



폴리우레탄 접착제의 물성에 미치는 PPG, MDI, 2-HEMA 및 butyl acrylate량의 영향

박찬영

부경대학교 공과대학 고분자공학과
접수일(2014년 8월 20일), 수정일(2014년 8월 24일), 게재확정일(2014년 8월 25일)

Effect of PPG, MDI, 2-HEMA and butyl acrylate content on the properties of polyurethane adhesive

Chan Young Park

Dept. of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea
(Received August 20, 2014, Revised August 24, 2014, Accepted August 25, 2014)

요약 : 폴리올, 이소시아네이트, 2-HEMA 및 기타 아크릴레이트 단량체들로부터 제조된 폴리우레탄 접착제의 FT-IR 측정과 물성을 검토하였다. 폴리우레탄 접착제의 연화점, 점도, 접착강도 및 기계적 물성들이 각각 링과볼법, Brookfield 점도계 및 만능시험기를 이용하여 검토되었다. 실험 결과에 의하면 PPG 함량 및 부틸아크릴레이트 함량이 증가함에 따라 연화점, 접착강도, 인장강도 및 100% modulus 값 등은 감소하는 것을 보여준다. 하지만 2-HEMA 및 MDI량이 증가할수록 인장강도 및 100% modulus 값 등은 증가하였으며 점도와 NCO함량 등도 또한 증가하였다.

ABSTRACT : FT-IR measurement and the physical properties of polyurethane adhesive prepared from the polyol, isocyanate, 2-HEMA and other acrylate monomers were examined. The softening point, viscosity, adhesion strength and mechanical properties of the PU adhesives were reviewed by Ring and Ball method, Brookfield viscometer and universal test machine, respectively. Results revealed that increment of both PPG amount and butyl acrylate content decreased softening point, adhesion strength, tensile strength and 100% modulus. However as 2-HEMA and MDI content increased the mechanical properties including tensile strength, 100% modulus increased, and also the viscosity and NCO content increased.

Keywords : FT-IR, polyurethane adhesive, ring and ball method, brookfield viscometer, softening point

I. 서론

전 세계적으로 지구 환경오염의 개선을 위한 국제적인 노력이 시작되어 친환경형 접착제 개발이 중요한 이슈가 되었다. 그러므로 수분산형 접착제 및 핫멜트형 접착제의 용도개발이 활발하게 전개되었으며, 주목할 만한 접착제 개발은 자동차 구조용 접착제로 Goodyear사를 통해 소개되었다. 또한 폴리우레탄 가압형 접착제 및 반응성 핫멜트형 접착제도 개발되어, 현재 폴리우레탄 환경친화형 접착제는 수분산형 접착제, 핫멜트형 접착제, 반응성 핫멜트형 접착제로 다양해졌다. 근년에 이르러 폴리우레탄에 기초를 둔 접착제는 구조내의 우레탄기의 존재로 인한 우수한 접착력과 옥외 내구성이 확보되어 직물, 식품포장, 자동차, 군사용 및 다른 산업계에 널리 사용되고 있다.¹⁻³ 즉 폴리올과 이소시아네이트기의 반응에 의하여 폴리우레탄이 합성되며 다양한 종류의 폴리올과 이소시아네이트

를 사용하여 광범위한 폴리우레탄 접착제가 얻어진다. 고분자량을 갖는 폴리우레탄 접착제는 분자당 2~3개의 반응기를 갖는 폴리이소시아네이트 및 폴리올을 사용하여 얻을 수 있다.^{4,6} 이소시아네이트의 화학구조와 관능성은 접착제의 물성에 크게 영향을 미칠 수 있다. Toluene diisocyanate (TDI) 및 4,4'-diphenyl methane diisocyanate (MDI)는 가장 일반적인 형태의 이소시아네이트이다.⁷⁻⁹ TDI는 액상이고 유해하지만 MDI는 순수한 상태에서 고상이다. 순도가 높지 않은 형태의 MDI는 상온에서 폴리올과 반응할 수 있다. 한편 지방족 폴리이소시아네이트는 방향족 폴리이소시아네이트에 비해 더 나은 광 안정성을 갖는 반면에 더 비싼 가격 및 더 낮은 반응성을 갖는다. 폴리올은 크게 폴리에스테르형 폴리올과 폴리에테르형 폴리올로 구분되며 높은 기계적 강도를 갖는 접착제를 얻기 위하여 폴리에스테르형 폴리올이 사용될 수 있다.¹⁰⁻¹⁵ 또한 보다 양호한 접착성 및 기계적 성질을 갖는 접착제를 제조하려는 많은 연구가 시도되었으며 그 예로는 다양한 첨가제, 안료, 나노입자¹⁶ 및 사슬 연장제¹⁷⁻¹⁹ 사용하여 접착성 및 기계

† Corresponding Author. E-mail: parkcy@pknu.ac.kr

적 성질을 향상시킨 연구가 수행되었다. 기존의 섬유용 및 자동차 내장재용 접착제는 거의 대부분 용제형의 우레탄 수지를 사용함으로써 유해환경으로 인한 종업원의 이직율이 높아 생산라인이 개도국으로 거의 이전되어 수출비중도 감소함으로써 부품소재분야의 경쟁우위를 잃게 되어 더욱더 경쟁력을 갖출 필요성이 대두되었다. 종래의 접착제 및 binder용 폴리머의 대부분은 벤젠, 톨루엔과 같은 유기용제를 사용한 용액중합방식으로 용매방출에 따른 환경오염이 심각해져 국내·외적인 규제 압력은 환경친화적인 폴리머 제조 및 청정기술로의 전환을 요구받고 있다.

따라서 본 실험에서는 기존의 유기용제형 폴리우레탄 접착제를 대체함으로써 무용제화, 접착공정의 자동화 및 자원절약 등 부품소재공정의 친환경화를 통한 산업계 선진화를 이루기 위하여 환경친화적인 무용제형인 폴리우레탄 접착제를 합성하는 데 있어서 폴리올, 이소시아네이트 및 단량체 등의 함량 변화가 물성에 미치는 영향을 검토하였다.

II. 재료 및 실험방법

1. 무용제형 폴리우레탄 중합반응

실험에 사용한 폴리올은 PPG(분자량 2,000, Junsei Chem. Co.) 및 분자량 2,000인 DPE-21(AA/EG/BD type, Dong A Chem Co.)을 사용하였으며 80℃, 0.1 mmHg에서 기포발생이 없을 때까지 충분히 감압, 건조한 후 사용하였다. MDI(Junsei Chem. Co.), 2-HEMA(EP grade, Junsei Chem. Co.), EA(ethyl acrylate, EP grade, Junsei Chem. Co.), MA(methyl acrylate, EP grade, Junsei Chem. Co.), BA(butryl acrylate, EP grade, Junsei Chem. Co.), AA (acrylic acid, EP grade, Junsei Chem. Co.) 및 AIBN (azobisisobutyronitrile, Sigma) 등 기타 시약은 정제한 후 사용하였다. 접착공정에서의 작업환경개선과 작업인력 절감 및 자동화 측면에서 핫멜트 접착제의 중요성은 크게 증대되고 있다. 핫멜트 접착제는 도포 후 경화되는 시간이 수초밖에 소요되지 않는 매우 빠른 경화속도를 가지기 때문에 공업용 접착제로서 큰 장점을 가지며 또한 무용제형으로 작업환경에 미치는 환경적 영향을 최소화할 수 있는 잇점을 갖고 있다. 그러나 주성분이 열가소성수지이기 때문에 열경화성수지 접착제와 같은 높은 접착성을 얻을 수 없으며 그 이외에도 온도 등의 작업환경에 민감하고 내열성과 내한성의 양립이 어렵다는 단점도 갖고 있다. 따라서 이와같은 문제를 해결하고 접착물성의 지속적인 유지를 위하여 반응성 핫멜트 접착제의 응용범위를 확장시킴으로써 구조용이나 준구조용 접착제로서 응용하고 있다. 반응성 핫멜트 접착제는 가열·도포한 후 냉각, 고화시키는 단계에서 접착이 되며, 그 후 가교반응을 진행시켜 내열성을 향상시킴으로써 기계적 물성을 강화시키는 형태의 접착제이다. 반응성 핫멜트 접착제는 주로 습기에 의한 가교성 핫멜트로 이소시

아네이트를 이용하는 경우가 대부분이다.

본 실험에서는 먼저 폴리올과 아소시아네이트에 의한 NCO 말단 prepolymer를 합성한 후 2-HEMA와의 capping반응을 수행함에 있어서 폴리올로는 폴리에스테르계 및 폴리에테르계 폴리올을 사용하고, 이소시아네이트로는 MDI를 사용하여 중합을 수행하였다. prepolymer의 합성은 사용한 폴리올 및 이소시아네이트의 종류에 따라 물성이 크게 변화하며 반응조건에 따라서도 여러가지 물리적 특성이 크게 변화하는 데 특히, 반응에 사용된 폴리올은 폴리우레탄 접착제의 소프트세그먼트를 구성함으로써 탄성변형에 큰 영향을 미치므로 접착강도 및 유연성 등의 물리적 성질을 좌우하게 된다. 또한 중합도의 변화에 따라서도 접착력 및 경화속도 등에 영향을 주게 된다. prepolymer의 합성을 위해 이소시아네이트와 폴리올의 중합과정 중에 시간별로 시료를 채취하여 분자량, 점도, 접착강도 등의 물성을 측정하여 최적의 접착 system을 얻기 위해서는 폴리올의 종류, 폴리올과 이소시아네이트의 mole비, 반응시간과 반응온도, 이소시아네이트의 종류에 따른 변화를 고려하여야 한다. 한편 본 실험에서의 핫멜트 접착제의 제조를 언급하면 먼저 액상(또는 wax상)의 폴리올을 투입하여 그대로 또는 서서히 가열하여 용해시킨 후 고상의 MDI를 가하여 교반하면서 승온시킨 후 일정온도에 이르면 반응을 계속 유지시킨다. 반응이 진행함에 따라 반응물은 반응열에 의하여 급격한 온도 상승을 수반할 수 있기 때문에 가급적 서서히 승온시킨다. 반응물은 반응이 진행함에 따라 점도가 급격히 높아져 교반이 어려워지기 때문에 개시제, acrylate 및 아크릴산은 분액칼때기에서 2-3시간에 걸쳐 서서히 적하시킨다.

2. 특성평가

2.1. 핫멜트 필름 제작

합성한 무용제형 폴리우레탄 중합물을 release paper 위에도 부어 applicator를 사용하여 균일한 두께의 필름을 제작하였다.

2.2. 연화점 측정

용융접착제의 일정량을 규정조건 아래에서 가열한다. 연화점측정은 KSM ISO 4625에 따른 링과 볼(Ring and Ball) 방법에 의한다. 즉 링을 평평한 금속판 위에 놓고 시료를 예상 연화점보다 40℃ 이상 높지 않은 온도범위에서 가능한 한 저온으로 재빠르게 용융하고 약간 과잉으로 충전한다. 공냉하고 고화시킨 후 가열한 금속판을 사용하여 링 상단의 평면으로부터 불거져 나온 부분을 용융 제거한다. 그리고 시료를 충전한 링을 현대의 정위치에 놓고 구슬 guide를 얹는다. 강철 구슬을 욱조액 중에서 핀셋으로 구슬 guide의 중앙에 얹어 가열 및 교반을 시작하여 시료가 연화하여 강철구슬과 함께 현대로부터 흘러 내려 마침내 바닥판에 접촉할 때의 온도를 연화점으로 한다. 측정은 3회로 하고 측정값이 3℃ 이상의 차이가 있는 경우는

다시 측정하며 3회의 측정값을 평균하고 정수로 구한다.

2.3. NCO 함량 측정방법

시료 약 1g을 뚜껑달린 200ml 플라스크에 정확히 취하여 o-dichlorobenzene 10ml를 가하여 잘 저어서 여기에 n-di-butyl amine의 o-dichlorobenzene 용액⁽¹⁾ 10ml를 피펫트로 적하하면서 플라스크에 뚜껑을 하고 가만히 흔들면 반응에 의해 발현하고 10분간 방냉 후 메틸알코올 80ml를 가해서 흔들어주면서 브롬페놀블루 지시약을 약간 가하고 1N염산으로 적정한다. 청색에서 황색으로 변할 때를 종말점으로 한다.

주의 : n-di-butyl amine의 dichloro benzene 용액은 n-di-butyl amine 130g을 o-dichloro benzene에 용해시켜 1 L가 되도록 한다.

NCO %는 다음 식에서 계산한다.

$$\text{NCO (\%)} = [4.202 \times (\text{B}-\text{A}) \times f / \text{S}] \times 100$$

여기서 A : 시료적정에 필요한 1N염산 사용량 (ml)

B : 공시험에 필요한 1N염산 사용량 (ml)

f : 1N염산의 역가

S : 시료의 량 (g)

2.4. 점도측정

합성한 무용제형 폴리우레탄 중합물의 점도를 Brookfield 점도계에 의하여 측정하였다. Brookfield 점도계는 측정하려는 유체에 spindle을 담그고 일정한 속도로 회전시킬 때 발생하는 torque값을 측정하는 형태로서, shear rate는 Brookfield 점도계의 회전속도, spindle의 종류에 따라 결정되는 값이다. shear stress는 유체의 내부저항, 즉 Brookfield 점도계의 torque 값에 따라서 달라진다. 본 실험에서는 Brookfield 점도계 DV III type을 사용하였다.

2.5. 접착력 측정

필름 형태의 핫멜트를 피착재/피착재 사이에 삽입하여 가열된 전기다리미 등으로 다림질한 후 roll mill 사이를 통과시키고 냉각하여 접착강도를 측정하였다

2.6. 기계적 물성

ASTM D-1708 규격에 따라 만능시험기를 이용하여 50mm/min의 속도로 인장강도 및 100% modulus 값을 측정하였으며 최소 5개의 시료에 대하여 평균치를 구하였다

III. 결과 및 고찰

소재의 접착에 있어서 물리화학적 가공기술을 통한 접착성을 부여하는 친환경으로 고흡분 100%인 필름 형태의 핫멜트 접착제를 제조하기 위하여 우선 폴리우레탄 반응에 의하여 NCO말단 prepolymer를 중합한 후 2-HEMA(hydroxy ethyl methacrylate)와의 capping 반응을 통하여 얻은 중간생성물을 아크릴레이트 단량체와 중합하여 최종생성물을 얻는다. 여기서는 폴리에스테르계 폴리올로서 DPE-21(AA/EG/BD type, Dong A Chem.)과 MDI로써 폴우레탄 중합반응을 수행하여 NCO 말단 prepolymer를 얻었으며 FT-IR 분석결과를 Figure 1에 나타내었다. 그림에서 보이는 것처럼 3340~3350 cm^{-1} 에서 우레탄기 N-H 결합의 신축진동 흡수가 일어나며 2265 cm^{-1} 에서 NCO기 흡수 피크가 나타났다. 이어서 NCO말단 prepolymer와 2-HEMA와의 capping반응 후 acrylate-우레탄 라디칼공중합반응을 행하였으며 결과를 Figure 2에 나타내었다.

1. PPG 함량변화에 따른 영향

폴리올, 디이소시아네이트 및 사슬연장제로 부터 합성되는 폴리우레탄은 세그먼트형 블록공중합체가 되며 이들의 고차

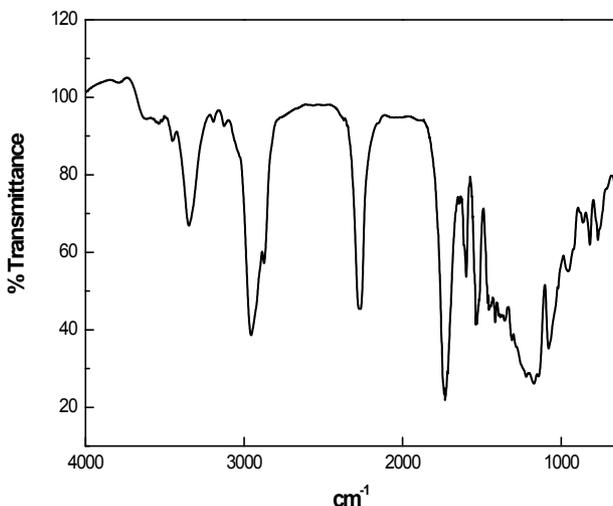


Figure 1. FT-IR Spectrum of NCO prepolymer.

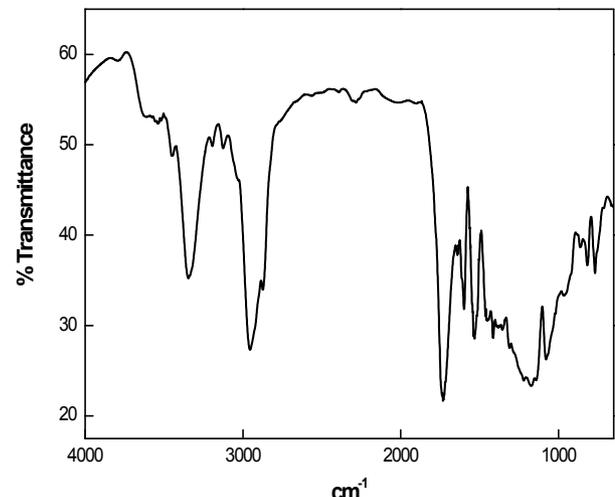


Figure 2. FT-IR Spectrum of polyurethane adhesive.

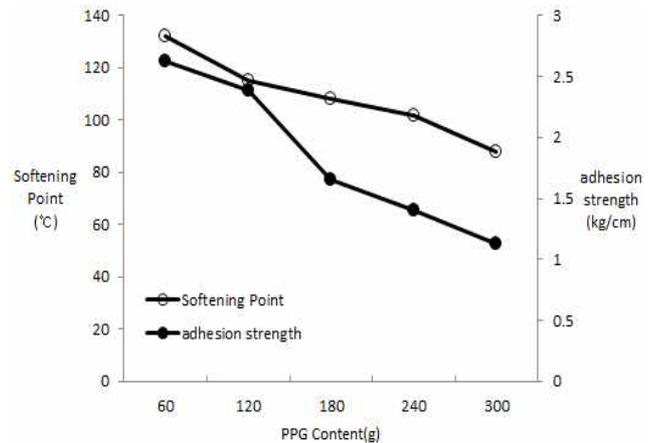
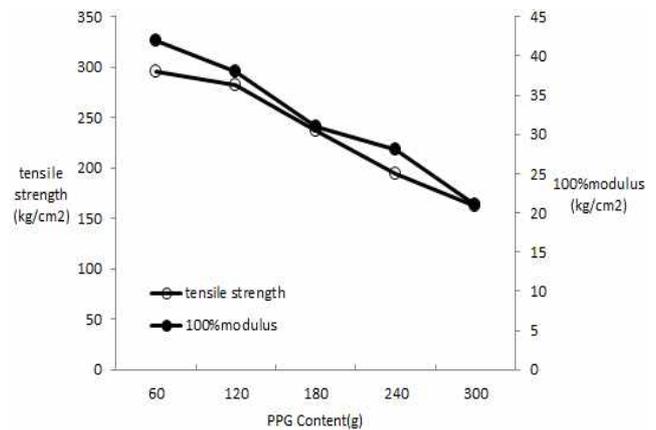
Table 1. Polymerization Condition of Polyurethane Adhesive with Different DPE-21/PPG Content (NCO/OH mole ratio : 1.5)

	1	2	3	4	5
DPE-91	540	480	420	360	300
PPG	60	120	180	240	300
MDI	112.5	112.5	112.5	112.5	112.5
2-HEMA	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5
EA	45.0	45.0	45.0	45.0	45.0
MA	25.8	25.8	25.8	25.8	25.8
AIBN	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

구조는 구성요소의 화학적 조성 및 세그먼트의 길이 등에 의존한다. 아울러 폴리우레탄의 다양하고 독특한 물성은 바로 이 고차구조에서 비롯된다. 연질세그먼트는 폴리올이 주성분이며 연질상은 유리전이온도(T_g)가 낮아 실온에서 고무상으로 존재하며, 분자량이 수백에서 수천에 이르고 사슬이 마구잡이로 엉켜있어(coiled) 높은 연신을 가능케 한다. 연질세그먼트로 널리 이용되고 있는 폴리올 중 에테르형 폴리올인 PEG처럼 분자의 구조가 매우 규칙적인 경우에만 결정화하여 에스테르나 락톤형에 비해 T_m 및 T_g 가 낮다. 본 실험에서는 폴리에스테르계 폴리올로서 DPE-21과 폴리에테르계 폴리올인 PPG의 혼합 폴리올계에 있어서 PPG 함량에 따른 물성의 변화를 검토하였다. 폴리우레탄 NCO말단 prepolymer의 mole 비 (NCO/OH)는 1.5로 고정하였고 이 실험에 대한 조성은 Table 1에 나타내었다.

폴리에스테르계 폴리올인 DPE-21과 폴리에테르계 폴리올인 PPG를 혼용하여 여기에 다른 단량체 등을 동일량 가하고 중합을 수행하는 데 있어서 PPG의 함량에 따른 폴리우레탄 중합물의 연화점, 접착강도, 인장강도 및 100% modulus 등을 측정하였다. Figure 3에는 PPG 함량에 따른 연화점 및 접착강도의 변화를 나타내었는데 PPG량이 증가함에 따라 연화점은 감소하는 경향을 보이며, 이러한 경향은 액상인 PPG가 가소제 역할을 한데 기인한 것으로 여겨진다. 그리고 PPG가 늘어남에 따라 접착강도는 감소하는 경향을 나타내는 데 이것은 PPG가 증가함에 따라 연질 성분의 증가에 따른 접착강도 측정 시험시 피착재와 접착제간의 계면 파괴로 미루어 계면 결합력의 약화에 기인한 것으로 여겨진다.

Figure 4에는 핫멜트 필름의 기계적 물성을 나타내었는데 PPG 함량이 늘어남에 따라 인장강도 및 100% modulus는 감소하는 경향을 보였다. 이와 같은 결과는 액상인 PPG의 증량에 따른 연질 domain의 증가로 인하여 응집에너지가 낮아져서 이러한 경향을 보이는 것으로 여겨진다.

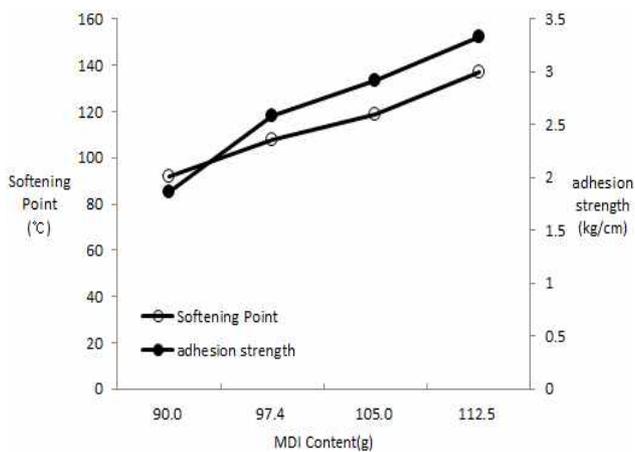
**Figure 3.** Variation of softening point and adhesion strength with PPG content in the polyurethane polymerization.**Figure 4.** Variation of tensile strength and 100% modulus with PPG content in the polyurethane polymerization.

2. MDI 함량변화에 따른 영향

폴리우레탄의 구성성분 중에 연질 세그먼트는 폴리올이 주성분인 데 반하여 디이소시아네이트는 경질 세그먼트 부분을 구성하고 있다. 경질 세그먼트는 극성이 강한 우레탄결합(또는 우레아 결합)의 밀도가 높아 인접사슬 간에 강한 수소결합과 쌍극자-쌍극자 작용으로 응집구조를 형성하고 있다. 따라서 소수성의 연질 세그먼트와는 상분리된 구조를 형성하며 연질상(soft phase)은 matrix를 이루고 경질상(hard phase)은 domain을 형성한다. 또한 연질상은 유리전이온도(T_g)가 낮으므로 실온에서 고무상으로 수백 ~ 수천 범위에 이르는 분자량을 가지고 사슬이 무질서하게 엉켜있어 높은 연신률을 갖는다. 그러나 실온에서 딱딱한 유리상인 경질상은 연질상을 보강하며 domain 각각이 전부 관능성 가교체로 작용함으로써 강도, 경도 및 고온 물성을 좌우하지만 저온 물성에는 거의 영향을

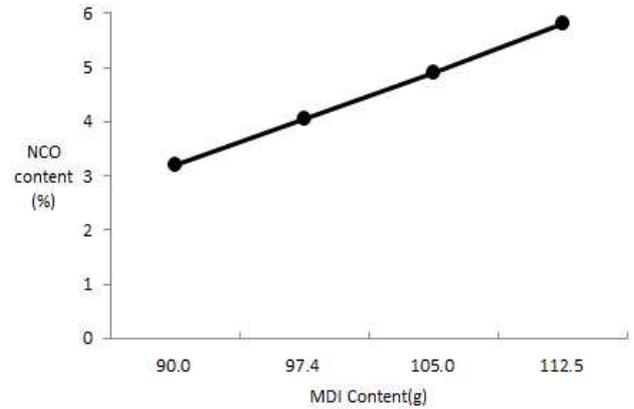
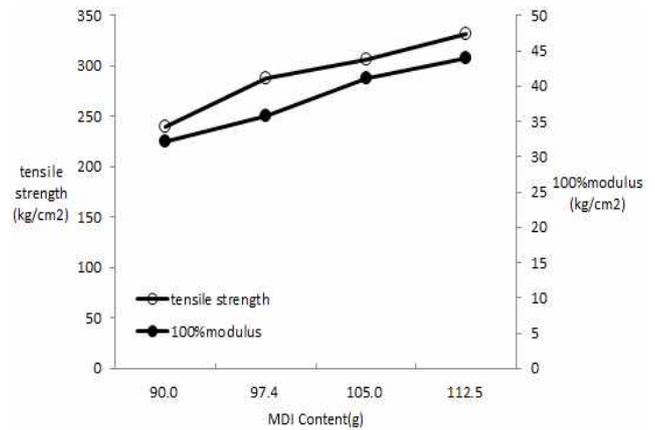
Table 2. Polymerization Condition of Polyurethane Adhesive with Different MDI Content (NCO/OH mole ratio : 1.2~1.5)

	1	2	3	4
DPE-21	600	600	600	600
MDI	90.0	97.4	105.0	112.5
2-HEMA	15.6	15.6	15.6	15.6
BA	38.4	38.4	38.4	38.4
AA	21.6	21.6	21.6	21.6
AIBN	1.2	1.2	1.2	1.2

**Figure 5.** Variation of softening point and adhesion strength with MDI content in the polyurethane polymerization.

미치지 못한다. 이와 같이 폴리우레탄은 연질상과 경질상의 종류, 함량, block 길이, 상 분리 정도와 경질상의 고차구조에 따라 분자설계가 가능하다. 본 실험에서는 폴리에스테르계 폴리올로서 AA/EG/BD형인 DPE-21을 사용한 중합반응에 있어서 MDI의 함량에 따른 물성의 변화를 검토하였다. 폴리우레탄 NCO말단 prepolymer의 mol비 (NCO/OH)는 1.2~1.5로 변화를 주었으며 실험에 대한 조성은 Table 2에 나타내었다.

폴리에스테르계 폴리올인 AA/EG/BD형의 DPE-21에 하드 세그먼트로서 MDI를 가하고 그 밖의 다른 단량체는 동일량 가하여 중합을 수행하는 데 있어서 경질 세그먼트인 MDI의 함량에 따른 폴리우레탄 중합물의 연화점, NCO 함량, 접착강도, 인장강도 및 100% modulus 등을 측정하였다. Figure 5에 보이는 것처럼 경질 세그먼트를 구성하는 MDI의 양이 증가함에 따라 상온에서 딱딱한 유리상을 형성하여 이것이 연질상을 보강함으로써 고온 물성, 특히 연화점의 증가에 기여하는 것으로 판단된다. 한편 MDI량이 늘어남에 따라 접착강도가 증가하는 경향을 보이는 데 이것은 경질 세그먼트가 많아짐에 따라 인접사슬 간에 수소결합 및 쌍극자-쌍극자 작용으로 강한 응집력을 형성함으로써 피착재와 접착제 간에 강한 계면결

**Figure 6.** Variation of NCO content with MDI content in the polyurethane polymerization.**Figure 7.** Variation of tensile strength and 100% modulus with MDI content in the polyurethane polymerization.

합이 형성되어 접착강도의 증가에 기여한 것으로 여겨진다.

MDI의 양을 달리하는 데 따른 NCO 함량의 변화를 Figure 6에 나타내었는데 MDI 함량이 증가함에 따라 NCO 함량이 커지는 경향을 나타내고 있다. 이것은 중합반응에 참여하고 남은 과잉의 NCO 양이 미반응 말단 NCO로 잔존함을 의미한다.

핫멜트 필름 자체의 기계적 물성변화를 Figure 7에 나타내었는데 MDI의 함량이 늘어남에 따라 인장강도 및 100% modulus는 증가하는 경향을 보였다. 실온에서 선형폴리우레탄 시편을 인장하면 먼저 엉켜있던 고무상의 연질 세그먼트들이 펼쳐지면서 연신방향으로 배향된다. 이어서 연신비의 증가와 더불어 연질 세그먼트에 걸리는 응력이 경질 세그먼트 domain을 연신에 수직인 방향으로 배향시키면서 domain내 세그먼트들이 연신방향으로 재배열한다. 따라서 MDI의 양이 증가함에 따라 경질세그먼트 domain의 배향은 연질 세그먼트에 걸리는 인장응력을 완화시키고 세그먼트들의 재배열과정에서 초기의 수소결합은 깨어지고 보다 바람직한 새로운 수소결합이

Table 3. Polymerization Condition of Polyurethane Adhesive with Different 2-HEMA Content (NCO/OH mole ratio : 1.2)

	1	2	3	4	5
DPE-21	600	600	600	600	600
MDI	90	90	90	90	90
2-HEMA	7.8	11.8	15.6	19.6	23.4
BA	38.4	38.4	38.4	38.4	38.4
AA	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6
AIBN	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

형성된다. 그 결과 배향이 이루어지면 세그먼트들이 일차결합력으로 외력에 저항하므로 인장강도 및 100% modulus가 증가하는 것으로 여겨진다.

3. 2-HEMA 함량변화에 따른 영향

폴리우레탄은 기존의 어떠한 고분자보다도 원료 구성이 다양하고 용이하므로 엘라스토머에서 엔지니어링 플라스틱에 이르는 폭넓은 분자설계가 가능하다. 폴리우레탄 물성의 한쪽 극단은 분자량이 크고 무정형이며 분지가 없는 폴리올과 디이소시아네이트의 반응으로 얻어지는 엘라스토머이다. 이런 조성의 폴리우레탄은 100% 연질세그먼트에 준하고 우레탄 결합의 함량이 4~7% 정도에 불과하므로 분자간 인력도 거의 반데르 발스력 수준이다. 폴리우레탄 물성의 다른 쪽 극단은 이를테면 1,6-HDI와 1,4-BG의 반응에서 얻어지는 100% 경질세그먼트의 고결정성 폴리우레탄에서 찾아볼 수 있다. 이 구조의 폴리우레탄은 -NH-와 -CO-기 간의 수소결합 밀도가 높아 고강도, 고경도, 저용해도의 열가소성 수지가 된다. 이와 같이 두 극단의 이성분계 폴리우레탄은 단일상이 된다. 본 실험에서는 폴리에스테르계 폴리올로서 AA/EG/BD형인 DPE-21과 MDI의 반응으로부터 얻은 NCO말단 prepolymer를 2-HEMA와 반응시켜 고분자 사슬의 양쪽말단이 coupling된 폴리우레탄 중합물을 합성하는 데에 있어서 2-HEMA의 함량에 따른 물성의 변화를 검토하였다. 폴리우레탄 NCO말단 prepolymer의 mol비 (NCO/OH)는 1.2로 고정하였으며 실험에 대한 조성은 Table 3에 나타내었다.

폴리에스테르계 폴리올로서 DPE-21에 2-HEMA를 제외한 기타 원료는 동일량 가하여 중합을 수행하는 데 있어서 2-HEMA의 함량에 따른 폴리우레탄 중합물의 연화점, 점도, 접착강도, 인장강도 및 100% modulus 등을 측정하였다. Figure 8에는 연화점 및 접착강도의 변화를 나타내었는데 2-HEMA의 양이 증가함에 따라 연화점이 증가하는 경향을 보인다. 이것은 개시제에 의해 생성된 고분자 사슬 양쪽의 활성말단이 2-HEMA와 반응하여 고분자 사슬의 양쪽 말단이 coupling된

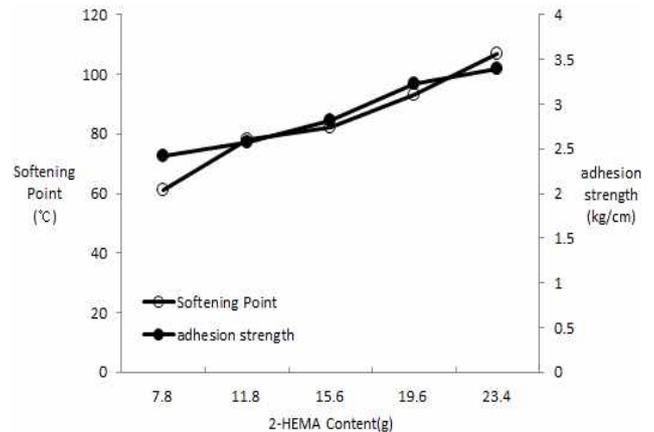


Figure 8. Variation of softening point and adhesion strength with 2-HEMA content in the polyurethane polymerization.

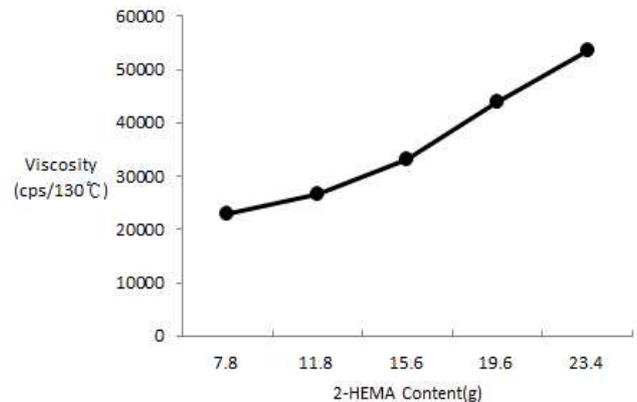


Figure 9. Variation of viscosity with 2-HEMA content in the polyurethane polymerization.

폴리우레탄 중합물의 분자량 증가와 관련있는 것으로 보인다. 이어서 2-HEMA 함량이 증가함에 따라 접착강도 값이 증가하는 경향을 보이는 데 이것은 분자량 증가에 따른 피착재와 접착제 간의 계면결합력 향상에 기인한 것으로 여겨진다.

2-HEMA의 양을 달리한 점도의 변화를 Brookfield점도계를 이용하여 측정하였으며 그 결과를 Figure 9에 나타내었는데 2-HEMA 함량이 증가함에 따라 점도값이 증가하는 경향을 보였다. 이러한 경향을 보인 것은 Figure 8에서 설명한 것과 동일한 이유로 고분자 사슬의 양쪽 말단에 coupling된 폴리우레탄 중합물의 분자량 증가에 기인한 것으로 여겨진다.

Figure 10에는 하셀트 필름 자체의 기계적 물성을 나타내었는데 2-HEMA의 함량이 늘어남에 따라 인장강도 및 100% modulus는 증가하는 경향을 보였다.

4. Butyl acrylate 함량변화에 따른 영향

용제를 사용하지 않고 폴리우레탄을 합성하는 데 있어서 1000ml 둥근 4구 플라스크를 이용하여 분자량이 2,000인 폴리

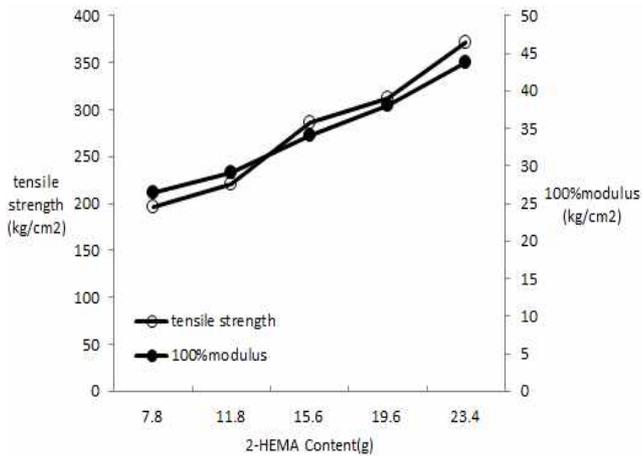


Figure 10. Variation of tensile strength and 100% modulus with 2-HEMA content in the polyurethane polymerization.

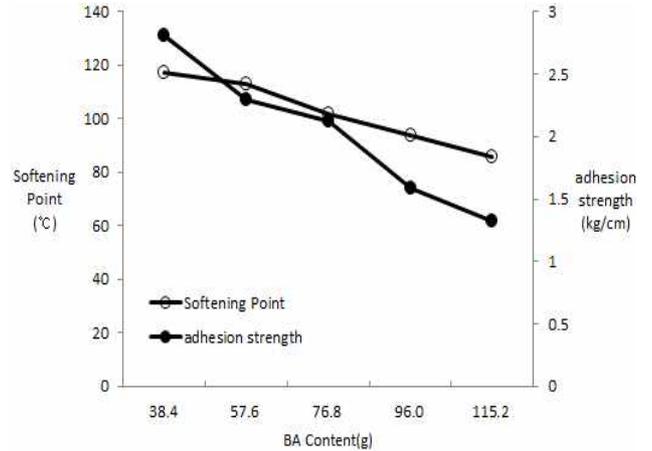


Figure 11. Variation of softening point and adhesion strength with butyl acrylate content in the polyurethane polymerization.

Table 4. Polymerization Condition of Polyurethane Adhesive with Different Butyl Acrylate Content (NCO/OH mole ratio : 1.2)

	1	2	3	4	5
DPE-21	600	600	600	600	600
MDI	90	90	90	90	90
2-HEMA	7.8	7.8	7.8	7.8	7.8
BA	38.4	57.6	76.8	96.0	115.2
MA	38.6	38.6	38.6	38.6	38.6
AIBN	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2

올과 이소시아네이트를 반응기에 주입하고 70 °C에서 5시간 반응시켜 NCO 말단 폴리우레탄 prepolymer를 얻고 나서 capping 반응을 통하여 비닐말단 폴리우레탄 prepolymer를 얻는다. 그 후 아크릴레이트 단량체, 아크릴산, 메타아크릴레이트 등을 가하고 최종 생성물을 얻는다. 따라서 본 실험에서는 폴리에스테르계 폴리올로서 DPE-21을 사용하고 그 이외에 다른 원료의 양은 고정시키고, butyl acrylate의 함량변화에 따른 물성을 검토하였는데 butyl acrylate양에 따라 점착성의 증감 및 연화점에 영향을 미친다. 폴리우레탄 NCO말단 prepolymer의 mole 비(NCO/OH)는 1.2로 고정하였고 이 실험에 대한 조성은 Table 4에 나타내었다.

즉 DPE-21, MDI 및 다른 원료는 동일량 가하고 중합을 수행하는 데 이 중합물의 연화점, 점착강도, 인장강도 및 100% modulus 등을 측정하여 먼저 Figure 11에 연화점 및 점착강도의 변화를 나타내었다. 한편 Table 2 & 3에서는 butyl acrylate양이 일정한 38.4g이었으나 Table 4에 보여지는 것처럼 butyl acrylate양이 38.4g 이상으로 증가함에 따라 연화점이 감소하는 데 이러한 경향을 보이는 이유는 적정량 이상의 과량에서는 butyl acrylate가 단량체로서 보다는 용제로서의 역할에 따

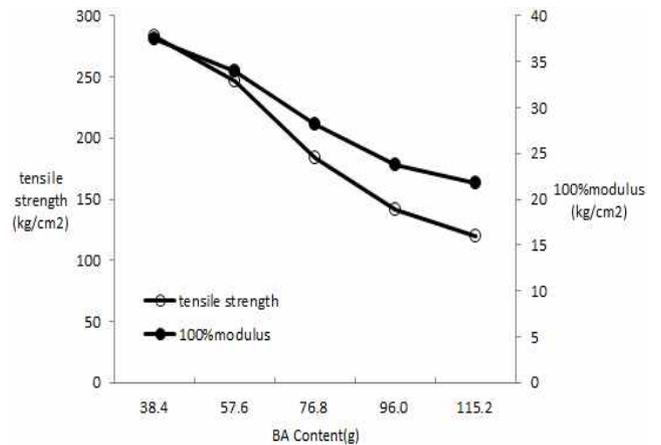


Figure 12. Variation of tensile strength and 100% modulus with butyl acrylate content in the polyurethane polymerization.

른 희석효과에 기인한 것으로 여겨진다. 그리고 butyl acrylate 양이 38.4 g 이상 첨가함에 따라 점착강도 또한 감소하는 경향을 나타내었는데 이것은 butyl acrylate양이 증가함에 따라 단량체가 점착성에 기여하기 보다는 용제의 역할에 따른 희석효과로 인하여 오히려 점착성이 감소하고 결과적으로 피착재와 점착제간의 계면결합력 감소를 일으키는 것으로 여겨진다.

Figure 12에는 핫멜트 필름의 기계적 물성을 나타내었는데 butyl acrylate 함량이 늘어남에 따라 인장강도 및 100% modulus는 감소하는 경향을 보였다. 이것은 butyl acrylate의 증량에 따른 희석효과 및 응집력이 감소하여 이러한 경향을 보이는 것으로 여겨진다.

IV. 결 론

본 실험에서는 폴리올로는 DPE-21와 PPG, 이소시아네이트

로는 MDI, 그 외에 2-HEMA 및 기타 아크릴레이트 단량체 및 개시제로는 AIBN을 사용하여 폴리우레탄 중합반응을 수행함으로써 아래와 같은 결론을 얻었다.

- PPG 함량이 증가함에 따라 연화점은 낮아지며, 연질 성분의 증가에 따른 피착제와 접착제 간의 계면결합력의 약화로 접착강도는 감소하고, 인장강도 및 100% modulus 등은 줄어드는 경향을 보였다.
- MDI 함량이 증가함에 따라 상온에서 유리상을 형성하여 연질상을 보강함으로써 연화점이 올라가고, 미반응 말단 NCO의 잔존량이 많아져 NCO함량이 증가하며, 접착강도, 인장강도 및 100% modulus 등도 증가하는 경향을 보였다.
- 2-HEMA량이 증가함에 따라 연화점은 올라가며, 폴리우레탄 중합물의 분자량 증가에 기인하여 점도는 증가하고, 이어서 접착강도, 인장강도 및 100% modulus 등은 증가하는 경향을 보였다.
- Butyl acrylate량이 증가함에 따라 단량체의 희석효과에 기인하여 연화점은 낮아지며, 접착강도, 인장강도, 100% modulus 등은 감소하는 경향을 보였다.

References

1. D. D. Sandip, V. P. Jigar, K. S. Vijay, "Polyurethane adhesive system from biomaterial-based polyol for bonding wood", *Int. J. Adhes. Adhes.*, **23**, 393 (2003).
2. A. Pizzi, "Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues", *J. Adhes. Sci. Technol.*, **20**, 829 (2006).
3. M. Deepak, K. S. Vijay, "Eco-economical polyurethane wood adhesives from cellulosic waste: Synthesis, characterization and adhesion study", *Int. J. Adhes. Adhes.*, **30**, 47 (2010).
4. A. V. Pocius, *Adhesion and Adhesives Technology*, Hanser Publishers, New York (1997).
5. J. F. Meier, *Fundamentals of Plastics and Elastomers*, C.A. Harper(Ed.), *Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites* (3rd ed.), McGraw Hill, New York (1996).
6. I. Skiest, J. Miron., *Handbook of Adhesives*, (3rd ed.) Van Nostrand Reinhold Publishing, New York (1990).
7. J. Tyczkowski, I. Krawczyk-K, S. Kuberski, P. Makowski, "Chemical nature of adhesion: Plasma modified styrene-butadiene elastomer and polyurethane adhesive joints", *Eur. Polym. J.*, **46**, 767 (2010).
8. D. Rakai, E. Charles, "Structure-property behavior of moisture-cure polyurethane wood adhesives: Influence of hard segment content", *Int. J. Adhes. Adhes.*, **45**, 1184 (2013).
9. H. Yong, Z. Xinya, Z. Xinfang, H. Hong, C. Jie, C. Huanqin, "Structural investigations of toluene diisocyanate (TDI) and trimethylolpropane (TMP)-based polyurethane prepolymer", *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 1620 (2012).
10. M. Gauthier, *Engineered Materials Handbook Vol. 3: Adhesives and Sealants.*, American Society for Materials (1990).
11. R. Krech, J. Mueller, N. Pohlmann, P. Sellig, R. Steinberger, US Patent 6,538,075 B1 (2003).
12. S. B. Clough, N. S. Schneider, "Structural studies on urethane elastomers", *J. Macromol. Sci. B: Phys.*, **2**, 553 (1968).
13. P. Carmen, N. S. Allen, E. F. Salvador, C. Teresa, C. Fernando, "Chemiluminescence and fluorescence for monitoring the photooxidation of an UV-cured aliphatic polyurethane-acrylate based adhesive", *Polym. Degrad. Stab.*, **77**, 523 (2002).
14. J. H. Saunders, K. C. Frisch, *Polyurethanes: Chemistry and Technology: Part 1. Chemistry*, Interscience Publishers, 368 (1962).
15. H. A. Essawy, A. Moustafa, N. H. Elsayed, "Enhancing the properties of urea formaldehyde wood adhesive system using different generations of core-shell modifiers based on hydroxyl-terminated dendritic poly(amidoamine)", *J. Appl. Polym. Sci.*, **115**, 370 (2010).
16. K. Alireza, R. Bernard, "Nano-aluminum oxide as a reinforcing material for thermoplastic adhesives", *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 1076 (2012).
17. S. Kirchmeyer, H. P. Muller, M. Ullrich, U. Liesenfelder, US Patent 6,417,312 B1 (2002).
18. S. Yamasaki, D. Nishiguchi, K. Kojio, M. Furukawa, "Effects of polymerization method on structure and properties of thermoplastic polyurethanes", *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **45**, 800 (2007).
19. H. B. Tsai, D. K. Lee, R. S. Tsai, P. Chen, Y. F. Yang, H. H. Wang, "Synthesis and properties of transparent thermoplastic segmented polyurethanes", *Adv. Polym. Technol.*, **26**, 33 (2007).