

ORIGINAL ARTICLE

## 용제를 사용하지 않는 친환경 폴리우레탄 접착제의 합성 및 물성 : DPE-41, TDI, 개시제 및 가소제량의 영향

류기정, 박찬영\*

부경대학교 공과대학 고분자공학과

### Synthesis and Properties of Eco-friendly Polyurethane Adhesive without Solvent : Effect of DPE-41, TDI, Initiator and Plasticizer Content

Ki-Jung Ryu, Chan-Young Park\*

Dept. of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

#### Abstract

In this experiment no solvent based polyurethane(PU) adhesives were prepared with the polyol, isocyanate, dioctyl phthalate(DOP), 2-hydroxyethylacrylate(2-HEA) and other acrylate monomers. The softening point of the PU adhesives measured by Ring & Ball method were examined in the present study. And adhesion strength and mechanical properties such as tensile strength and 100% modulus of the PU adhesives were evaluated by Universal Test Machine. The experimental results showed that increase of both DPE-41, benzoylperoxide(BPO) and toluene diisocyanate(TDI) increased softening point, adhesion strength, tensile strength and 100% modulus. However as DOP content increased softening point, adhesion strength decreased and tensile strength, 100% modulus also decreased.

**Key words** : Eco-friendly, Polyol, Isocyanate, Universal test machine, Dioctyl phthalate, Adhesion strength, 100% Modulus

#### 1. 서론

폴리우레탄 접착제는 폴리우레탄의 유연성, 접착능, 저온특성, 응집성 및 경화속도 조절의 용이함 등으로 인하여 수요자들의 다양한 요구에 부응할 수 있어 수요가 증대되고 있다. 한편 폴리우레탄 접착제는 대부분 유기 용제로부터 얻어지므로 작업시 휘발성 유기용제(VOC)의 사용으로 인하여 유해성 및 안전성 등의 문제를 일으키는 가운데 1980년대 후반부터 지구 환경, 자원 보존

및 절약이 관심사로 떠오르면서, 전 세계적으로 지구 환경오염의 개선을 위한 국제적인 노력이 시작되어 친환경형 접착제 개발이 중요한 이슈가 되었다(Meier 1996; Pocius 1997; Skiest 등, 1990). 또한 폴리우레탄 소재의 수성화 또는 수분산화 연구가 미국, 유럽 등을 중심으로 활발히 진행하여, 유기 용제형 폴리우레탄 수지에 상응한 우수한 물성을 갖는 동시에 환경 친화적인 제품 개발을 위한 많은 시도로 상업화 단계에 이르고 있다(Lee 등, 2009; Son 등, 1998). 한편 환경 보호 측면에서 VOC

Received 29 September, 2014; Revised 20 October, 2014;

Accepted 13 November, 2014

\*Corresponding author: Chan-Young Park, Dept. of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

Phone: +82-51-629-6447

E-mail: parkcy@pknu.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.

© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

삭감의 일환으로 산업전반에 걸쳐 새로운 친 환경적 소재 및 공정 체계의 개발에 대한 요구가 더욱 절실하게 되고 이에 수분산형 접착제 및 핫멜트형 접착제의 개발이 활발하게 전개되었다. 그리고 폴리우레탄 가압형 접착제 및 반응성 핫멜트형 접착제도 개발되어, 현재 폴리우레탄 환경친화형 접착제는 수분산형 접착제, 핫멜트형 접착제, 반응성 핫멜트형 접착제로 다양해졌다. 최근 폴리우레탄 접착제는 구조내의 우레탄기에 기인한 우수한 접착력 및 옥외 내구성으로 인하여 직물, 식품포장, 자동차, 군사용 등을 비롯한 산업계에 광범위하게 사용되고 있다(Deepak 등, 2010; Pizzi 2006; Sandip 등, 2003). 즉 폴리올과 이소시아네이트기의 반응에 의하여 폴리우레탄이 합성되며 다양한 종류의 폴리올과 이소시아네이트를 사용하여 광범위한 폴리우레탄 접착제가 얻어진다. 이소시아네이트의 화학구조와 관능성은 접착제의 물성에 크게 영향을 미칠 수 있으며 그 가운데 가장 일반적인 형태의 isocyanate로는 toluene diisocyanate(TDI) 및 4,4'-diphenyl methane diisocyanate (MDI) 등이 있다(Dakai 등, 2013; Tyczkowski 등, 2010; Yong 등, 2012). TDI는 액상으로 유해한 반면에 MDI는 순수한 상태에서 고상이며 순도가 높지 않은 형태의 MDI는 상온에서 polyol과 반응할 수 있다. 폴리우레탄은 폴리올과 이소시아네이트의 종류와 결합을 선택함으로써 발포체, 엘라스토머, 접착제, 도로, 섬유 합성 피혁 등 다양한 분야에 널리 응용 가능하며(Essawy 등, 2010; Saunders 등, 1962) 폴리우레탄은 분리된 블록 코폴리머(block copolymer)로서 일반적으로 소프트 세그먼트(soft segment)와 하드세그먼트(hard segment)로 구분된다. 소프트세그먼트는 분자량이 400~3,000 g/mol을 갖는 폴리올로 구성되는데 폴리올은 폴리에스테르 또는 폴리에테르계로 구분된다(Carmen 등, 2002; Clough 등, 1968; Gauthier 1990; Krech 등, 2003). 폴리에스테르계 폴리올은 에스테르결합의 강한 상호작용 때문에 인장강도, 열적안정성 및 내약품성 등이 우수하고 저온에서도 좋은 탄성을 나타내므로 합성피혁이나 인공피혁에 사용되며 섬유 코팅제로서 사용가능하다. 또한 보다 양호한 접착성 및 기계적 성질을 갖는 접착제를 제조하려는 많은 연구가 시도되었으며 그 예로는 다양한 첨가제, 안료, 나노입자 (Alireza 등, 2012) 및 쇠연장제(Kirchmeyer 등, 2002; Tsai 등, 2007; Yamasaki

등, 2007)를 사용하여 접착성 및 기계적 성질을 향상시킨 연구가 수행되었다. 한편 하드세그먼트에 속하는 디이소시아네이트는 크게 방향족과 지방족으로 나눌 수 있으며 폴리올과의 반응에 있어 방향족이 지방족보다 반응성이 훨씬 빠르나 황변성을 나타내므로 지방족 이소시아네이트를 사용하며 지방족은 이외에도 내용매성과 빛 안정성 등의 장점을 갖는다(Jeon 등, 2007). 따라서 본 실험에서는 무용제화, 접착공정의 자동화 및 자원 절약 등 산업계의 요구에 따라 부품소재공정의 친환경화를 통한 선진화를 이루기 위하여 용제를 사용하지 않음으로써 환경친화적인 무용제형의 고형분 100%인 polyurethane 접착제를 합성하는 데 있어서 polyol, isocyanate, 단량체, 개시제 및 가소제 등의 함량변화가 물성에 미치는 영향을 검토하였다.

## 2. 재료 및 실험방법

### 2.1. 무용제형 polyurethane 중합반응

실험에 사용한 polyol은 DPE-43(분자량 1,700, AA/DEG/TMP, EG type, Dong A Chem. Co.) 및 DPE-41(분자량 1,700, AA/EG/DEG type, Dong A Chem. Co.)을 사용하였으며 80℃, 0.1 mmHg에서 기포발생이 없을 때까지 충분히 감압, 건조한 후 사용하였다. MDI (Junsei. Chem. Co.), TDI(Junsei. Chem. Co.), DOP (Junsei. Chem. Co.), 2-HEA(EP grade, Junsei Chem. Co.), EA(ethyl acrylate, EP grade, Junsei Chem. Co.), AA (acrylic acid, EP grade, Junsei Chem. Co.) 및 BPO 등 기타 시약은 정제된 후 사용하였다. hot melt 접착제는 작업인력 절감 및 자동화의 관점에서 중요성이 점차 확대되고 있으며 applicator로 코팅한 후 신속히 경화하므로 공업용 접착제로 널리 이용되고 또한 무용제형인 까닭에 작업환경의 개선에 크게 기여할 수 있다. 본 실험에서는 먼저 소프트세그먼트 성분을 구성하는 폴리올과 하드세그먼트 성분의 디이소시아네이트를 반응시켜 얻은 NCO 말단 prepolymer를 이용하여 2-HEA와의 capping반응을 수행하였다. 이 때 사용한 폴리올은 두 종류의 폴리에스테르계 폴리올로서 DPE-43 및 DPE-41을 사용하고, 이소시아네이트로는 MDI 및 TDI를 사용하여 중합을 행하였다. 그리고 사용한 폴리올 및 이소시아네이트의 종류에 따라 NCO 말단 prepolymer

의 물성에 크게 영향을 미치며 또한 반응조건에 따라서도 물리적 특성들이 크게 변한다. 특히 폴리올은 폴리우레탄 접착제의 soft segment를 구성하여 탄성변형에 큰 영향을 미치게 되어 접착강도 및 유연성 등의 물질을 좌우하게 된다. 중합 시에는 먼저 왁스상의 polyol을 플라스크내에 넣고 천천히 승온하여 용해시킨 후 고상의 MDI 및 액상의 TDI를 가하여 서서히 교반하면서 가열하여 일정한 온도에 도달하면 계속하여 반응을 유지시킨다. 반응 도중에 반응열에 의하여 플라스크 내의 반응물이 급격하게 온도가 상승하기 때문에 주의를 기울여 천천히 승온시킨다. 점점 반응시간이 길어지면서 플라스크 내에 있는 내용물의 급격한 점도 증가로 인하여 플라스크 내의 교반기의 원활한 작동이 방해받을 수 있으므로 separate funnel 내에 담겨져 있는 가소제, 개시제 및 나머지 아크릴레이트 단량체들은 2-3 시간동안 천천히 적하시키는 과정을 거친다.

## 2.2. 특성평가

### 2.2.1. NCO 함량 측정방법

뚜껑이 부착된 200 ml 용량의 플라스크에 약 1 g의 시료를 정확히 채취한 후에 10 mL의 o-dichlorobenzene을 가하고 균일하게 교반한다. 이어서 여기에 피펫을 이용하여 미리 채취해 둔 n-di-butyl amine의 o-dichlorobenzene 용액<sup>(1)</sup> 10 mL를 적하시키면서 플라스크에 뚜껑을 막고 조심스럽게 흔들면 발열반응이 일어난다. 10 분 간 실온에서 냉각 후 80 ml의 메탄올을 가하고 흔들면서 지시약(브롬페놀블루)을 소량 가하고 1 N HCl로 적정하며 청색에서 황색으로 변하는 시점을 end point로 간주한다.

주의<sup>(1)</sup> : n-di-butyl amine의 dichloro benzene 용액은 n-di-butyl amine 130 g을 o-dichloro benzene에 용해시켜 1 L가 되도록 한다.

NCO%는 다음 식에서 계산한다.

$$\text{NCO}(\%) = [4.202 \times (\text{B}-\text{A}) \times f / \text{S}] \times 100 \quad (\text{식 } 1)$$

여기서 A : 시료적정에 필요한 1 N HCl 사용량 (mL)

B : 공시험에 필요한 1 N HCl 사용량 (mL)

f : 1 N HCl의 역가

S : 시료의 량 (g)

### 2.2.2. 연화점(softening point) 측정

KSM ISO 4625에 제시된 규격에 따라 링과 볼(Ring and Ball) 방법에 의하여 연화점(softening point)을 측정함에 있어서 일정한 량의 접착제를 규격에 언급한 조건에 따라 가열한다. 즉 평평한 금속판 위에 링을 놓고 예상되는 연화점에서 최대 40℃ 정도의 높은 온도범위로 한정하여 측정하고자 하는 시료를 가능한 한 낮은 온도에서 신속히 용융시킨다. 이어서 곧장 약간 과잉으로 용융된 시료를 링 안에 충전한 다음 공기 중에서 냉각하고 고화시킨 후 미리 준비한 가열된 금속판을 사용하여 링 윗 부분의 평면으로부터 돌출된 부분을 용융제거한다. 이어서 현대의 중앙 위치에다 시료가 충전된 링을 놓고 구슬 guide를 얹는다. 핀셋을 이용하여 욱조액 중에서 구슬 guide의 중앙에 강철 구슬을 얹어 가열과 동시에 교반한다. 승온에 따라 시료가 연화하기 시작하여 강철구슬과 함께 현대로부터 흘러내리다가 비이커 내의 욱조액 바닥에 접촉할 때의 온도를 연화점으로 한다. 측정은 3회로 하고 3℃ 이상 측정값이 차이가 날 때는 재측정을 하고 3회 측정값을 평균하여 정수를 얻는다.

### 2.2.3. hot melt film 제작

2.1.에서의 과정을 거쳐 플라스크 내에서 반응시킨 고점도의 용제를 사용하지 않은 폴리우레탄 중합물을 미리 준비해 둔 실리콘 이형지 위에다 조심스럽게 부은 후에 applicator를 사용하여 두께가 균일한 film 형태의 시편을 제작한다.

### 2.2.4. 기계적 물성

2.2.3.에 언급한 일련의 과정을 거쳐 제작한 hot melt film 자체의 기계적 물성은 만능시험기를 이용하여 ASTM D-1708 규격에 준하였다. 그리고 50 mm/min의 속도로 인장강도 및 100% modulus 값을 측정하였으며 최소 5개의 시료를 사용하여 측정 후 평균치를 구하였다.

### 2.2.5. 접착력 측정

접착력 시험을 위하여 폴리우레탄 중합반응에서 얻은 중합물로부터 얻은 film 형태의 hot melt를 피착재/피착재 간에 넣고 미리 예열시킨 가열판을 이용하여 약한 압력을 가한 후 roll mill 사이를 통과시킨 후 냉각하여 접착강도를 구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1~2는 폴리우레탄 중합반응에 의한 NCO 말단 prepolymer와 최종생성물의 FT-IR 측정결과를 보여준다. 즉 soft segment 성분을 구성하는 폴리올로서 DPE-43 (AA/DEG/TMP, EG type의 폴리에스테르계 폴리올, Dong A Chem.)과 hard segment 성분을 구성하는 MDI와의 폴리우레탄 중합반응에 의하여 NCO 말단 prepolymer를 얻었으며 이어서 NCO말단 prepolymer와 2-HEA와의 capping반응 후 acrylate-우레탄 라디칼 공중합반응의 결과를 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이  $3340\sim 3350\text{cm}^{-1}$ 에서 우레탄기 N-H 결합의 신축진동 흡수가 일어나며  $2265\text{cm}^{-1}$ 에서 NCO기 흡수 피

이크가 나타남을 알 수 있다.

#### 3.1. DPE-41의 함량변화에 따른 영향

폴리에스테르 type 폴리올은 adipic acid, 프탈산 및 말레인산 등과 같은 디카르복실산과 글리콜계인 EG, PG, BG 등과 TMP, 글리세린 등의 히드록실 화합물과의 중축합에 의하여 합성되어  $800\sim 3,000$  정도의 분자량을 가지며 말단 1급 -OH기를 포함하는 구조를 갖는다. 약  $200^\circ\text{C}$  부근에서 디카르복실산과 히드록실 화합물에 의한 에스테르화 반응에 의하여 폴리에스테르 폴리올을 얻은 후 감압과 승온과정을 통하여 에스테르화율을 높여 용도에 맞는 분자량을 갖는 저산가의 최종생성물을 얻는다. 소량의 유기 티타네이트계 또는 유

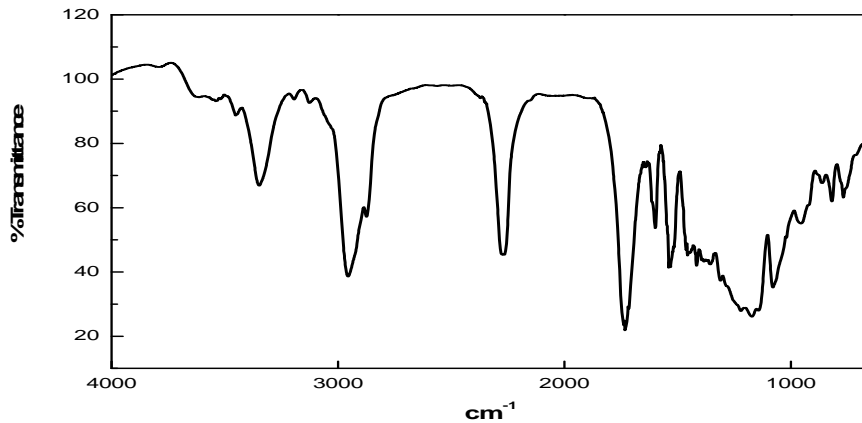


Fig. 1. Spectrum of FT-IR analysis for NCO terminated prepolymer.

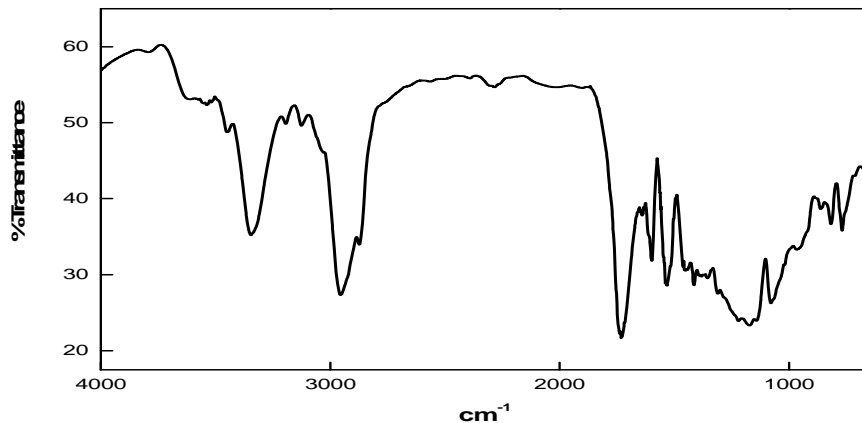


Fig. 2. Spectrum of FT-IR analysis for polyurethane product.

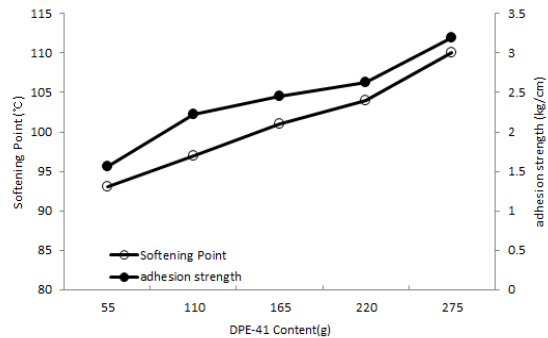
기산 촉매를 사용하여 반응을 촉진시키지만 가능한 사용량이 적을수록 좋다. 폴리올, 디이소시아네이트 및 쇠연장제 등의 원료조성 및 세그먼트 길이 등의 반응 결과 얻어지는 세그먼트형 블록공중합체인 폴리우레탄 중합물의 고차구조는 폴리우레탄의 다양한 물성에 영향을 끼친다. 여기서 폴리올은 주성분으로서 연결세그먼트를 구성하는 데 비하여 우레탄결합은 디이소시아네이트, 쇠연장제 및 이들 반응에서 생성되어 경질세그먼트를 구성한다. 본 실험에서는 연결세그먼트로서 폴리에스테르형 폴리올인 DPE-43(AA/DEG/TMP,EG형)과 또한 폴리에스테르형 폴리올인 DPE-41(AA/EG/DEG型)의 혼합폴리올계에 있어서 DPE-41의 함량에 따른 물성의 변화를 검토하였다. 폴리우레탄 NCO말단 prepolymer의 mol ratio(NCO/OH)는 1.5로 고정하였고 이 실험에 대한 조성은 Table 1에 나타내었다.

**Table 1.** Polymerization condition of polyurethane adhesive with varying DPE-41 content (NCO/OH mole ratio =1.5)

	1	2	3	4	5
DPE-43	455	400	345	290	235
DPE-41	55	110	165	220	275
MDI	112	112	112	112	112
2-HEA	23	23	23	23	23
EA	50	50	50	50	50
AA	24	24	24	24	24
BPO	1	1	1	1	1

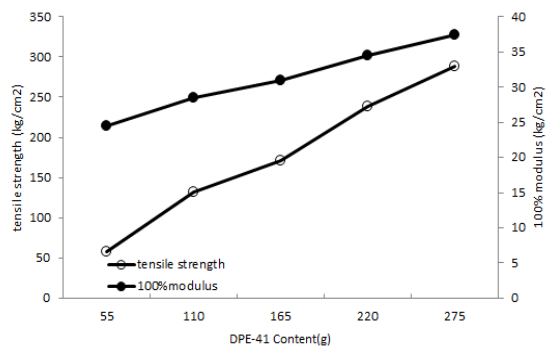
DPE-43과 DPE-41을 혼용하고 여기에 디이소시아네이트로서 MDI 및 기타 다른 단량체를 동일 양 가하고 중합을 수행하여 DPE-41의 함량에 따른 폴리우레탄 중합물의 연화점, 접착강도, 인장강도 및 100% modulus 등을 측정하였다. Fig. 3에는 DPE-41의 함량변화에 따른 연화점 및 접착강도의 변화를 나타내었는데 DPE-41의 양이 증가함에 따라 연화점이 증가하는 경향을 보인다. 이것은 폴리올의 원료로서 사용된 DPE-41를 첨가함으로써 결정성 증가에 따른 내열성이 향상된 데 기인한 것으로 보인다. 그리고 DPE-41의 함량이 증가함에 따라 접착강도는 증가하는 경향을 나타내는 데 이와 같은 경향은 DPE-41의 양이 늘어남에 따라 결정성이 증

가하여 피착재와 접착제 간에 강한 계면결합이 형성되어 접착강도의 증가에 기여한 것으로 보인다.



**Fig. 3.** Effect of DPE-41 content on the softening point and adhesion strength in the polyurethane polymerization of DPE-43/DPE-41 mixed polyol system.

Fig. 4에는 hot melt film 자체의 기계적 물성을 나타내었는데 DPE-41의 함량이 늘어남에 따라 인장강도 및 100% modulus는 증가하는 경향을 보였다. 한편 DPE-41의 경우는 결정성이 높아 상온에서 고상형태를 취하고 있다. 따라서 DPE-41의 함량이 증가함에 따라 결정성이 커지고 응집력이 증가한 결과 인장강도 및 100% modulus의 증가에 영향을 미친 것으로 여겨진다.



**Fig. 4.** Effect of DPE-41 content on the tensile strength and 100% modulus in the polyurethane polymerization of DPE-43/DPE-41 mixed polyol system.

### 3.2. TDI 함량변화에 따른 영향

디이소시아네이트와 글리콜, 디아민류 등의 혼합물은 용제를 사용하지 않은 경우에는 극성의 차이에 따른

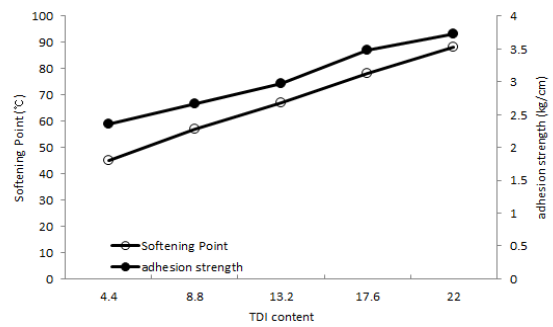
불균일계를 이룬다. 한편 저분자량의 글리콜이나 디아민의 극성은 폴리올이나 디이소시아네이트에 비해 상대적으로 커서 극성차이로 인하여 잘 섞이지 않으므로 폴리올과 디이소시아네이트가 반응함으로써 반복적인 우레탄기를 갖는 NCO말단 연결세그먼트가 먼저 생성되고 이처럼 생성된 연결세그먼트는 극성을 나타내는 우레탄기로 인하여 글리콜과는 약간의 상용성을 가지며 이어서 글리콜과 디이소시아네이트에 NCO말단 연결세그먼트가 순차적으로 부가되면서 높은 융점을 갖는 경질 블록이 형성되어 세그먼트 구조가 얻어진다. 연결상과 경질상 사이의 상분리 정도는 세그먼트 간의 상호 작용력에 의한 경질세그먼트의 응집력과 연결상과 경질상 사이의 친화력에 의존한다. 한편 TDI는 톨루엔을 출발물질로 하여 2,4-dinitrotoluene(약80%)과 2,6-dinitrotoluene(약 20%) 등의 혼합물로 생성물 함량이 다른 이성체가 얻어지는 데 보통 액상으로서 5~15°C 범위에서 녹는다. 본 실험에서는 폴리에스테르형 폴리올인 DPE-43을 사용한 중합반응에 있어서 isocyanate로서 MDI/TDI 혼합계를 사용하였으며 이 중에서 MDI 양은 고정하고(NCO/OH mole ratio=1/1) TDI 양은 달리하여 TDI의 함량에 따른 물성의 변화를 검토하였다. 실험에 대한 조성은 Table 2에 나타내었다. DPE-43에 isocyanate로서 MDI/TDI를 혼용한 반응에 있어서 TDI를 제외한 기타 다른 원료는 동일 양 가하여 중합을 수행하였다. TDI의 함량에 따른 폴리우레탄 중합물의 연화점, NCO 함량, 접착강도, 인장강도, 및 100% modulus 등을 측정하였다.

**Table 2.** Polymerization condition of polyurethane adhesive with varying TDI content (NCO/OH mole ratio=1.2)

	1	2	3	4	5
DPE-43	510	510	510	510	510
MDI	90	90	90	90	90
TDI	4.4	8.8	13.2	17.6	22.0
2-HEA	23	23	23	23	23
EA	50	50	50	50	50
AA	24	24	24	24	24
BPO	1	1	1	1	1

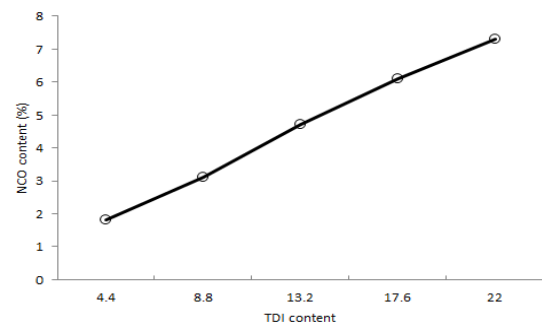
Fig. 5에는 TDI 함량에 따른 연화점 및 접착강도의

변화를 나타내었다. 일반적으로 내열성은 이소시아네이트의 함량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보이는데 특히 isocyanurate 고리는 열적으로 안정하기 때문에 이것이 생성됨에 따라 내열성이 크게 향상하며 또한 내열성은 이소시아네이트기의 구조에 의해서도 영향을 받는다. 따라서 MDI/TDI 혼합계를 사용한 실험의 경우에는 TDI 함량이 늘어날수록 연화점이 커지는 경향을 보였다. 그리고 MDI/TDI 혼합계에서 TDI 함량이 늘어날수록 접착강도는 증가하는 경향을 보였다.



**Fig. 5.** Effect of TDI content on the softening point and adhesion strength in the polyurethane polymerization.

Fig. 6에는 TDI 함량의 변화에 따른 NCO 함량의 변화를 나타내었으며 TDI 함량이 증가함에 따라 NCO 함량이 커지는 경향을 보이는데 이러한 거동을 나타내는 것은 중합반응 과정 동안에 단량체로서 반응에 참여하고 남은 여분의 TDI가 미반응 말단 NCO로 잔존하는 것을 의미한다.



**Fig. 6.** Effect of TDI content on the NCO content in the polyurethane polymerization.

Fig. 7에는 MDI/TDI 혼합계에서 TDI 함량이 증가함에 따른 hot melt film 자체의 기계적 물성을 나타내고 있다. 실온에서 폴리우레탄 시료를 양쪽에서 잡아당기는 경우에는 우선 서로 엉켜진 상태의 고무상 연질세그먼트들이 풀어지면서 연신시키는 방향으로 배향이 일어나고 이어서 계속적으로 연신비를 증가시키면 연질세그먼트에 가해진 응력으로 인하여 연신에 수직인 방향으로 경질세그먼트 도메인의 배향이 일어나면서 연신시키는 방향으로 도메인 안에 있는 세그먼트들의 재배열이 일어나고 결과적으로 경질세그먼트 도메인의 배향은 연질세그먼트에 걸리는 인장응력을 완화하게 된다. 본 실험의 경우 TDI 함량이 증가함에 따라 인장강도 및 100% modulus 등이 모두 증가하는 데 이러한 경향을 보이는 것은 세그먼트들이 재배열과정에서 초기의 수소결합이 깨어지고 보다 바람직한 새로운 수소결합이 형성되어 배향이 이루어짐으로써 세그먼트들이 전부 일차 결합력에 의하여 외력에 저항함으로써 일어난 것으로 여겨진다.

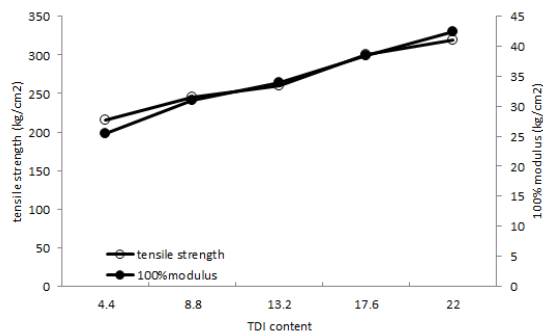


Fig. 7. Effect of TDI content on the tensile strength and 100% modulus in the polyurethane polymerization.

### 3.3. 개시제 함량변화에 따른 영향

폴리우레탄 세그먼트형 블록공중합체는 폴리올, 디이소시아네이트 및 쇄연장제 등의 중합반응에 의하여 얻어지는 데 폴리올이 주성분인 경우에는 연질세그먼트를 구성하는 한편 디이소시아네이트는 경질 세그먼트 부분을 구성하고 있다. 개시반응에 의하여 자유라디칼 중합이 일어나는 경우는 불포화 단량체가 존재하고 또한 자유라디칼이 생성되어야 한다. 그리고 개시반응을 일으키는 자유라디칼은 부가한 개시제에 의하여 생

성되는 것이 높은 에너지를 갖는 방사선 조사 등을 이용하여 단량체로부터 직접 생성되는 것보다 더 정상적이다. 한편 개시제는 열 또는 방사선 조사를 이용하여 한 쌍의 개시 라디칼을 생성할 수 있으며 어떤 약품은 가열하는 경우에 분해함으로써 자유라디칼들이 얻어진다. 유용한 개시제로 사용하기 위해서는 분해를 일으키는 온도와 중합조건이 온도가 일치해야 한다. 본 실험에서는 개시제로서 BPO를 사용하고 폴리에스테르형 폴리올인 DPE-43을 반응기 내에 투입한 중합반응에 있어서 (NCO/OH mole ratio=1.4) BPO 이외의 다른 원료들의 양은 고정하고 BPO의 함량에 따른 물성의 변화를 검토하였다. 실험에 대한 조성은 Table 3에 나타내었다.

Table 3. Polymerization condition of polyurethane adhesive with varying initiator content (NCO/OH mole ratio =1.4)

	1	2	3	4	5
DPE-43	510	510	510	510	510
MDI	105	105	105	105	105
2-HEA	23	23	23	23	23
EA	50	50	50	50	50
AA	24	24	24	24	24
BPO	1.0	1.15	1.3	1.45	1.6

개시제로서 BPO 양을 달리하고 그 이외의 DPE-43를 비롯한 다른 원료들은 동일 양 투입하여 중합반응을 행하는 경우에 있어서 개시제 함량을 변화시킴으로써 얻어지는 폴리우레탄 중합물의 연화점, 접착강도, 인장강도 및 100% modulus 등을 측정하여 물성을 검토하였다. 개시제의 함량에 따른 연화점 및 접착강도의 변화를 Fig. 8에 나타내었다. 먼저 BPO 함량이 늘어남에 따라 연화점은 높아지고 있는 데 이러한 경향을 보이는 것은 반응기 내에 개시제를 투입하는 양이 많아질수록 반응 거점의 개수가 증가함으로써 폴리우레탄 중합물의 중합도가 증가하고 분자량도 증가한 결과 내열성이 향상된 것에 기인하는 것으로 여겨진다. 이어서 개시제의 양이 늘어남에 따라 접착강도 값은 커지게 됨을 알 수 있는데 이러한 경향을 보이는 것은 분자량이 커짐으로써 피착재와 접착제 간의 계면결합력이 증가한 결과로 여겨진다.

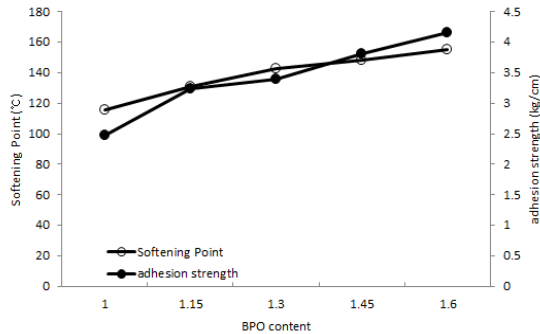


Fig. 8. Effect of BPO content on the softening point and adhesion strength in the polyurethane polymerization.

BPO의 함량 증가에 따른 hot melt film 자체의 기계적 물성을 Fig. 9에 나타내었으며 개시제량이 증가함에 따라 인장강도 및 100% modulus가 증가하는 것을 알 수 있는 데 이러한 경향은 반응거점의 개수가 많아짐에 따라 중합도가 증가하고 결과적으로 폴리우레탄 중합물의 응집력이 증가한 데 기인하는 것으로 여겨진다.

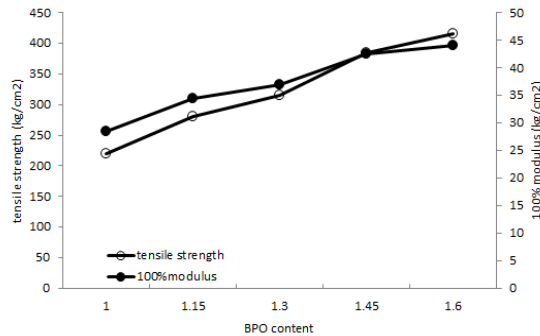


Fig. 9. Effect of BPO content on the tensile strength and 100% modulus in the polyurethane polymerization.

3.4. 가소제 함량변화에 따른 영향

가소제가 부여하는 기능 중 일차적인 것으로는 유리전이온도를 감소시켜 가소제를 함유한 고분자재료를 사용하는 온도에서의 탄성률을 낮추어 주는 데 이때 가소제의 농도가 커짐에 따라 고탄성률 영역에서 저탄성률 영역으로 이르는 전이온도가 점점 낮아진다. 또한 더 넓은 온도 범위에 걸쳐서 가소화되지 않은 고분자재료의 전이에 비하여 가소화된 고분자재료의 전이가 진행되고 있다. 일반적으로 가소제는 저분자량의 유기물질

로서 50°C 부근의 유리전이온도를 가진다. 효과적인 가소제가 갖추어야 할 조건으로는 고분자물질과의 상용성 및 낮은 유리전이온도를 갖추어야 한다. 한편 가소화 효율이란 가소제의 단위질량당 고분자의 유리전이온도의 실제 감소를 의미한다. 높은 가소화 효율이 의미하는 바는 가소제를 사용함으로써 넓은 온도범위에 걸쳐서 유리상에서 고무상으로 전이가 일어나는 것이다. 효율이 높은 가소제가 갖는 단점으로는 고분자와 가소제가 상용성이 낮기 때문에 고분자 내부로부터 가소제가 표면으로 이행(migration)될 수 있으며 이 경우에는 성능이 나쁜 가소제에 해당된다. 가소제가 손실되면 고분자재료의 취성이 점차 커지며, 가소화되지 않은 고분자의 유리전이온도로 가소화된 고분자의 유리전이온도가 점차 근접하게 된다. 그리고 외부 가소화란 유리전이온도가 낮은 고분자와 혼합된 고분자의 유리전이온도가 낮아지는 것을 가리키는 데 비하여 내부 가소화란 낮은 유리전이온도를 가진 단량체와 공중합시켜 얻은 중합물에 의하여 가소화 효과를 얻는 경우를 가리킨다. 본 실험에서는 폴리에스테르형 폴리우린 DPE-43을 사용하여 중합하는 경우에 있어서 가소제로서 DOP 양을 제외한 기타 다른 원료 함량은 일정하게 하였다(NCO/OH mole ratio=1.3). DOP 양을 변화시켜 가소제의 함량에 따른 물성의 변화를 검토하였으며 실험에 대한 조성은 Table 4에 나타내었다.

Table 4. Polymerization condition of polyurethane adhesive with varying DOP content (NCO/OH mole ratio =1.3)

	1	2	3	4	5
DPE-43	510	510	510	510	510
MDI	97.5	97.5	97.5	97.5	97.5
DOP	15	30	45	60	75
2-HEA	23	23	23	23	23
EA	50	50	50	50	50
AA	24	24	24	24	24
BPO	1	1	1	1	1

가소제로서 DOP 이외에 DPE-43 및 기타 다른 원료는 동일 양 플라스크 내에 투입하여 중합반응을 행하는 경우에 있어서 가소제 함량의 변화에 따른 폴리우레탄



중합물의 연화점, 접착강도, 인장강도 및 100% modulus 등의 물성을 측정하였다. 가소제의 함량에 따른 연화점 및 접착강도의 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 보이는 것처럼 DOP의 양이 증가함에 따라 연화점은 감소하는 것을 알 수 있는데 이러한 경향을 나타내는 것은 DOP의 사용량이 증가함에 따른 가소화에 의한 유리전이온도의 감소와 관련이 있는 것으로 여겨진다. 그리고 DOP의 함량이 증가할수록 접착강도 값 또한 감소하는 경향을 보이는 데 이것은 가소화가 진행함에 따라 피착재와 접착제 간의 계면결합력이 저하한 데 기인하는 것으로 보인다.

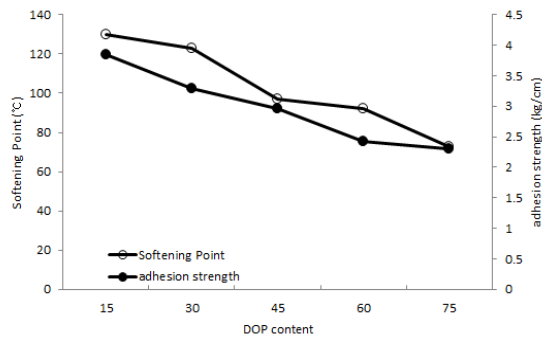


Fig. 10. Effect of DOP content on the softening point and adhesion strength in the polyurethane polymerization.

DOP 함량의 증가에 따른 hot melt film 자체의 기계적 물성의 변화를 Fig. 11에 나타내었는데 가소제 양이 증가할수록 인장강도 및 100% modulus는 감소하는 경

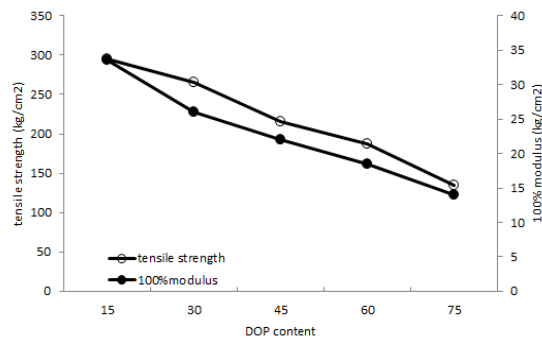


Fig. 11. Effect of DOP content on the tensile strength and 100% modulus in the polyurethane polymerization.

향을 보였으며 이러한 경향은 가소제 양의 증가에 따른 중합물 분자간의 응집력 저하에 기인한 것으로 여겨진다.

#### 4. 결론

본 실험에서 폴리올로는 DPE-43 및 DPE-41, 가소제로서 DOP, 이소시아네이트로는 MDI 및 TDI, 그 외에 2-HEA 및 기타 아크릴레이트 단량체 및 개시제로는 BPO를 사용하여 폴리우레탄 중합반응을 수행함으로써 아래와 같은 결론을 얻었다. DPE-41의 양이 증가함에 따라 연화점 및 접착강도는 증가하는 경향을 나타내었으며, 결정성이 커지고 응집력이 증가한 결과 인장강도 및 100% modulus 또한 증가하였다. MDI/TDI 혼합계에서 TDI 함량이 증가함에 따라 연화점 및 접착강도는 증가하는 경향을 보이며, 반응하고 남은 과잉의 TDI가 잔존하여 미반응 말단 NCO함량은 증가하고, 인장강도 및 100% modulus 등도 증가하였다. 개시제의 양이 증가함에 따라 연화점 및 접착강도는 증가하는 경향을 보였으며, 반응거점의 개수가 많아짐에 따라 중합도가 커진 데 따른 중합물의 응집력 증가에 기인하여 인장강도 및 100% modulus 또한 증가하는 경향을 보였다. DOP의 양이 증가함에 따라 연화점 및 접착강도는 감소하고, 가소제 양의 증가에 따른 중합물 분자간의 응집력 저하에 기인하여 인장강도 및 100% modulus 또한 감소하는 경향을 보였다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부의 광역경제권선도산업육성사업(2012. 8. 1~2015. 4. 30)의 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- Meier J. F., 1996, Fundamentals of Plastics and Elastomers, C. A. Harper(Ed.), Handbook of Plastics, Elastomers, and Composites, 3rd ed., McGraw Hill, New York, 268-284.
- Pocius A. V., 1997, Adhesion and Adhesives Technology, Hanser Publishers, New York, 145-179.

- Skiest I., Miron J., 1990, Handbook of Adhesives, 3rd ed., Van Nostrand Reinhold Publishing, New York, 254-283.
- Lee S. K., Kim B. K., 2009, High solid and high stability waterborne polyurethanes via ionic groups in soft segments and chain termini, *Journal of Colloid and Interface Science*, 336, 208-214.
- Son S. H., Lee H. J., Kim J. H., 1998, Effects of carboxyl groups dissociation and dielectric constant on particle size of polyurethane dispersions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 133, 295-301.
- Deepak M., Vijay K. S., 2010, Eco-economical polyurethane wood adhesives from cellulosic waste: Synthesis, characterization and adhesion study, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 30(1), 47-54.
- Pizzi A., 2006, Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues, *Journal of Adhesion Science and Technology*, 20, 829-846.
- Sandip D.D., Jigar V.P., Vijay K.S., 2003, Polyurethane adhesive system from biomaterial-based polyol for bonding wood, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 23(5), 393-399.
- Dakai R., Charles E., 2013, Structure - property behavior of moisture-cure polyurethane wood adhesives: Influence of hard segment content, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 45, 118-124.
- Tyczkowski J., Krawczyk-K. I., Kuberski S., Makowski P., 2010, Chemical nature of adhesion: Plasma modified styrene - butadiene elastomer and polyurethane adhesive joints, *European Polymer Journal*, 46(4), 767-773.
- Yong H., Xinya Z., Xinfang Z., Hong H., Jie C., Huanqin C., 2012, Structural investigations of toluene diisocyanate (TDI) and trimethylolpropane (TMP)-based polyurethane prepolymer, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 1620-1627.
- Essawy H. A., Moustafa A., Elsayed N. H., 2010, Enhancing the properties of urea formaldehyde wood adhesive system using different generations of core-shell modifiers based on hydroxyl-terminated dendritic poly(amidoamine)s, *Journal of Applied Polymer Science*, 115, 370-375.
- Saunders J. H., Frisch K. C., 1962, Polyurethanes: Chemistry and Technology: Part 1. Chemistry, Interscience Publishers, 368-396.
- Carmen P., Allen N. S., Salvador E. F., Teresa C., Fernando C., 2002, Chemiluminescence and fluorescence for monitoring the photooxidation of an UV-cured aliphatic polyurethane-acrylate based adhesive, *Polymer Degradation and Stability*, 77, 523-529.
- Clough S. B., Schneider N. S., 1968, Structural studies on urethane elastomers, *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 2, 553-566.
- Gauthier M. M., 1990, *Engineered Materials Handbook Vol. 3: Adhesives and Sealants.*, American Society for Materials, 183-205.
- Krech R., Mueller J., Pohlmann N., Sellig P., Steinberger R., 2003, Thermoplastic polyurethane, US Patent 6,538,075 B1.
- Alireza K., Bernard R., 2012, Nano-aluminum oxide as a reinforcing material for thermoplastic adhesives, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18, 1076-1081.
- Kirchmeyer S., Muller H. P., Ullrich M., Liesenfelder U., 2002, Thermoplastic polyurethane elastomers, US Patent 6,417,312 B1.
- Tsai H. B., Lee D. K., Tsai R. S., Chen P., Yang Y. F., Y. F. Lin, Wang H. H., 2007, Synthesis and properties of transparent thermoplastic segmented polyurethanes, *Advances in Polymer Technology*, 26, 33-40.
- Yamasaki S., Nishiguchi D., Kojio K., Furukawa M., 2007, Effects of polymerization method on structure and properties of thermoplastic polyurethanes, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 45, 800-814.
- Jeon H. T., Jang M. K., Kim B. K., Kim K. H., 2007, Synthesis and characterizations of waterborne polyurethane - silica hybrids using sol - gel process, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302, 559-567.