Elastomers and Composites
Vol. 52, No. 4, pp. 295~302 (December 2017)

Print ISSN 2092-9676/Online ISSN 2288-7725
DOI: https://doi.org/10.7473/EC.2017.52.4.295

A Study on Synthesis and Properties of Polyurethane Dispersion Adhesives

Dong Kyu Park†, Chung Gi Kim*, and Chan Young Park,†**

Dept. of Chemistry, Kyungsung University, Busan 48434, Republic of Korea
**Dept. of Advanced Materials Eng., Kyungsung University, Busan 48434, Republic of Korea*
***Dept. of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 48547, Republic of Korea*

(Received November 27, 2017, Revised December 4, 2017, Accepted December 11, 2017)

Abstract: Polyurethane dispersion (PUD) polymers were synthesized by using polyether and polyester polyol. The effect of ionomeric centers, r(NCO / OH) values, chain extender process, and chain extender types on the adhesion properties was investigated. In the case of polyether-based PUD, the ionic center, r value, chain extension process and chain extender types were not adjusted even after adjustment. In the case of polyester-based PUD, when the ionic center content was more than 2.5%, the state of adhesive strength was 2.0 kgf/cm^2 or more. On the other hand, the initial adhesive strength was excellent at about 1 kgf/cm^2 when the ionic center content was over 3.5%. When the r value was 1.3 or more, it was found that the initial bonding strength and the state of bonding strength were excellent at about 1 kgf/cm^2 and 2.1 kgf/cm^2 or higher, respectively. An IR spectrum analysis of the synthesized PUD confirmed that PUD was composed of urethane based on the N-H characteristic peak at 3340 cm^{-1} and the urethane characteristic peak at 1730 cm^{-1}. Moreover, the characteristic peaks of the isocyanate (2260 cm^{-1}) used in the preparation of the prepolymer were not observed. As a result, the residual -NCO was not observed, and urethane was completely synthesized.

Keywords: polyurethane, water soluble, adhesive, bond strength, prepolymer

Introduction

접착제는 가정에서 첨단 산업 분야까지 그 적용 범위가 매우 넓으며, 또한 피착재도 유기재료, 금속재료, 무기재료 등 광범위하다. 다양한 종류의 폴리올과 이소시아네이트기의 중합반응으로부터 광범위한 폴리우레탄이 합성되며 이를 이용하여 폴리우레탄 접착제가 얻어진다. 한편 고분자량을 갖는 폴리우레탄 접착제는 분자당 2~3개의 반응기를 갖는 poly-isocyanate 및 polyol을 사용하여 얻을 수 있다.[1-3] 각종 산업용 제품이나 구조물의 결합에 중요한 역할을 담당하고 있는 접착제에 대한 요구 사항으로는 사용 조건별 접착 내구성 확립, 접착 시간 단축과 전처리 공정의 간소화에 의한 생산성 향상 이외에도 환경 친화성이 새롭게 추가되었다.[4-6] 접착제의 환경 친화성을 확보하기 위한 노력으로는 환경친화성 무독성 피착면 전처리 공정, 재활용 용이성을 갖는 접착제 및 공정 도입, 유독성 용제형 접착제의 대체 조성 개발 등 환경 부하저감을 위한 다양한 연구가 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다. 또한 수용자의 요구가 점점 더 다양해지고 복잡해짐에 따라 이에 대응하는 고성능 제품을 재빠르게 개발할 필요성이 높아지고 있다. 접착제는 수지, 용매, 촉매, 경화제, 첨가제 등 구성 요소의 일부 또는 전부를 배합하여 제조되는데, 생산 및 적용 공정 시 용매와 화학원료에서 휘발성 유기화합물(VOCs)이 주로 발생되고 있으며, 폐기 후 매립 시 미 반응물 또는 유출물의 독성이 문제시 되고 있다.[7-9] VOCs는 접착제의 상온 건조 및 가열 경화 공정 중에 대기 중으로 쉽게 증발되고 대기 중에서 질소화합물과 광화학 반응을 일으켜 황화물 스모그 유발, 광화학산화물인 전구물질 생성, 오존층 파괴, 지구 온난화 및 발암물질 생성 등 지구 환경 및 인체에 미치는 부정적인 영향으로 인하여 각종 환경 규제의 대상이 되어 왔다. 따라서, 환경문제의 심각성에 대한 인식의 확산으로 용제형의 접착제는 점차 줄어들고 에멀젼, 수성 등의 비용제형 및 핫멜트형 접착제가 점차 증가하고 있는 추세이다.[10-15] 따라서 수성 폴리우레탄 에멀젼형 접착제는 유기 용제를 사용하지 않기 때문에 작업장 환경 문제를 개선시킬수 있어 환경 친화적인 수성 접착제라 할 수 있다. 한편 환경친화적인 수성 폴리우레탄 접착제는 물에 분산이 가능한 염 형성에 의한 폴리우레탄 이오노머로부터 제조될 수 있다.

따라서 본 실험에서는 무용제화, 접착공정의 자동화 및 자원절약 등 산업계의 요구에 따라 부품소재공정의 친환경화를 통한 선진화를 이루기 위하여 환경친화적인 수성 폴리우레탄 접착제를 합성하는 데 있어서 monomer 조성의 비, DMPA 함량, r(NCO/OH)값, 쇄연장 process 및 쇄연장제의 종류에 따

†Corresponding author E-mail: parkcy@pknu.ac.kr, dkpark@ks.ac.kr

라서 미치는 영향을 검토하였다.[16-20]

Experimental

1. 실험재료

PUD합성에 사용한 polyol류는 대원포리머 등에서 구입하였으며, 100°C에서 기포가 완전히 제거될 때까지 진공 건조하여 사용하였다. Polyol 류의 특성을 Table 1에 나타내었다. 실험에 사용한 isocyanate는 isophorone diisocyanate (IPDI, Junsei), diphenylmethane diisocyanate (MDI, BASF), hexamethylene diisocyanate (HDI, Aldrich), toluene diisocyanate (TDI, Junsei)를 정제 없이 사용하였으며 monomeric diol 및 diamine류는 1,4-butanediol (BD, Yakuri), 1,6-hexanediol (HD, Junsei), ethylene diamine (EDA, Junsei), hydrazine (HZ, Aldrich), ionic center 및 neutralizer를 dimethylol propionic

Table 1. Properties of Polyol used in PU Prepolymer Synthesis.

Grade	Abb.	Acid[1)]	Glycol[2)]	M.W.	Functional number	OH value (mgKOH/g)	Manufacturing
PPG[3)]	PP-10	-	-	1000	2	56±2	KPX
DT-0640	B-6	AA	1,4-BD	600	2	187±5	Daewon polymer
DT-1040	B-10	AA	1,4-BD	1000	2	112±3	Daewon polymer
DT-2040	B-20	AA	1,4-BD	2000	2	56±3	Daewon polymer
DT-1014	EB-10	AA	EG/1,4-BD	1000	2	112±3	Daewon polymer
DT-2014	EB-20	AA	EC/1,4-BD	2000	2	56±3	Daewon polymer
DT-2013	ED-20	AA	EG/DEG	2000	2	56±3	Daewon polymer
DT-3050	N-30	AA	NPG	3000	2	37±3	Daewon polymer
DT-1001	N-20	AA	NPG	2000	2	56±3	Daewon polymer
DT-3531B	EBD-35	AA	EG/DEG/1,4-BD	3500	2	36±3	Daewon polymer
DT-2010	E-20	AA	EG	2000	2	56±3	Daewon polymer
K-2000	K-20	-	ether/ester copolymer	2296	2	48.86	Hyosung Kmax
DT-1330	D-13	AA	DEG	1300	2	86±3	Daewon polymer
K-210	D-10	AA	DEG	1000	2	112±3	Hyosung Kmax
-	PCL-20	-	Polycaproactone diol	2000	2	56±2	Aldrich

[1)]AA: Adipic acid, [2)]1,4-BD: 1,4-Butanediol, EG: Ethylene glycol, DEG: Diethylene glycol, NPG: Neopentyl glycol [3)]PPG; polypropylene glycol

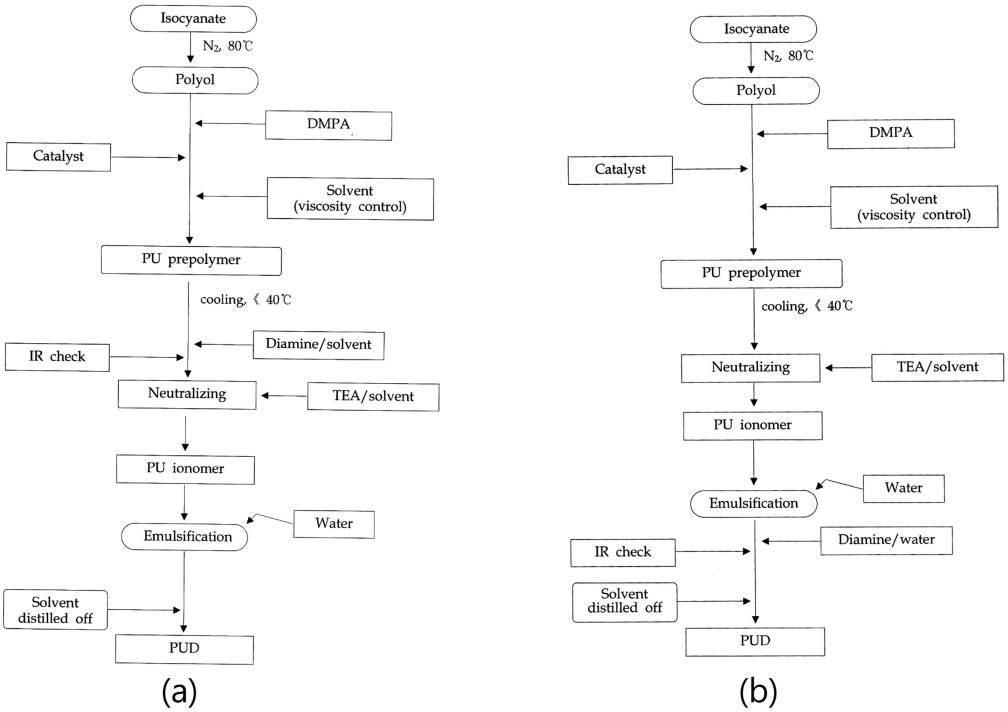

Figure 1. The process of PUD synthesis ((a) emulsion chain extension, (b) chain extension emulsion).

acid (DMPA, Aldrich), triethylamine (TEA, Junsei)를 정제 없이 사용하였다.

2. 실험 방법

Polyurethane dispersion (PUD) 합성은 교반기, 냉각기, 온도계 dropping funnel 및 질소 주입기가 장착된 5구 분리형 flask에 polyol, isocyanate 및 DMPA를 첨가하고 3~4시간 반응시켜 PU prepolymer를 합성한다. 합성된 prepolymer는 40°C 이하의 온도를 유지하게 한 후 쇄연장 및 유화를 진행한다. 이때 쇄연장 후 유화 및 유화 후 쇄연장으로 process를 달리하여 PUD를 합성하고 특성을 평가하였다. Figure 1은 PUD 합성 process를 나타내고 있다

Results and Discussion

1. Polyether계 PUD 합성 및 특성평가

1.1. Ionic center 함량에 따른 영향

NCO/OH(=r값)은 1.3, 쇄연장제로는 EDA, process는 선유화 후 쇄연장의 방법으로 DMPA 함량을 변화시켜 PUD를 합성하였다. Table 2는 DMPA 함량에 따른 PUD의 특성을 나타내었고 DMPA의 함량을 2~4 wt%로 증가시켰을 때 PUD내의 hard segment 함량은 증가하였으나 접착은 함량에 관계없이 불가능하였다. DMPA의 함량이 증가함에 따라 유화 입자상이 세밀하게 되어 이온기 주위의 물과 수화되는 용매화 효과가 커지게 되어 접착력이 증가하게 되나, 본 연구에서는 오히려 함량에 관계없이 접착은 불가능하였다. 여기서 접착강도는 수분산 폴리우레탄의 결정화도(crystallinity)에 의하여 영향을 받는 데, DMPA함량에 의해 결정화도가 감소한 데 기인하는 것으로 판단된다.

1.2. r값에 따른 영향

DMPA 함량은 3%로 일정하게 한 후 쇄연장제로 EDA, 선유화 후 쇄연장 process의 방법으로 PUD를 합성하였다. 합성한 PUD의 특성은 Table 3에 나타내었다. 일반적으로 접착력

Table 2. Characteristics of polyether-based PUD on DMPA Content.

Exp. No.		ETD-1	ETD-2	ETD-3	ETD-4	ETD-5
PP-10(g)		29.135	27.816	26.555	25.347	24.188
TDI(g)		7.926	7.926	7.926	7.926	7.926
DMPA(g)		0.794	0.970	1.139	1.301	1.456
EDA(g)		0.631	0.631	0.631	0.631	0.631
TEA(g)		1.197	1.463	1.718	1.963	2.197
r value		1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
Theory NCO (Initial/Ex. before addition)		10.10/2.33	10.41/2.40	10.73/2.48	11.05/2.55	11.38/2.63
DMPA(%)		2	2.5	3	3.5	4
Hard segment(%)		26.6	28.3	30.1	31.8	33.5
P.S. (kgf/2 cm)	30 min	0	0	0	0	0
	24 hr	0	0	0	0	0
Remarks		after curing, tack	after curing, tack	after curing, tack	after curing, tack	after curing, tack

Table 3. Characteristics of Polyether Based PUD on NCO/OH(=r) Value.

Exp. No.		ETR-1	ETR-2	ETR-3	ETR-4	ETR-5
PP-10(g)		26.875	26.555	26.345	25.915	25.435
TDI(g)		6.707	7.926	9.146	10.365	12.194
DMPA(g)		1.096	1.139	1.182	1.225	1.289
EDA(g)		0.210	0.631	1.052	1.473	2.104
TEA(g)		1.654	1.719	1.783	1.848	1.945
r값		1.1	1.3	1.5	1.7	2
Theory NCO (Initial/Ex. before addition)		9.33/0.85	10.73/2.48	12.06/4.02	13.32/5.49	15.11/7.56
DMPA(%)		3	3	3	3	3
Hard segment(%)		26.5	30.1	33.3	36.5	40.8
P.S. (kgf/2 cm)	30 min	0	0	0	0	0
	24 hr	0	0	0	0	0
Remarks		after curing, tack	after curing, tack	after curing, tack	after curing, tack	after curing, tack

은 soft-segment보다 hard-segment의 영향을 많이 받는데 isocyanate 함량을 증가시켜 hard-segment를 증가하였으나 합성한 PUD는 r값에 관계없이 접착이 불가능하였다. 합성한 PUD의 hard-segment를 너무 하드하게 만들어 오히려 접착에 악영향을 미치는 것으로 판단되며 또한 접착 후에도 tack이 남아있는 상태여서 접착이 불가능한 것으로 판단되어진다.

1.3. 쇄연장 process 및 쇄연장제 종류에 따른 특성

r값 및 DMAP 함량을 고정하고 쇄연장 process를 선유화 후 쇄연장 및 쇄연장 후 유화의 방법으로 PUD를 합성하고 접착 특성을 평가하였다. Table 4는 합성한 PUD의 특성을 나타내었으며 합성한 PUD는 모두 접착이 불가능하였다. 이것은 앞의 DMPA 함유량 및 r 값에 의해서 접착이 불가능한것과 마찬가지로 쇄연장 process에 따른 영향도 나타나지 않는 것으로 판단되어진다. 또한 Table 5에 나타낸 것처럼 쇄연장제의 종류별 특성에서도 접착이 불가능하였다. 따라서 polyether계 polyol을 사용하여 합성된 PUD는 접착성능을 부여할 수 없었다.

2. Polyester계 PUD 합성 및 특성 연구

2.1. Ionic center 함량에 따른 영향

NCO/OH(=r값)은 1.3, 쇄연장제로는 EDA, process는 선유화 후 쇄연장의 방법으로 DMPA 함량을 변화시켜 PUD를 합

Table 4. Characteristics of Polyether Based PUD on Chain Extension Process.

Exp. No.		ETP-1	ETP-2	ETP-3	ETP-4
Process		emulsion → chain extension	chain extension → emulsion	emulsion → chain extension	chain extension → emulsion
PP-10(g)		26.875	26.875	26.555	26.555
TDI(g)		6.707	6.707	7.926	7.926
DMPA(g)		1.096	1.096	1.139	1.139
EDA(g)		0.210	0.210	0.631	0.631
TEA(g)		1.654	1.654	1.719	1.719
r value		1.1	1.1	1.3	1.3
Theory NCO (Initial/Ex. before addition)		9.33/0.85	9.33/0.85	10.73/2.48	10.73/2.48
DMPA(%)		3	3	3	3
Hard segment(%)		26.6	26.6	30.6	30.6
P.S. (kgf/2 cm)	30 min	0	0	0	0
	24 hr	0	0	0	0
Remarks		after curing, tack	after curing, tack	after curing, tack	after curing, tack

Table 5. Characteristics of Polyether Based PUD on Chain Extender Types.

Exp. No.		ETE-1	ETE-2	ETE-3	ETE-4	ETE-5
PP-10(g)		26.555	26.329	26.493	26.436	26.575
TDI(g)		7.926	7.926	7.926	7.926	7.926
DMPA(g)		1.139	1.169	1.147	1.155	1.136
EDA(g)		0.631	-	-	-	-
IPDA(g)		-	1.788	-	-	-
BD(g)		-	-	0.946	-	-
HD(g)		-	-	-	1.241	-
HZ(g)		-	-	-	-	0.526
TEA(g)		1.718	1.764	1.731	1.743	1.715
r value		1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
Theory NCO (Initial/Ex. before addition)		10.73/2.48	10.79/2.49	10.75/2.48	10.76/2.48	10.72/2.48
DMPA(%)		3	3	3	3	3
Hard segment(%)		30.1	32.4	30.7	31.3	29.8
P.S. (kgf/2 cm)	30 min	0	0	0	0	0
	24 hr	0	0.1	0.1	0.1	0.1
Remarks		after curing, tack	phase separation	after curing, tack	after curing, tack	after curing, tack

Table 6. Characteristics of polyester-based PUD on DMPA Content.

Exp. No.		ESD-1	ESD-2	ESD-3	ESD-4	ESD-5
EB-10(g)		29.135	27.816	26.555	25.347	24.188
TDI(g)		7.926	7.926	7.926	7.926	7.926
DMPA(g)		0.794	0.970	1.139	1.301	1.456
EDA(g)		0.631	0.631	0.631	0.631	0.631
TEA(g)		1.197	1.463	1.718	1.963	2.197
r값		1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
Theory NCO (Initial/Ex. before addition)		10.10/2.33	10.41/2.40	10.73/2.48	11.05/2.55	11.38/2.63
DMPA(%)		2	2.5	3	3.5	4
Hard segment(%)		26.6	28.3	30.1	31.8	33.5
P.S. (kgf/2 cm)	30 min	0.4	0.4	0.6	0.8	1.1
	24 hr	1.7**	2.1*	2.0*	2.2*	2.3*
Remarks		phase separation	-	-	-	-

*partial failure of adherend, **failure of adherend

성하였다. Table 6은 DMPA 함량에 따른 PUD의 특성을 나타내었다.

Table 6과 같이 polyester polyol을 사용한 경우 DMPA 함량이 증가함에 따라 초기 접착 강도가 증가하였으며, 24시간 후의 상태 접착력은 DMPA 함량이 2.5% 이상일 때부터 피착재의 파괴가 나타났다. Figure 2는 DMPA 함량에 따른 초기 및 상태 접착 강도의 변화를 알기 쉽게 도식화 한 것이다.

초기 접착강도는 제품 가공 시 접착이 완료되는 시점까지 제품의 변형 및 피착을 방지하는 중요한 요소로 작용한다. 즉 초기 접착 강도가 약하거나 없으면 PUD의 접착력이 발현되는 시점 및 접착이 완료되는 시점까지 압착 등을 가해 피착재를 붙여야 하기 때문에 생산 공정의 크기가 커지고, 생산량 저하 및 원가 상승 등을 유발할 수 있다. 때문에 적절한 초기 접착력을 나타내야만 접착제로의 응용이 가능하다고 할 수 있다. Figure 2와 같이 DMPA가 4% 첨가 되었을 때 초기 접착

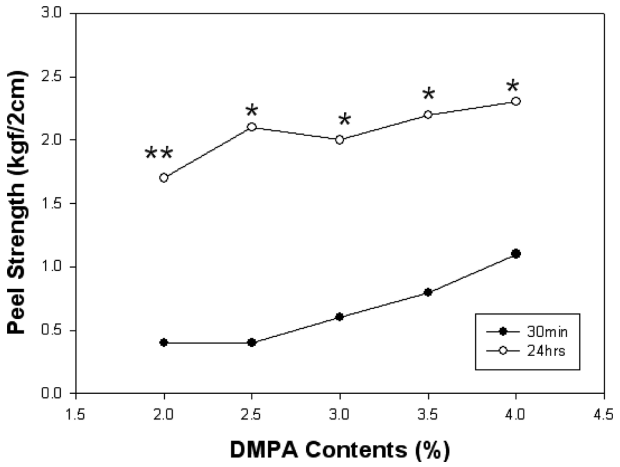

Figure 2. The initial (30 min) and state (24 hrs) adhesion strength of the polyester-based PUD on DMPA content.

력이 약 1 kgf/cm^{2}으로 우수해 지는 것을 확인할 수 있고 2% 함유 시에는 0.4 kgf/cm^{2}으로 약 50%의 초기 접착력을 나타내는 것을 확인할 수 있다. DMPA의 함량이 증가함에 따라 유화 입자상이 세밀하게 되어 이온기 주위의 물과 수화되는 용매화 효과가 커지게 되어 접착력이 증가한 것으로 판단된다. 반면, 상태 접착력은 초기 접착력만큼 DMPA의 함량에 의존하지 않는 것으로 나타났다. DMPA 함량 2%에서도 1.7 kgf/cm^{2}으로 피착재의 부분파괴가 나타났으며, 2.5% 이상에서는 모두 피착재가 파괴되었다. DMPA 함유량에 따라 나타나는 효과가 시간이 지남에 따라 전체적으로 비슷해지기 때문인 것으로 판단되어지며 따라서 DMPA의 함량은 초기 접착력에 영향을 미칠 수 있으나 상태 접착력에는 상대적으로 영향을 미치지 않는다고 할 수 있다.

2.2. r값에 따른 영향

DMPA 함량은 3%로 일정하게 한 후 쇄연장제로 EDA, 선유화 후 쇄연장 process의 방법으로 PUD를 합성하였다. 합성한 PUD의 특성은 Table 7에 나타내었다.

Table 7에 보면 isocyanate의 함량에 따른 r값이 증가함에 따라 접착 강도가 증가하는 것을 보이는데 이는 PUD의 hard segment 비율의 증가에 따라 상대적으로 증가하였으며 또한 반응성기를 많이 보유할 수 있기 때문에 접착 강도가 상승한 것으로 판단된다.

Figure 3은 r값에 따른 PUD의 초기 및 상태 접착강도를 도식화 하였다. 먼저 상태 접착 강도를 살펴보면 r값이 1.3이상에서부터 피착재의 파괴가 나타났다. 다시 말하면, r = 1.3 이상이면 충분한 접착 강도 발현할 수 있다는 것이다. 초기 접착강도는 r값이 1.7일 때 까지 선형적으로 증가함을 확인하였다. 쇄연장된 우레탄 체인의 함량이 증가할수록 접착 강도는 증가하는 것을 알 수 있으나 r값이 2 일 때는 접착 강도가 오

Table 7. Characteristics of polyester-based PUD on NCO/OH(=r) Value.

Exp. No.		ESR-1	ESR-2	ESR-3	ESR-4	ESR-5
EB-10(g)		26.875	26.555	26.345	25.915	25.435
TDI(g)		6.707	7.926	9.146	10.365	12.194
DMPA(g)		1.096	1.139	1.182	1.225	1.289
EDA(g)		0.210	0.631	1.052	1.473	2.104
TEA(g)		1.654	1.719	1.783	1.848	1.945
r값		1.1	1.3	1.5	1.7	2
Theory NCO (Initial/Ex. before addition)		9.33/0.85	10.73/2.48	12.06/4.02	13.32/5.49	15.11/7.56
DMPA(%)		3	3	3	3	3
Hard segment(%)		26.5	30.1	33.3	36.5	40.8
P.S. (kgf/2 cm)	30 min	0.3	0.5	0.9	1.2	0.8
	24 hr	1.5**	2.1*	2.3*	2.2*	2.1*
Remarks		-	-	-	high viscosity during chain extension	high viscosity during chain extension

*partial failure of adherend, **failure of adherend

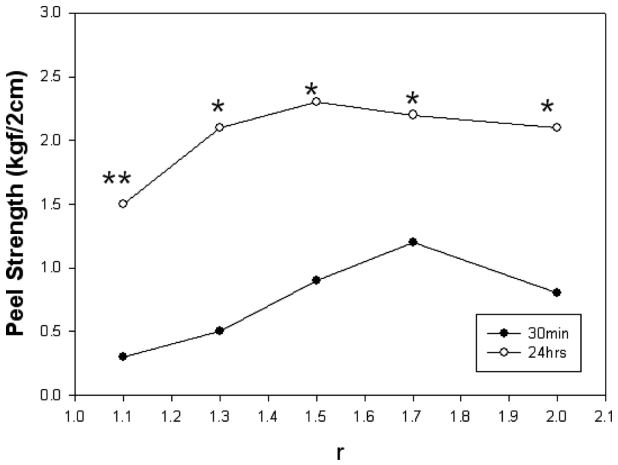

Figure 3. The initial (30 min) and state (24 hrs) adhesion strength of the polyester-based PUD on NCO/OH(=r) value.

히려 감소하는 것을 확인할 수 있다. 즉 쇄연장된 체인이 과도하게 많게 되면 접착제의 물성을 너무 하드하게 만들어 접착 성능을 저하시킨다고 판단되어진다.

2.3. 쇄연장 process에 따른 영향

r값 및 DMAP 함량을 고정하고 쇄연장 process를 선유화 후 쇄연장 및 쇄연장 후 유화의 방법으로 PUD를 합성하고 접착 특성을 평가하였다. Table 8은 합성한 PUD의 특성을 나타내었다. Table 8을 검토하면 process에 따른 PUD의 특성은 변화가 없는 것으로 보이며, process가 변하더라도 r값이 증가하면 접착 강도 또한 증가하는 것으로 나타났다. 이는 앞선 r값에 따른 PUD의 특성과 동일한 특성이었다.

2.4. 쇄연장제 종류에 따른 특성

Table 8. Characteristics of Polyester Based PUD on Chain Extension Process.

Exp. No.		ESP-1	ESP-2	ESP-3	ESP-4
Process		emulsion → chain extension	chain extension → emulsion	emulsion → chain extension	chain extension → emulsion
EB-10(g)		26.875	26.875	26.555	26.555
TDI(g)		6.707	6.707	7.926	7.926
DMPA(g)		1.096	1.096	1.139	1.139
EDA(g)		0.210	0.210	0.631	0.631
TEA(g)		1.654	1.654	1.719	1.719
r값		1.1	1.1	1.3	1.3
Theory NCO (Initial/Ex. before addition)		9.33/0.85	9.33/0.85	10.73/2.48	10.73/2.48
DMPA(%)		3	3	3	3
Hard segment(%)		26.5	26.5	30.1	30.1
P.S. (kgf/2 cm)	30 min	0.3	0.3	0.5	0.6
	24 hr	1.5**	1.7**	2.1*	2.2*
Remarks		-	-	-	-

*partial failure of adherend, **failure of adherend

Table 9. Characteristics of Polyester Based PUD on Chain Extender Types.

Exp. No.		ESE-1	ESE-2	ESE-3	ESE-4	ESE-5
EB-10(g)		26.555	26.329	26.493	26.436	26.575
TDI(g)		7.926	7.926	7.926	7.926	7.926
DMPA(g)		1.139	1.169	1.147	1.155	1.136
EDA(g)		0.631	-	-	-	-
IPDA(g)		-	1.788	-	-	-
BD(g)		-	-	0.946	-	-
HD(g)		-	-	-	1.241	-
HZ(g)		-	-	-	-	0.526
TEA(g)		1.718	1.764	1.731	1.743	1.715
r값		1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
Theory NCO (Initial/Ex. before addition)		10.73/2.48	10.79/2.49	10.75/2.48	10.76/2.48	10.72/2.48
DMPA(%)		3	3	3	3	3
Hard segment(%)		30.1	32.4	30.7	31.3	29.8
P.S. (kgf/2 cm)	30 min	0.5	1.1	0.8	0.9	0.7
	24 hr	2.1*	2.5*	2.0*	2.0*	1.9*
Remarks		-	gel during chain extension	-	-	-

DMPA 및 r값을 고정하고 선유화 후 쇄연장의 process로 쇄연장제 종류별 특성을 평가하였다. Table 9는 쇄연장제 종류별 PUD의 특성을 나타내고 있으며 Figure 4는 쇄연장제 종류별 접착강도를 도식화 한 것이다. Table 9 및 Figure 4에서와 같이 EDA 및 HZ를 함유한 PUD의 경우 초기 접착 강도는 IPDA, BD 및 HD를 함유한 것보다 다소 낮게 측정되었으며 IPDA를 함유한 경우 초기접착 강도가 1.1 kgf/cm^{2}으로 가장 우수하였으며 EDA의 경우에는 0.5 kgf/cm^{2}으로 가장 낮았다. 이는 전체 조성물 중 hard segment가 상대적으로 감소한 것에 기인하는 것으로 쇄연장의 분자량에 따라 분자량이 클수록 초기 접착력은 우수한 것으로 판단되어진다. 상태 접착력은 쇄연장제의 종류에 따라 다소 차이는 보이나 모두 피착재의 파괴가 나타났으며 쇄연장제의 종류에 크게 영향을 받지 않는 것으로 판단되어진다. 오히려 polyether계 polyol을 사용한 경우와 비교해 볼 때 우레탄 prepolymer를 구성하는 성분인 polyol의 영향이 지배적인 것으로 판단되어진다.

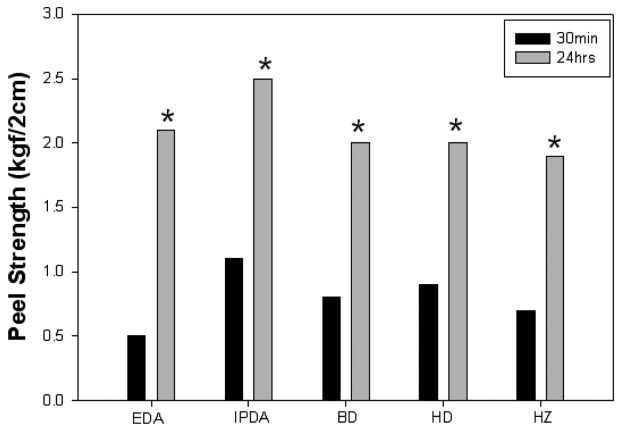

Figure 4. The initial (30 min) and state (24 hrs) adhesion strength of the polyester-based PUD on chain extender types.

Conclusion

polyester계 및 polyether계 polyurethane dispersion (PUD) 고분자를 합성하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Polyether계 PUD는 ionic center, r값, 쇄연장 process 및 쇄연장제 종류를 조정해도 접착이 되지 않았다. 이는 접착제가 경화 후에도 tack이 남아 있는 상태로 피착재를 고정시켜 줄 수 없기 때문이었다.

2. Polyester계의 경우 ionic center의 함량이 2%일 때 용매 제거 중 상분리가 나타났으며, 2.5% 이상에서는 양호하였다. 접착 강도는 ionic center 함량이 2.5% 이상일 때 상태 접착강도가 모두 2.0 kgf/cm^2 이상으로 피착재의 파괴가 나타났으나 초기 접착강도는 ionic center 함량이 3.5% 이상일 때 약 1 kgf/cm^{2}으로 우수하였다.

3. Polyester계의 경우 r값이 1.3 이상인 경우 초기접착 강도 및 상태접착 강도가 약 1 kgf/cm^2 및 2.1 kgf/cm^2 이상으로 우수하였으나, r값이 1.7 이상인 경우에는 쇄연장 중 고점도로 제어가 용이하지 못하였다.

4. Polyester계의 경우 쇄연장 process에 따른 합성 중 및 접착 특성의 변화는 없었으며, r값이 1.1인 경우와 1.3인 경우를 비교해 보았을 때 1.3인 경우가 접착강도가 우수하였다. 이는 r값에 따른 특성과 동일한 경향이었다.

5. Polyester계의 경우 쇄연장제는 IPDA 사용 시 쇄연장 중

gel이 형성되는 것을 확인 할 수 있었고 EDA, BD, HD 및 HZ는 양호하였다. 접착강도는 IPDA를 사용한 PUD를 강제로 도포 후 접착 시 초기 및 상태 접착강도가 가장 우수하였으며 나머지 쇄연장제들도 초기 및 상태 접착강도가 우수하였다.

Acknowledgments

본 연구는 경성대학교(2015년) 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. 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).
2. I. Skiest, J. Miron,, Handbook of Adhesives, (3rd ed.) Van Nostrand Reinhold Publishing, New York (1990).
3. A. V. Pocius, Adhesion and Adhesives Technology, Hanser Publishers, New York (Chapter 6). (1997).
4. A. Pizzi, "Recent developments in eco-efficient bio-based adhesives for wood bonding: opportunities and issues", *J. Adhes. Sci. Technol*., **20**, 829 (2006).
5. M. Deepak and K. S. Vijay, "Eco-economical polyurethane wood adhesives from cellulosic waste: Synthesis, characterization and adhesion study", *Int. J. Adhes. Adhes.,* **30**, 47 (2010).
6. D. D. Sandip, V. P. Jigar, and K. S. Vijay, "Polyurethane adhesive system from biomaterial-based polyol for bonding wood", *Int. J. Adhes. Adhes.*, **23**, 393 (2003).
7. D. Rakai and E. Charles, "Structure-property behavior of moisture-cure polyurethane wood adhesives: Influence of hard segment content", *Int. J. Adhes. Adhes*., **45**, 1184 (2013).
8. H. Yong, Z. Xinya, Z. Xinfang, H. Hong, C. Jie, and C. Huanqin, "Structural investigations of toluene diisocyanate (TDI) and trimethylolpropane (TMP)-based polyurethane prepolymer", *J. Ind. Eng. Chem.*, **18**, 1620 (2012).
9. J. Tyczkowski, I. Krawczyk-K, S. Kuberski, and P. Makowski, "Chemical nature of adhesion: Plasma modified styrene-butadiene elastomer and polyurethane adhesive joints", *Eur. Polym. J.*, **46**, 767 (2010).
10. H. A. Essawy, A. Moustafa, and 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).
11. J. H. Saunders and K. C. Frisch, Polyurethanes: Chemistry and Technology: Part 1. Chemistry, Interscience Publishers, 368 (1962).
12. P. Carmen, N. S. Allen, E. F. Salvador, C. Teresa, and C. Fernando, "Chemiluminescence and fluorescence for monitoring the photooxidation of an UV-cured aliphatic polyurethane-acrylate based adhesive", *Polym. Degrad. Stab.*, **77**, 523 (2002).
13. M. Gauthier, Engineered Materials Handbook Vol. 3: Adhesives and Sealants., American Society for Materials (1990).
14. R. Krech, J. Mueller, N. Pohlmann, P. Sellig, and R. Steinberger, US Patent 6,538,075 B1 (2003).
15. S. B. Clough and N. S. Schneider, "Structural studies on urethane elastomers", *J. Mcromol. Sci. B: Phys.,* **2**, 553 (1968).
16. M. Szycher, *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC Press, New York (1999).
17. J. S. Yoo and H. J. Chun, *Polym. Sci. Technol.,* **10**, 583 (1999).
18. J. Julia, D. Salvatella, and J. Lopoe, *Adhesives age*, (1994).
19. D. Dieterich, *Prog. Organic Coatings*, **9**, 281 (1981).
20. S. Y. Lee, J. S. Lee, and B. B. Kim, *Polym. International*, **42**, 67 (1997).