IPDI를 각각 우레탄 반응시켜 말단에 히드록실기가 남아있는 폴리우레탄 접착제를 합성하여, 지방족 이소시아네이트를 사용하였을 때의 경화율과 접착강도, 황변성을 확인하고자 하였다.

2. 실 험

2.1. 재료 및 장치

폴리에스테르 폴리올을 합성하기 위해 Table 1에 기록된 재료들을 실험재료로 사용하였으며, 촉매로 주석계 촉매인 hydrate monobutyl tinoxide를 사용하였다.

폴리우레탄을 합성하기 위하여 상기에서 합성된 폴리올을 사용하였고, 이소시아네이트로 Table 2와 같이 TDI, HDI, H_{12}MDI, IPDI를 사용하였다.

경화율 및 접착강도 시험을 위해 폴리우레탄 접착제의 경화제로 TDI와 TMP 부가 타입인 Bayer사의 Desmodur L-75를 사용하였고, HDI 이소시아누레이트 타입의 경화제로 Desmodur N-3300을 사용하였다. 폴리우레탄 접착제의 첨가제로 Dow corning사의 에폭시 실란인

Table 1. Materials of Polyester Polyol

Chemical Name	Molecular Weight	Funtion -ality	Equiv -alent	Manufacture
Isophthalic acid	166.2	2	83.1	AG International(Japan)
Adipic acid	146	2	73	Asahi Kasei(Japan)
Ethylene glycol	62.1	2	31	Honam Petrochemical(Korea)
Neopentyl glycol	104.1	2	52	LG(Korea)
Hydrate monobutyltin oxide	208.8	-	-	Aldrich

Table 2. Materials of Polyurethane

Chemical Name	M.W	Funtion -ality	NCO(%)	Manufacture
Toluene-2,4-diisocyanate (TDI)	174.15	2	48.3	DC Chemical(Korea)
Hexamethylene diisocyanate(HDI)	168	2	50	Nippon Polyurethane (Japan)
4,4-dicyclohexyl ethane diisocyanate(H_{12}MDI)	262	2	32	Bayer(German)
Isophorone diisocyanate(IPDI)	222.3	2	37.5	Bayer(German)

(3-glycidoxypropyl) trimethoxysilane을 사용하였고, 우레탄 경화반응의 촉매로 Aldrich사의 dibutyltin dilaurate(DBTDL)와 BASF사의 N,N,N′,N′-tetramethyl -1,3-propane diamine(TMP diamine)을 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1 수지 합성

5.0L용량의 둥근바닥 4구 플라스크에 이소프탈산 945.87g(0.42 mol), 아디프산 1,149 g(0.58 mol), 에틸렌글리콜 283.02g(0.3 mol), 네오펜틸글리콜 1,109.91g(0.7 mol)과 촉매인 hydrate monobutyltin oxide 0.24g을 모두 혼합한다. 질소 가스를 30 mL/min 속도로 투입하며, 140℃까지 가온시킨 후 교반기 250 rpm의 속도로 교반하면서 10℃/hr의 속도로 온도를 상승시킨다. 컬럼의 온도가 100℃ 이상일 경우에는 글리콜이 증발하여 손실이 발생될 수 있으므로 컬럼 온도가 100℃ 이하가 되도록 히터의 온도를 조절한다. 145~150℃가 되면 축합 탈수반응이 진행되고, 이후 220℃까지 상승시킨 후 반응을 지속시킨다. 컬럼의 온도가 60℃까지 내려가고 축합수가 나오지 않으면 컬럼을 Dean & Stark 분리장치로 바꾸어 반응 중 생성하는 축합수를 제거한다. 반응 중 산가와 점도를 측정하여 산가가 1.0~1.5 ㎎-KOH/g 이고, 고형분이 80 %가 되도록 에틸 아세테이트로 희석하여 가드너 점도가 Y 또는 Z가 되면 냉각시켜 반응을 종료한다. 이와 같은 방법으로 폴리에스테르 폴리올을 합성하였다. 폴리우레탄 접착제의 경화율과 접착특성, 황변성 시험을 위하여 이소시아네이트 모노머별 폴리우레탄 접착제와 경화제 2종을 각각 배합하였고, HDI 모노머와 HDI계 경화제를 사용한 PUB에 경화촉매를 사용하였다. 주제와 경화제의 혼합비는 NCO/OH의 비가 1.80이 되도록 혼합하였다. Table 3에 접착제의 배합비를 나타내었다.

2.2.2. 물성시험

점도는 가드너 점도계(BYK Gardener, U-26, USA)를 이용하여 25±1℃온도에서 표준점도관 대비 기포 상승속도로 측정하였다. 산가 측정은 KS M 5000의 시험방법에 따라 측정하였고, 비휘발분의 측정은 KS M 5000-2113의 도료의 시험방법에 따라 측정하였다. 또한 OH(%) 측정은 KS M 0065의 시험방법에 따라 측정하였다.

2.2.3. 경화율 측정

경화율의 측정은 각각의 혼합비 별로 혼합하여 도포용량이 4 g/㎡이 되도록 PET 필름위에 바코터로 코팅한 후 80℃ 열풍 순환식 건조 오븐에서 10 초간 건조시켰다. 그 후 60℃로 가열된 적층롤에서 2 kgf/㎠의 압력과 5 m/min의 속도로 이형처리된 PET필름과 적층처리하였다. 적층직후부터 60℃ 열풍 순환식 건조 오븐에서 시간별로 필름을 박리한 후 FT-IR을 이용하여 이소시아네이트 피크의 흡수량을 관찰하였는데 초기 이소시아네이트 피크의 흡수량에 대하여 시간별로 남아있는 이소시아네이트 피크의 흡수비를 계산하였다.

Table 3. Formulations for Polyurethane Curing

EXP. No.	Component						NCO/OH ratio
	PU	Desmodur L-75	Desmodur N-3300	Epoxy Silane (Z-6040)	DBTDL	T.M.P Diamine	
PUA-T	100	9.58	-	0.5	-	-	1.8
PUB-T	100	9.24	-	0.5	-	-	1.8
PUC-T	100	9.24	-	0.5	-	-	1.8
PUD-T	100	9.92	-	0.5	-	-	1.8
PUA-H	100	-	5.85	0.5	-	-	1.8
PUB-H	100	-	5.64	0.5	-	-	1.8
PUC-H	100	-	5.64	0.5	-	-	1.8
PUD-H	100	-	6.05	0.5	-	-	1.8
PUB-Hⓒ	100	-	5.64	0.5	0.1	0.03	1.8

Table 4. Materials of Used Film

Film	Surface tension(dyne/cm)	Thickness(㎛)	Manufacture
PET	52	25	SKC(Korea)
Al. foil	-	16	Lotte Aluminuim(Korea)
Nylon	50	15	Kolon(Korea)
CPP	46	70	Filmax(Korea)

2.2.4. 접착강도 측정

접착강도의 측정은 각각의 혼합비별로 혼합하여 도포용량이 4 g/㎡이 되도록 PET 필름위에 바코터로 코팅한 후 80℃ 열풍 순환식 건조 오븐에서 10 초간 건조시켰다. 그 후 60℃로 가열된 적층롤에서 2 kgf/㎠의 압력과 5 m/min의 속도로 알루미늄 호일과 적층처리하였다. 접착된 시편의 알루미늄 호일위에 상기와 동일한 도포용량 및 적층 조건으로 나일론 필름을 적층처리하였다. 접착된 시편의 나일론 필름위에 상기와 동일한 도포용량 및 적층 조건으로 casting poly propylene(CPP)필름을 적층처리하였다. 60℃ 열풍 순환식 건조 오븐에서 24 시간 동안 경화시킨 후, 폭 15 mm로 재단하고 만능재료시험기(Daekyung tech, DTU-900MH, Korea)를 이용하여 T-Peel Test 방법에 의해 300 mm/min의 속도로 각 필름 간 강도를 측정하였다. 사용된 필름은 Table 4에 나타내었다.

2.2.5. 황변성 측정

각각의 혼합비별로 혼합하여 도포용량이 4 g/㎡이 되도록 PET 필름위에 바코터로 코팅한 후 80℃ 열풍 순환식 건조 오븐에서 10 초간 건조시켜, 60℃로 가열된 적층롤에서 2 kgf/㎠의 압력과 5 m/min의 속도로 PET 필름과 적층한 후 60℃ 열풍 순환식 건조 오븐에서 24시간 동안 경화하였다. 촉진 내후성 시험은 ASTM G-53의 시험방법에 따라 촉진 내후성 시험기(Q-pannel, Q10, USA)를 사용하였으며 자외선 형광등은 UV-B313 램프를 사용하여 자외선 조사 8 시간, 40℃, 응축시험 4 시간을 반복하여 200시간 동안 실험하여 실험 전후의 색상 차(△E)에 의해 평가하였고, 색차는 Macbeth사의 Spectrophotometer (Color-eye 7000A, USA)를 사용하였다.

2.2.6. 기기분석

적외선 분광분석은 (FT-IR, VARIAN, USA)

을 사용하여 측정하였고, 분자량 및 분자량 분포분석은 겔투과 크로마토 그래피(GPC, Young-Jin, Korea)를 사용하여 시료 농도 1.0 %, 시료크기 10 ㎎으로 하여 LF-804 칼럼을 사용하였으며, 25℃에서 용매인 테트라 하이드로퓨란의 유속을 1.0 mL/min로 하여 측정하였고, 합성된 수지의 분자량 및 분자량 분포를 확인하였다. 시차 주사열량계(DSC, TA Instrument, Q10, USA) 측정은 질소가스를 50 mL/min 속도로 투입하고 시료량 10.0 mg, 온도범위 -80~100℃, 가온속도 20℃/min로 측정하였고, middle point법에 의해 T_g를 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 수지 합성

폴리에스테르 폴리올의 합성결과 Table 5와 같이 산가는 1.1 ㎎-KOH/g, 점도는 가드너 점도로 Y-Z(80% in EA)에서 반응을 종결 하였을때 OH(%)는 1.35 %이었다.

폴리에스테르 폴리올의 겔투과 크로마토그래피 분석결과 피크는 Fig. 1과 같고 중량 평균 분자량은 5,300이었다. 폴리우레탄의 합성결과 최종 점도를 비휘발분 60 %(in 에틸 아세테이트)에서 가드너 점도 Y-Z로 합성하였을 때 OH(%)는 0.27~0.29를 나타내었고, 폴리우레탄의 FT-IR 분석결과 Fig. 2과 같이 -NH 특성피크인 3300 cm^{-1}부근에서는 -OH 피크와 겹쳐지지만 1530 cm^{-1}에서 -NH 결합이 생성되었음을 확인할 수 있었고, 2200 cm^{-1}부근에서 -NCO 피크가 나타나지 않은 것으로 보아 잔류 이소시아네이트기가 없음을 확인할 수 있었다.

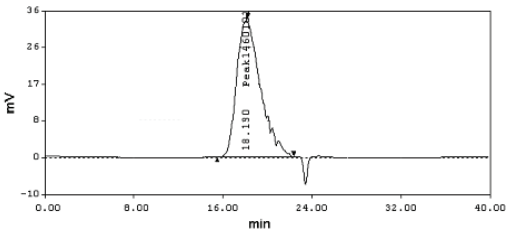

Fig. 1. GPC chart of polyester polyol.

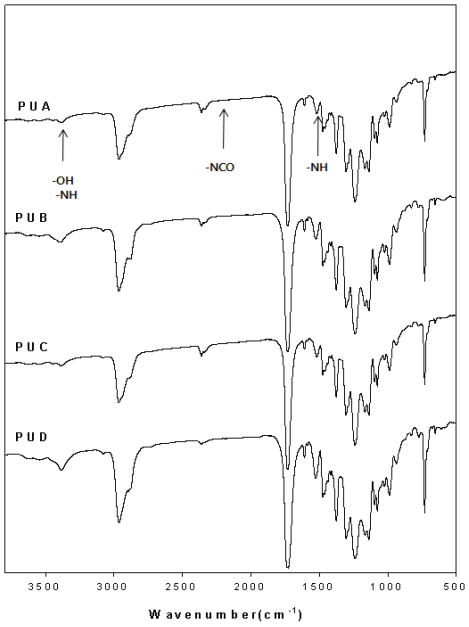

Fig. 2. FT-IR spectra of polyurethanes (PUA~PUD).

각 이소시아네이트별로 합성된 폴리우레탄의 FT-IR 피크값은 모두 동일한 피크상을 나타내어 정상적인 우레탄 결합이 이루어졌음을 알

Table 5. Physical Properties of Synthetic Resin

EXP. No.	Acid Value (㎎-KOH/g)	Viscosity (in EA)	OH(%)	T_g(℃)	Molecular weight
PE	1.1	Y-Z	1.35	-	5,300
PUA	-	Z	0.28	-2.1	31,000
PUB	-	Z	0.27	-8.7	32,300
PUC	-	Y-Z	0.27	-4.4	28,200
PUD	-	Z	0.29	-15.0	28,800

수 있다. GPC 분석결과 피크는 Fig. 3과 같고 중량평균 분자량은 28,000~32,000으로 유사한 값이 측정되었다. DSC 분석결과 T_g는 TDI를 사용하였을 경우 -2.1℃를 나타내었고, HDI는 -8.7℃, H_{12}MDI는 -4.4℃, IPDI는 -15.0℃로 가장 낮은 값을 나타내었다. 폴리우레탄의 DSC 결과는 Fig. 4에 나타내었다.

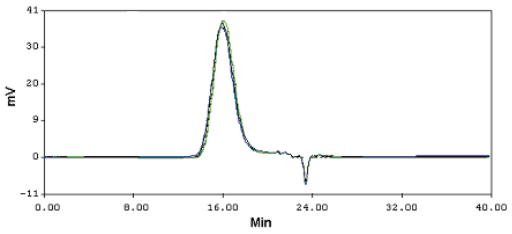

Fig. 3. GPC chart of polyurethanes (PUA~PUD).

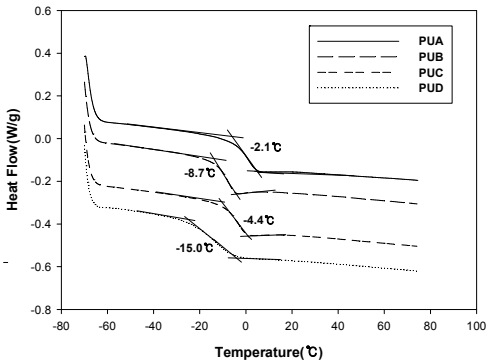

Fig. 4. DSC curve of polyurethanes (PUA~PUD).

3.2. 물성 시험

3.2.1. 경화율 시험

TDI계 경화제로 비교하였을 경우 H_{12}MDI 모노머를 사용한 폴리우레탄 접착제가 초기경화는 약간 빠르게 경화하였으나, 다른 이소시아네이트 모노머를 사용한 폴리우레탄 접착제와 차이가 없었다. HDI계 경화제를 사용하였을 경우 이소시아네이트 모노머별 폴리우레탄 접착제의 경화율은 차이가 없었다. 따라서 동일한 경화제를 사용하였을 경우 이소시아네이트 모노머별 합성한 폴리우레탄은 경화성에서 큰 차이를 보이지 않았다. 그러나 TDI계 경화제와 HDI계 경화제를 비교하면 TDI계 경화제가 빠른 경화성을 나타내었고, HDI계 모노머와 HDI계 경화제를 사용하고, 주석계 촉매와 아민촉매 등을 사용하였을 경우 TDI계 모노머와 TDI계 경화제를 사용하였을 경우와 경화율에서 차이가 없었다. 경화율 실험결과는 Fig. 5~7에 나타내었다.

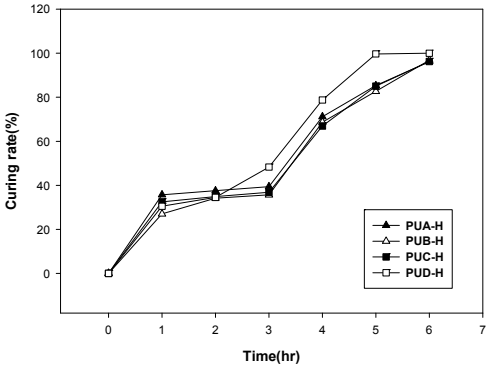

Fig. 5. Curing rate of TDI hardener at 60℃.

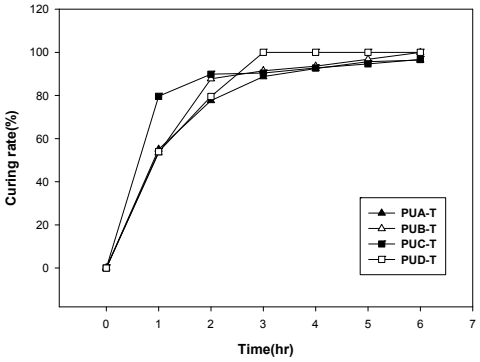

Fig 6. Curing rate of HDI hardener at 60℃.

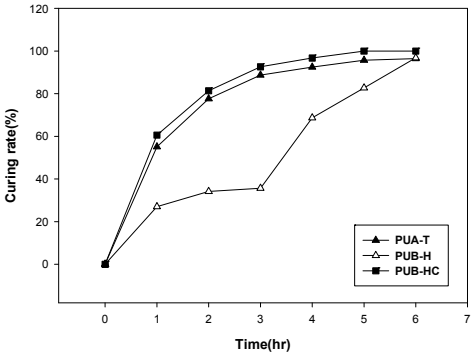

Fig. 7. Curing rate of catalyst at 60℃.

3.2.2. 접착력 시험

접착력 시험결과는 Table 6과 같이 23℃에서 Al/Nyl간 접착력 시험은 HDI모노머와 HDI계 경화제를 사용하고 경화촉매를 사용하였을 경우 560 g으로 가장 높은 값을 나타내었으며, TDI모노머와 TDI계 경화제를 사용하였을 경우 550 g이 측정되었다. 그리고 IPDI모노머를 사용하고 HDI계 경화제를 사용하였을 경우가 310 g으로 가장 낮은 값을 나타내었다. 23℃에서 Nyl/CPP간 접착력 시험은 HDI모노머와 HDI계 경화제를 사용하고 경화촉매를 사용하였을 경우 1,520 g으로 가장 높은 값을 나타내었으며, TDI모노머와 TDI계 경화제를 사용하였을 경우 1,500 g이 측정되었다. 그리고 IPDI모노머를 사용하고 HDI계 경화제를 사용하였을 경우가 1,040 g으로 가장 낮은 값을 나타내었다.

23℃에서 PET/Al간 접착강도는 PET 필름이 찢김으로 측정하지 못하였다. 고온(120℃)에서의 접착력 시험은 Al/Nyl간 강도는 HDI모노머와 HDI계 경화제를 사용하고 경화촉매를 사용하였을 경우 130 g으로 가장 높은 값을 나타내었으며, TDI모노머와 TDI계 경화제를 사용하였을 경우 120 g이 측정되었다. 그리고 IPDI모노머를 사용하고 HDI계 경화제를 사용하였을 경우가 40 g으로 가장 낮은 값을 나타내었다. 고온(120℃)에서의 Nyl/CPP간 강도는 HDI모노머와 HDI계 경화제를 사용하고 경화촉매를 사용하였을 경우 520 g으로 가장 높은 값을 나타내었으며, TDI모노머와 TDI계 경화제를 사용하였을 경우 480 g이 측정되었다. 그리고 IPDI모노머를 사용하고 HDI계 경화제를 사용하였을 경우가 280 g으로 가장 낮은 값을 나타내었다. 120℃에서 PET/Al간 접착력 시험은 HDI모노머와 HDI계 경화제를 사용하고 경화촉매를 사용하였을 경우 110 g으로 TDI모노머와 TDI계 경화제를 사용하였을 경우와 동일하게 측정되었다. 그리고 IPDI모노머를 사용하고 HDI계 경화제를 사용하였을 경우가 30 g으로 가장 낮은 값을 나타내었다. 135℃에서 30분간 레토르트 테스트 후의 Al/Nyl간 강도는 HDI모노머와 HDI계 경화제를 사용하고 경화촉매를 사용하였을 경우 980 g이고, TDI모노머와 TDI계 경화제를 사용하였을 경우 990 g으로 유사한 값이 측정되었고, IPDI모노머를 사용하고 HDI계 경화제를 사용하였을 경우가 510 g으로 가장 낮은 값을 나타내었다. 135℃에서 30분간 레토르트 테스트 후의 Nyl/CPP간 강도는 HDI모노머와 HDI계 경화제를 사용하고 경화촉매를 사용하였을 경우 1,250 g이고, TDI모노머와 TDI계 경화제를 사용하였을 경우 1,200 g, 그리고 IPDI모노머를 사용하고 HDI계 경화제를 사용하였을 경우가 680 g으로 가장 낮은 값을 나타내었다. PET/Al간 강도는 필름 찢김으로 인해 측정을 하지 못하였다.

3.2.3. 황변성 시험

황변성 테스트 결과 HDI모노머와 HDI계 경화제를 사용한 경우 △E값이 2.887로 변색정도가 가장 적었으며, TDI모노머와 TDI계 경화제를 사용한 경우 △E값이 8.571로 변색정도가 가장 심하였다. TDI계 경화제를 사용한 경우에는 이소시아네트별로 변색정도에는 크게 영향을 주지 않았다. TDI모노머와 HDI경화제를 사용한 경우 △E값은 6.464으로 중간정도의 변색을 나타내었으며 지방족 이소시아네이트 모노머를 사용하고 HDI계 경화제를 사용하였을 경

Table 6. Peel Strength at 23℃, 120℃, after Retort

		PUA-T	PUB-T	PUC-T	PUD-T	PUA-H	PUB-H	PUC-H	PUD-H	PUB-HC
23℃	Al/Nyl	550	520	410	390	420	480	380	310	560
	Nyl/CPP	1,500	1,410	1,250	1,050	1,320	1,380	1,210	1,040	1,520
120℃	Al/Nyl	120	90	80	60	90	80	40	40	130
	Nyl/CPP	480	450	350	310	440	410	310	280	520
	PET/Al	110	90	70	50	80	80	40	30	110
After retort (135℃)	Al/Nyl	990	910	780	720	880	850	720	510	980
	Nyl/CPP	1,200	1,120	980	810	1,150	1,020	850	680	1,250

우 변색정도가 모두 양호하였다. HDI모노머와 HDI계 경화제를 사용하고 경화촉매를 사용하였을 경우 변색정도가 △E값 4.12로 약간 높게 나타난 것은 경화촉매로 사용한 아민의 영향일 것으로 판단된다.

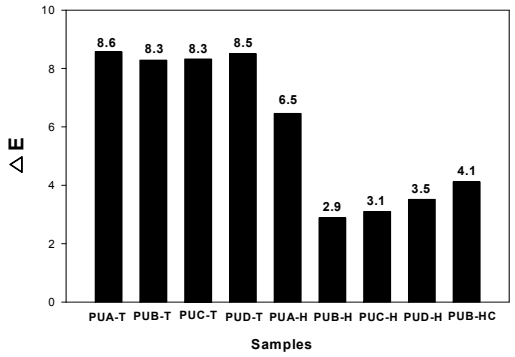

Fig. 8. Color change of film after QUV 200 hrs.

4. 결 론

본 연구에서는 방향족 이소시아네이트와 지방족 이소시아네이트를 사용하여 연포장용 폴리우레탄 접착제를 합성하였고, 경화율과 접착강도, 황변성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 각 이소시아네이트별 폴리우레탄 접착제를 합성한 결과 동일점도에서는 유사한 OH(%)와 분자량을 얻을 수 있었으나, T_g는 이소시아네이트별로 -2.1℃에서 -15℃까지 차이를 나타내었다.
2. 폴리우레탄 접착제의 경화율은 이소시아네이트 모노머별로 비교하여서는 큰 차이가 없었으나, TDI계 경화제와 HDI계 경화제를 비교하여서는 TDI계 경화제가 빠른 경화율을 나타내었고, HDI계 경화제를 사용하고 경화촉매를 추가하여 TDI계와 유사한 경화율을 얻을 수 있었다.
3. 합성된 폴리우레탄 접착제의 강도는 TDI 모노머를 사용하였을 경우 가장 높았으며, IPDI모노머를 사용하였을 경우 가장 낮았고 경화제 타입에서도 TDI계 경화제를 사용하였을 경우가 HDI계 경화제를 사용하였을 경우보다 접착강도가 높았다. 지방족 이소시아네이트 모노머 중 가장 양호한 접착력을 나타낸 HDI모노머에 HDI계 경화제를 사용하고 경화촉매를 첨가하여 사용하였을 경우 Al/Nyl간 접착강도가 560 g/15mm, Nyl/CPP간 접착강도가 1,520 g/15mm로 TDI모노머와 TDI계 경화제를 사용한 Al/Nyl간 접착강도 550 g/15mm, Nyl/CPP간 접착강도 1,500 g/15mm 보다 높았다.
4. 합성된 폴리우레탄의 촉진 내후성 시험에 의한 황변성은 TDI계 경화제를 사용하였을 경우 지방족 이소시아네이트를 사용하였어도 크게 개선되지 않았다. HDI모노머와 HDI계 경화제를 사용하고 경화촉매를 추가하였을 경우 △E값이 4.1로 TDI모노머와 TDI계 경화제를 사용한 접착제의 황변성과 대비해 48 %만이 변색되었다.

감사의 글

본 연구는 2010년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. M. C. Delpech and M. B. Coutinho, "Waterborne Aniconic Polyurethane and Poly(urethane-urea)s: Influenece of Chain Extender on Mechanical and Adhesives Properties", *Polymer Testing*, **19**, 939 (2000).
2. I. Akira, I. Ryohei, F. Keishi, and N. Yasuki, U. S. Patent 7,071,280 (2006).
3. S. Sasano and S. Igarashi, U. S. Patent 6,288,201(2001).
4. G. A. Priola, F. Ferrero, A. Quaglia, M. Frigione, and C. Cafagna, Polyurethane Resine-Based Adhesives: Curing Reaction and Properties of Cured Systems, *In. J. Adhesion & Adhesives*, **25**, 87 (2005).
5. A. V. Pocius, "Adhesion and Adhesives

Technology", p. 33, Carl Hanser Verlag, New York (1994).
6. M. W. Ranney, "Epoxy and Urethane Adhesives", p. 55, Noyes Data Corp., New Jersey (1971).
7. C. Hepburn, "Polyurethane Handbook" , 2nd ed., p. 21, Elsvier Applied Science, New York (1992).
8. S. Sasano, T. Hori and K. Yamazaki, U. S. Patent 05,478,897 (1995).
9. NPCS Board of Consultants & Engineers, "Polymer Materials and Applications" , p. 255, Anshan Ltd., UK (2008).
10. K. L. Mittal, "Adhesive Technology and Applications" , p. 136, Marcel Dekker Inc., New York (2003).
11. S. M. Kim, N. S. Kwak, Y. K. Yang, B. G. Lim, B. Y. Park, and T. S. Hwang, Synthesis and Physical Properties of Polycaprolactone Based Polyurethanes Using Aliphatic or Aromatic Diisocyanates, *Polymer*, **29**, 253 (2005).
12. I. S. Cho, S. G. Gang, and S. B. Kim, "Effect of Polyester Polyol and NCO Index to the Physical Properties of Polyurethane Adhesives in Cryogenic and Room Temperature", *J. Kor. Institute of Gas*, **12**, 38 (2008).