

이온결합 형성에 따른 이액형 폴리우레탄 접착제의 기계적 특성 향상

권하은 · 김두현 · 김구니[†]

한국신발피혁연구원 하이브리드소재연구소
(2021년 10월 21일 접수, 2021년 12월 09일 수정, 2021년 12월 14일 채택)

Enhancement of Mechanical Properties of 2K Polyurethane Adhesives via Forming Ionic Bonds

Haeun Kwon, Doo Hun Kim, Gu Ni Kim[†]

Korea Institute of Footwear & Leather Technology, 152, Danggamseo-ro, Busanjin-gu, Busan 47154, Korea

(Received October 21, 2021; Revised December 09, 2021; Accepted December 14, 2021)

요약: 본 연구에서는 acid group을 포함하는 acid 폴리올을 합성하였고, acid 폴리올을 함량별로 도입하여 신규 폴리우레탄 접착제를 개발하였다. Acid 폴리올 도입하였을 때 acid content가 0.1~0.3 wt%일 때 기계적 물성이 최댓값을 나타냈으며, 0.5 wt% 이상의 함량에서는 기계적 물성 및 접착 강도가 감소하는 것을 확인하였다. Acid group으로는 carboxylic acid와 sulfuric acid를 도입하여 특성을 비교하였으며, carboxylic acid가 sulfuric acid보다 강한 수소 결합력을 보이며 기계적 물성을 향상시켰다. 또한, ZnO와 CaCO₃를 도입하여 입자의 크기와 물성의 상관관계를 확인하였다. ZnO와 CaCO₃를 도입한 경우 acid group과 이온결합이 형성되어 기계적 물성이 증가하는 것을 확인하였다.

Abstract: In this study, the acid polyols containing acid groups were synthesized, the novel polyurethane adhesive was developed by introducing the acid polyol by content. The acid polyols were introduced, the mechanical properties showed the maximum value when the acid content was 0.1 to 0.3 wt%, and it was confirmed that the mechanical properties and adhesive strength decreased at the content higher than 0.5 wt%. As the acid group, carboxylic acid and sulfuric acid were introduced to compare properties, and carboxylic acid showed stronger hydrogen bonding potential than sulfuric acid and improved mechanical properties. In addition, the correlation between particle size and mechanical properties was confirmed by introducing ZnO and CaCO₃. When ZnO and CaCO₃ were introduced, an ionic bond was formed with an acid group, and it was confirmed that mechanical properties were increased.

Keywords: Polyurethane adhesive, Acid polyol, Zinc oxide, Calcium carbonate

1. 서론

폴리우레탄이란 이소시아네이트(-N=C=O)이 아민기 또는 수산기(-OH)를 가지고 있는 polyol과 반응하여 형성되는 우레탄 결합으로 이루어진 고분자이다. 1930년대 말에 Otto Bayer에 의해 처음 합성되었으며, 반응성이 풍부하고 다양한 구조의 물질으로 광범위하게 응용되고 있다[1].

폴리우레탄 탄성체(polyurethane elastomer)는 유리전이 온도(T_g)가 상온보다 낮은 소프트 세그먼트(soft

segment)와 상온보다 높은 하드 세그먼트(hard segment)가 연속적으로 연결되어 있는 공중합체이다. 이 두 블록은 서로 녹지 않기 때문에 상분리가 미시적으로 일어나 도메인을 형성하게 되며, 상온에서 하드 세그먼트는 소프트 세그먼트의 유동성을 억제하는 가교의 역할을 하여 고무로서의 거동을 보인다[2,3].

폴리우레탄은 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트로 구성되어 있는데, 하드 세그먼트는 우레탄기, 우레아기 등의 견고한 화합물을 의미하며, 소프트 세그먼트는 폴리에스테르 또는 폴리에테르 등의 선형 고분자 사슬을 나타낸다. 최근에는 두 블록의 상호영향 및 상 분리

[†] Corresponding author: Gu Ni Kim (gnkim@kiflt.re.kr)

현상 등에 의한 안정성 등에도 관심이 높아지고 있다[4].

폴리우레탄은 일반적으로 섬유, 피혁, 플라스틱, 목재, 콘크리트, 유리, 금속 재료 등의 코팅제나 접착제, 충전제 등과 같은 다양한 형태와 폴리우레탄이 지니고 있는 여러 물성 즉, 내마모성, 유연성, 내구성, 강인성 등으로 인해 산업적이나 상업적으로 그 관심이 점점 높아지고 있다[5,6].

현재에는 용도에 따라 높은 기계적 물성이나 내마모성, 내슬립성이 요구되는 경우가 많으며, 이러한 특성을 개선시키기 위해 폴리올, 이소시아네이트, 경화제의 종류 및 함량조절 등이 있으며, 화학결합의 강도로 Si와 O의 전기음성도 차가 크기 때문에, 실록산 화합물을 사용하여 폴리우레탄의 유연성과 내마모성을 향상시킨 연구 결과가 많이 발표되었다. 그러나 실록산 화합물을 사용한 폴리우레탄의 경우 기계적 물성을 크게 저하시키고, 접착이 잘되지 않는 문제점이 발생된다[7-9].

이러한 문제로 인하여 폴리우레탄 내에 수소결합과 이온결합이 가능한 화합물을 첨가하여 물성을 나타내는 탄성체를 연구하였으며, 수소결합 단독보다는 이온결합 또는 수소결합과 이온결합의 병용에 물성을 개선한 연구 결과가 발표되었다[10,11].

또한 기존의 마이크로 사이즈의 필러에 비해 나노 사이즈의 필러를 사용한 경우 고분자 복합체의 물성이 더 향상되는 것으로 보고되고 있으며, 공중합체의 bulk morphology에 미치는 영향에 대한 연구 등이 많이 진행됐다. 또한 나노 필러가 기계적 물성에 어떠한 영향을 주는지에 대한 연구가 계속적으로 진행되고 있다 [12-17].

본 연구에서는 이러한 연구들을 바탕으로 carboxylic acid 2종류와 sulfuric acid를 폴리우레탄에 도입하여 접착 특성과 기계적 특성 실험을 진행하였다. 또한 acid 함량에 따라 접착 특성과 기계적 특성을 평가하였으며, acid가 도입되지 않았던 폴리우레탄과 비교평가 하였다. 이후 최적 조성에 zinc oxide와 calcium carbonate를 단독 또는 혼합 사용하여 특성 차이를 비교하였으며, 이에 따른 폴리우레탄의 특성 변화를 연구하였다.

2. 실험

2.1. 재료

폴리우레탄 합성에 사용된 polyol은 polycaprolactone polyol diol으로 CAPA 2043(MW=400, Perstorp)이며, 4,4'-methylene bis(phenyl isocyanate) MDI, (MW=250, TCI) 와 함께 80°C에서 2시간 동안 합성하였다. 이후 70~80°C에서 진공펌프로 탈포를 진행한 후에 사용하였다. Acid group을 가진 polyol을 합성하기 위하여 MDI와 poly(tetramethylene glycol) PTMG 2000 (MW=2,000,

Sigma Aldrich), PTMG 1000 (MW=1000, Sigma Aldrich), PTMG 650 (MW=650, Sigma Aldrich), 그리고 DMBA (2,2-Bis(hydroxymethyl)butyric acid, MW=148.16, Sigma Aldrich), DMPA (2,2-Bis(hydroxy-methyl) propionic acid, MW=134.13, Sigma Aldrich), BES (N,N-bis(2-hydroxyethyl)-2-aminoethanesulfonic acid, MW=213.25, TCI)를 이용하였다. Resin에는 CAPA 2101A (MW=1000, Perstorp), CAPA 3050 (MW=540, Perstorp), jeffamine (Trimethylolpropane tris[poly(propylene glycol), amine terminated] ether, MW=440, Sigma Aldrich), chain extender로써 1,4-butanediol (MW=90.12, Sigma Aldrich), Phosphoric acid (Junsei)를 사용하였다. Nano size ZnO, CaCO₃ (20~40 nm), General size ZnO (14 μm) 및 CaCO₃ (12 μm) 물질을 사용하였다. 위 물질들은 추가적인 정제를 하지 않고 실험에 사용하였다. Resin mix를 비율별로 제조 후 프리폴리머와 마찬가지로 진공펌프로 탈포 후 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. Prepolymer 합성

Kettle에 교반기, 냉각기, 온도계, 질소가스 주입 장치를 장착한 후 CAPA 2043과 MDI를 투입 후 80°C로 승온하여 2시간 동안 교반 하여 prepolymer를 합성하였다. 합성을 진행하며 반응물의 isocyanate가 공기 중의 산소 및 수분과 반응하지 않도록 질소가스를 주입하며 실험을 진행하였다. 2시간 교반 후 NCO content를 측정하여 이론적 수치와 비교하였고, 목표 수치에 도달했을 때 반응을 중지시켰다. 이후 합성된 prepolymer를 70~80°C의 온도에서 4시간 동안 진공펌프로 탈포시켜 기포를 제거하였다. 탈포한 prepolymer는 상온에 보관하였다. Prepolymer의 합성 조성은 Table 1에 나타내었다.

2.2.2. Acid group 도입을 위한 polyol 합성

Acid group 도입을 위해 PTMG 2000과 DMBA, PTMG 1000과 DMPA, PTMG 650과 BES를 각각 kettle에 투입 후 각 acid의 melting point를 고려하여 승온하여 2시간 동안 합성하였다. 도입한 Acid의 구조와 물성을 Table 2에 정리하였다. 또한 Acid group을 포함한 polyol의 합성 조성은 Table 3에 나타내었다.

Table 1. Composition of Polyurethane Prepolymer

Materials	Weight (g)
CAPA 2043	39.53
MDI	60.47
NCO content (%)	12%

Table 2. Properties of Acid group

Material	DMBA	DMPA	BES
Structure			
Molecular Weight (g/mol)	148.16	134.13	213.25
Physical Form	Solid	Solid	Solid
Melting Point (°C)	109	185	155
Boiling Point (°C)	360	200	-

Table 3. Composition of Acid Polyol

Exp. No	Acid polyol-1	Acid polyol-2	Acid polyol-3
DMBA	14.8	-	-
DMPA	-	13.41	-
BES	-	-	21.32
PTMG- 2000	280	-	-
PTMG- 1000	-	140	-
PTMG- 650	-	-	91
MDI	30	30	30

2.2.3. Resin Premix

합성 prepolymer와 반응을 시켜 폴리우레탄을 생성하기 위해 resin mix를 제조하였다. Beaker에 CAPA 2101A, CAPA 3050, acid polyol, jeffamine, 1,4-Butanediol을 weighing 후 mix하여 3시간 동안 진공펌프를 이용해 탈포를 진행하였다. 이후 Acid polyol-1, Acid polyol-2는 70°C oven에, Acid polyol-3는 90°C oven에 넣어 온도를 유지시켰다. 각각의 resin mix 조성은 Table 4~6에 나타내었다. 이후 carboxylic acid인 DMBA와 sulfuric acid인 BES에 ionization 반응을 위해 총 1phr의 ZnO와 CaCO₃를 첨가하여 실험을 진행하였다. 이 조성은 Table 4, Table 6에 함께 나타내었다.

2.2.4. 폴리우레탄의 제조

위에서 합성한 프리폴리머와 각 조성의 resin mix를 이용하여 폴리우레탄을 제조하였다. 위 표에서 나타난 조성은 프리폴리머 100g 기준의 함량비이며, 인산 1.2 phr를 첨가하여 교반기를 이용하여 1분간 교반 하였다. 이후 teflon mold를 사용해 기계적 물성 평가용 시편을

제작하였으며, 알루미늄(Al), 철(St)과 탄소섬유강화플라스틱(CFRP) 간에 이중 소재를 접착하여 접착평가용 시편을 제작하였다. 이후 상온에서 7일 동안 경화하여 폴리우레탄을 제조하였다.

$$\text{Acid content (wt\%)} = \frac{\text{PUA에 포함된 각 Acid polyol 구조 내의 acid의 무게}}{\text{PUA 전체 무게}} \times 100$$

2.2.5. 폴리우레탄의 기계적 물성 평가

경도는 ASTM D2240에 따라 ASKER A type의 경도계로 시편의 임의 지점을 열 번 이상 측정하였고, 그 값들의 평균값으로 나타내었다. 폴리우레탄의 인장강도와 신장률은 DUT-500CM을 이용하여 측정하였으며, ASTM D638 시험 규격에 따라 시험속도는 5 mm/min으로 측정하였다. 시편의 넓이는 6 mm이며 5회 측정값의 평균으로 나타내었다.

2.2.6. 폴리우레탄의 접착 평가

폴리우레탄의 접착 특성을 평가하였다. 접착 강도는 ASTM D1002 시험 규격에 따라 Al, St 시편과 CFRP를 접착하여 평가하였다. 상온에서 7일 동안 경화를 진행하였으며, 만능 인장 시험기(zwick 1435)를 사용하여 10 mm/min의 속도로 측정을 진행하였다. 접착 강도는 동일 시편 5개를 측정하여 값의 평균값으로 나타내었다.

2.2.7. 물 접촉각 평가

접촉각 시험은 Contact Angle Analysis Phoenix 300기기를 이용하여 측정하였으며, 경화가 완료된 폴리우레탄 위에 water 한 방울을 drop 시켜 접촉각을 측정하였다. 접촉각은 시편의 임의 지점을 3번 이상 측정하여 평균값으로 나타내었다.

Table 4. Composition of Resin Premix (Acid polyol-1, unit : g)

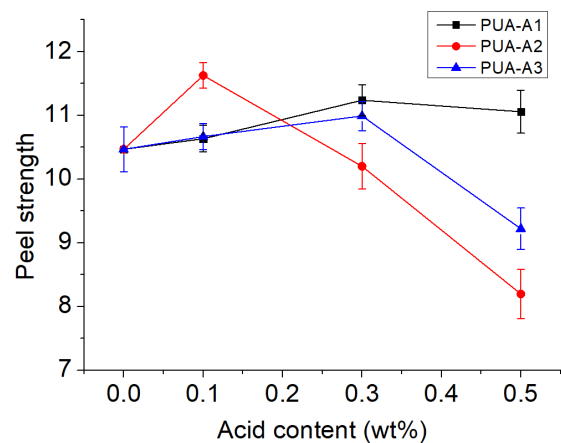
Exp. No Materials	PUA	PUA-A1-1	PUA-A1-2	PUA-A1-3	PUA-A1-4	PUA-A1-5
CAPA 2101A	26	25	22.2	18.4	22.2	22.2
CAPA 3050	13	13	13	13	13	13
Acid polyol-1	-	3.5	11.5	21.9	11.5	11.5
Jeffamine	1	1	1	1	1	1
1,4-Butanediol	6	6	6	6	6	6
Nano ZnO	-	-	-	-	1.54	-
General ZnO	-	-	-	-	-	1.54
Acid content (wt%)	0	0.1	0.3	0.5	0.3	0.3

Table 5. Composition of Resin Premix (Acid polyol-2, unit : g)

Exp. No Materials	PUA	PUA-A2-1	PUA-A2-2	PUA-A2-3
CAPA 2101A	26	25	22.6	19.7
CAPA 3050	13	13	13	13
Acid polyol-2	-	2	6	10.4
Jeffamine	1	1	1	1
1,4-Butanediol	6	6	6	6
Acid content (wt%)	0	0.1	0.3	0.5

Table 6. Composition of Resin Premix (Acid polyol-3, unit : g)

Exp. No Materials	PUA	PUA-A3-1	PUA-A3-2	PUA-A3-3	PUA-A3-4	PUA-A3-5
CAPA 2101A	26	25.8	24.5	23	24.5	24.5
CAPA 3050	13	13	13	13	13	13
Acid polyol-3	-	0.85	2.5	4.2	2.5	2.5
Jeffamine	1	1	1	1	1	1
1,4-Butanediol	6	6	6	6	6	6
Nano ZnO:CaCO ₃	-	-	-	-	0.98:0.49	-
General ZnO:CaCO ₃	-	-	-	-	-	0.98:0.49
Acid content(wt%)	0	0.1	0.3	0.5	0.3	0.3

**Figure 1.** Peel strength of polyurethanes with various acid contents.

3. 결과 및 고찰

3.1. 접착력 평가

Acid 폴리올을 첨가한 폴리우레탄의 접착 특성을 측정하였다. 각 Acid content 별로 0.1, 0.3, 0.5wt% 함량으로 측정하였으며, 위 결과값은 Fig. 1에 나타내었다. DMBA-PTMG2000, DMPA-PTMG1000, BES-PTMG650 acid polyol을 resin mix에 도입하여 제조한 폴리우레탄 접착제를 각각 PUA-A1, PUA-A2, PUA-A3으로 나타내었다.

PUA-A1은 Acid content 0.1wt%에서 0.3wt%까지 접착력이 향상하다가 0.5wt%에서 접착력이 감소하고, PUA-A2은 acid content 0.1wt%에서 가장 높은 접착력을 보이며 0.3에서 0.5wt%으로 갈수록 접착력이 감소하며, PUA-A3는 PUA-A1과 마찬가지로 acid content 0.1wt%에서 0.3wt%까지 접착력이 증가하다가 0.5wt%에서 접착력이 감소하였다. 결과적으로 Acid polyol-1이 첨가된 폴리우레탄 접착제는 acid content 0.3wt%에서, acid polyol-2이 첨가된 폴리우레탄 접착제는 acid content 0.1wt%에서, acid polyol-3이 첨가된 폴리우레탄 접착제는 acid content 0.1wt%에서 가장 높은 접착강도를 보여주었다. 이러한 결과는 carboxyl acid와 sulfuric acid에 의해 표면장력이 향상하는 것으로 볼 수 있으며, 일정 함량 이상에서는 acid에 의해 반응성이 떨어져 표면장력이 감소하는 것으로 판단된다[18].

이 중 acid의 종류에 따라 ZnO와 CaCO₃를 첨가하였다. PUA-A1-2에 nano size ZnO와 General size ZnO를 1phr 첨가하였고, PUA-A3-2에 nano size와 general size 별로 ZnO와 CaCO₃를 혼합하여 총 1phr를 첨가하였다. ZnO와 CaCO₃를 도입하여 Acid group과 이온결합을 형성하여 전반적으로 접착전단강도가 향상되는 것을 확인하였고, 분자 내 이온결합을 Fig. 2에 간단하게 나타

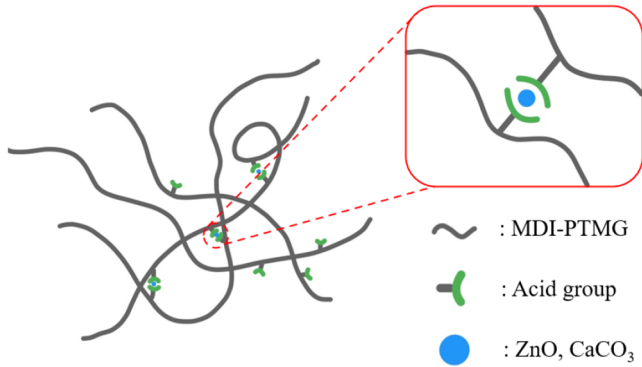


Figure 2. Ionic bond between acid group and ZnO and CaCO₃.

내었다. Resin에 nano size ZnO, CaCO₃ 첨가하여 mixing 했을 때 우수한 분산성을 나타내는 것을 논문을 통해 확인하였다[19].

ZnO, CaCO₃이 도입된 결과는 Fig. 3과 4에 나타내었다. Nano size의 ZnO를 도입한 PUA-A1-4가 general size

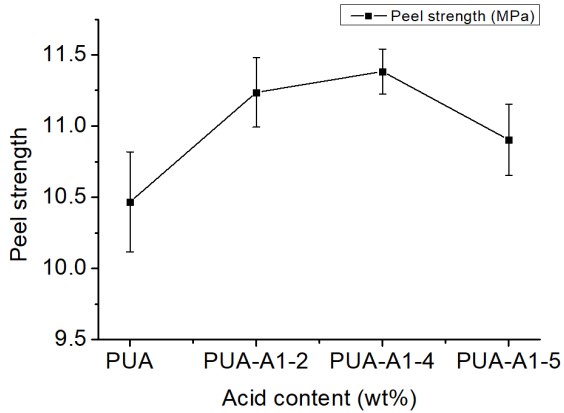


Figure 3. Peel strength of polyurethanes with zinc oxide.

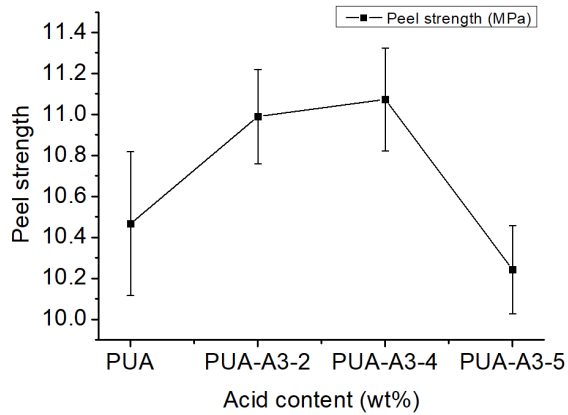


Figure 4. Peel strength of polyurethanes with calcium carbonate.

의 ZnO를 도입한 PUA-A1-5보다 1~2% 높은 접착 강도를 나타냈다. 이는 입자의 사이즈 감소에 따른 표면적 증가로 우레탄 접착제와의 응집도 증가로 접착 강도가 향상된 것으로 보인다. 이후 최적화된 조성 PUA-A1-2, PUA-A1-4, PUA-A2-1, PUA-A3-2, PUA-A3-4의 물리적 특성평가를 진행하였다.

3.2. 접촉각

접착평가를 토대로 높은 접착 특성을 보여준 최적 조성의 폴리우레탄 접착제의 접촉각을 측정하였다. 물 접촉각 측정 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 또한 nano size와 general size의 ZnO, CaCO₃ 첨가한 폴리우레탄의 물 접촉각을 Fig. 6에 나타내었다. 측정 결과 acid group을 도입한 폴리우레탄이 acid group을 도입하지 않은 폴리우레탄보다 접촉각이 감소하는 것을 알 수 있었다. 이러한 값은 폴리우레탄에 도입된 carboxylic acid와 sulfuric acid 때문으로 보이며, carboxylic acid와 sulfuric acid

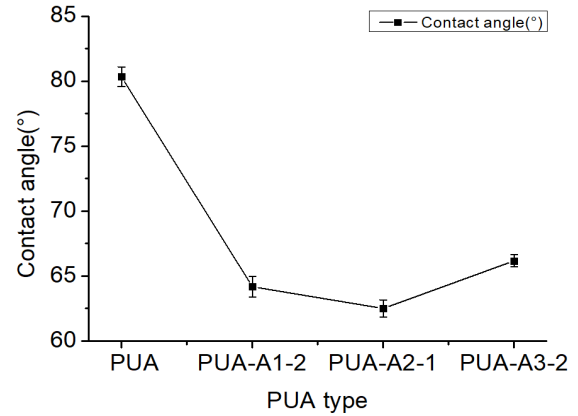


Figure 5. Contact angle of polyurethanes with DMBA, DMPA, BES.

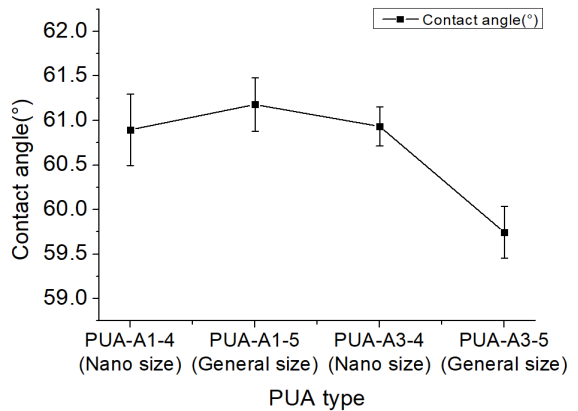


Figure 6. Contact angle of polyurethanes using zinc oxide and calcium carbonate.

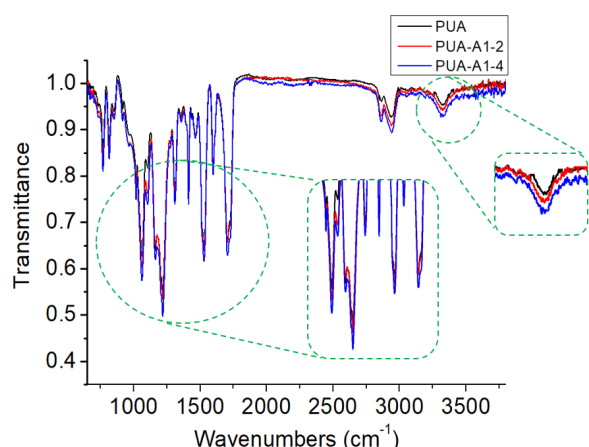


Figure 7. The FT-IR spectra of PUA, PUA-A1-2, PUA-A1-4.

acid 사이의 물 접촉각은 크게 차이가 나지 않는 유사한 값을 나타내었다. 이러한 값은 접착평가나 기계적 물성과 달리 acid group 첨가에 의한 친수성기 증가에 따라 결과값이 비슷한 것으로 보인다.

Nano ZnO와 Nano CaCO₃를 도입한 경우 acid만 첨가한 폴리우레탄보다 물 접촉각이 더 낮아졌다. 이 결과는 general ZnO와 general CaCO₃를 도입한 경우와 비슷하게 나타났다. 이러한 결과는 polyurethane에 acid가 첨가되어 수소결합이 작용하였고, ZnO와 CaCO₃의 도입으로 인해 분자구조 내의 acid group과 이온결합이 추가적으로 작용하기 때문으로 판단된다. 추가적으로 PUA, PUA-A1-2, PUA-A1-4의 IR spectrum을 Fig. 7에 비교하였다. PUA에 비해 PUA-A1-2, PUA-A1-4의 경우 O-H (3200~3450 cm⁻¹), C=O (1709 cm⁻¹), C-O (1230 cm⁻¹)에서 peak를 통해 접촉각에서 나타내는 것과 같이 친수성이 증가하는 것으로 판단된다.

3.3. 폴리우레탄의 기계적 물성

3.3.1. 폴리우레탄의 제조

폴리우레탄의 기계적 물성을 측정하여 acid 폴리올의 함량과 acid의 종류가 물성에 미치는 영향을 확인하였다. Nano ZnO, general ZnO, Nano CaCO₃, general CaCO₃를 첨가한 폴리우레탄의 인장강도, 신장률, 경도 등을 측정하여 특성을 비교하였다. Acid 폴리올을 도입하지 않은 폴리우레탄과 Acid 폴리올을 도입한 폴리우레탄의 기계적 특성은 Table 7에 정리하였다. Acid 폴리올을 도입한 경우 Acid 폴리올을 도입하지 않았을 때보다 경도, 인장강도 등이 향상된 특성을 보여주었다. 이러한 결과는 수소결합에 의한 응집도 향상으로 볼 수 있다. DMBA를 첨가한 폴리우레탄의 경우 acid content 0.3wt%까지 인장강도 값이 증가하였다. 0.3wt% 이상의 acid content에서는 인장강도 값이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 경도는 0.5wt%에서 가장 높게 나타났으며, 경도가

Table 7. Mechanical Properties of Polyurethanes with Various Acid Contents

Exp. No	Mechanical properties			
	Hardness (shore A)	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)	E-Modulus (MPa)
PUA	72	7.2	195	36
PUA-A1-1	81	9.7	177	181
PUA-A1-2	83	12.4	174	185
PUA-A1-3	82	9.6	166	177
PUA-A2-1	82	11.5	144	180
PUA-A2-2	81	9.27	164	169
PUA-A2-3	77	8.82	179	159
PUA-A3-1	76	10.31	181	160
PUA-A3-2	79	10.8	178	174
PUA-A3-3	78	9.74	180	163

증가함에 따라 신장률은 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 수소결합력 증가에 의해 인장강도 값이 증가되었지만 acid group에 의한 반응성 저하로 부반응이 발생하여 분자량이 감소하여 이러한 결과가 나타나는 것으로 판단된다. 또한 모듈러스는 증가하였으나, 수소결합에 의해서 경도가 높아져 신장률이 감소하는 것으로 판단된다[20].

본 연구에서는 DMBA를 도입한 폴리우레탄의 경우 acid content 0.3wt%에서 가장 최적의 기계적 물성을 보여주었다. 또한 위와 같은 특성으로 DMPA를 도입한 경우는 0.1wt%에서, BES를 도입한 경우는 0.3wt%에서 최적의 기계적 물성을 보여주었다.

3.3.2. Carboxylic acid와 sulfuric acid 기계적 물성의 비교

Carboxylic acid를 도입한 DMBA와 sulfuric acid를 도입한 BES를 비교해보았다. DMBA를 도입한 경우 BES를 도입했을 때보다 인장강도, 모듈러스가 더 높았으며, 신장률은 감소하는 것으로 측정되었다. 이러한 결과를 나타내는 이유는 carboxylic acid를 도입한 경우가 sulfuric acid를 도입했을 때보다 수소 결합력이 더 높기 때문으로 보인다. DMBA를 도입한 경우가 BES를 도입한 경우보다 더 높은 경도 값을 나타내었고, 이와 같은 결과는 DMBA 구조 내에 포함되어 있는 carboxylic acid의 수소 결합력이 BES 내에 sulfuric acid의 수소 결합력보다 더 높기 때문으로 추정된다[21].

3.3.3. Acid 폴리올을 도입한 폴리우레탄에 ZnO, CaCO₃ 첨가 후 기계적 물성

Acid 폴리올을 첨가한 폴리우레탄에 ZnO, CaCO₃를

Table 8. Mechanical Properties of Polyurethanes using Nano, General Size of Zinc Oxide and Calcium Carbonate

Exp. No	Mechanical properties			
	Hardness (shore A)	Tensile strength (MPa)	Elongation (%)	E-Modulus (MPa)
PUA	72	7.2	195	36
PUA-A1-2	83	12.4	174	185
PUA-A1-4	85	12.7	161	194
PUA-A1-5	84	11.2	143	179
PUA-A3-2	79	10.8	178	174
PUA-A3-4	82	11.6	151	183
PUA-A3-5	78	10.63	146	171

첨가한 경우 인장강도, 기계적 물성 등이 증가하였다. ZnO와 CaCO₃를 첨가한 기계적 물성은 Table 8에 나타내었다. 이러한 현상은 이온결합이 형성되어 acid group에 의한 수소결합과 동시에 작용하기 때문에 모듈러스가 향상된 것으로 보인다.

General size의 ZnO, CaCO₃를 사용한 경우와 nano size를 사용한 경우를 비교해보았다. General size를 사용한 결과 nano size를 사용했을 때보다 인장강도 및 신장률, 모듈러스가 감소되었다. 이러한 결과는 general size의 경우 입자가 크기 때문에 분산성이나 표면적 감소에 따른 이온화 특성이 떨어지기 때문이다.

기계적 물성 평가 결과 적절한 함량의 ZnO, CaCO₃를 사용했을 때, 이온결합으로 인해 모듈러스가 증가하여 기계적 물성이 전체적으로 향상되는 것으로 확인되었다.

4. 결론

본 연구에서는 carboxylic acid와 sulfuric acid를 포함하는 폴리우레탄을 제조하여 acid 함량과 그 acid를 첨가한 폴리우레탄에 zinc oxide, calcium carbonate을 첨가하여 폴리우레탄의 접착 특성, 기계적 특성에 대하여 연구하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Acid group이 도입된 경우 수소결합으로 인하여 접착력, 인장강도, 경도, 모듈러스 값이 증가되었으며, acid 함량에 따라 접착 특성과 기계적 물성이 증가하다가 일정량 이상에서는 감소하는 것을 확인하였다.
- 2) carboxyl acid를 포함하는 DMBA, DMPA를 첨가한 폴리우레탄이 sulfuric acid를 포함하는 BES를 첨가한 폴리우레탄보다 높은 기계적 물성을 보이는 것을 확인하였다.

- 3) ZnO, CaCO₃를 첨가한 경우 acid group만을 포함하는 폴리우레탄과 비교했을 때 기계적 물성이 증가되는 것을 확인할 수 있었고, 이 값은 acid group에 ZnO, CaCO₃를 도입해 이온결합을 형성하였기 때문이다.
- 4) ZnO, CaCO₃를 도입할 때 general size의 경우 분산성과 표면적이 떨어져 nano size를 사용하는 것이 기계적 물성 향상에 더욱 효과적임을 확인하였다.
- 5) 본 실험에서는 두 종류의 acid group을 도입하여 다양한 물성 값들을 확인하였고, acid content의 최적점을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 산업기술혁신사업 (과제번호 20011124)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

References

1. C. Hepburn, *Polyurethane Elastomer*, Elsevier, New York (1991).
2. K. C. Frirish and S. L. Reegen, *Advances in Urethane Science and Technology*, **1**, Technomic USA (1978).
3. R. Bonart, *Polymer*, **20**, 1389 (1979).
4. M. J. Han, K. B. Choi, S. H. Kim, and S. H. Lee, *Polymer (Korea)*, **7** (1983).
5. G. Woods, *The ICI Polyurethane Book*, ICI Polyurethanes (1987).
6. G. Oertel, *Polyurethane Handbook*, Carl Hanser Verlag, Munich (1985).
7. M. J. Jeong, J. M. Cheon, J. H. Chun, D. Y. Mok, and H. M. Lee, *J. Adhesion and Interface*, **10**, 4 (2009).
8. H.R. Fischer, L.H. Gielgens, and T.P.M. Koster, *Acta. Polym.*, **50**, 122 (1999).
9. K.A. Carrado and L.Xu, *Chem. Mater.*, **10**, 1440 (1998).
10. S. H. Son, I. H. Kim, H. J. Lee and J. H. Kim, *Polymer(korea)*, **21**, 375 (1997).
11. D. G. Hundiwale, U. R. Kapadi and M. V. Pandya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1329 (1995).
12. M. Alexander and P. Dubois, *Mater Sci Eng Rev*, **28**, 1 (2000).
13. A. C. Balazs, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **4**, 443 (2000).
14. E. P. Giannelis, *Appl Organomet Chem*, **12**, 675 (1998).
15. P.P. Soo, B. Y. Huang, Y. M. Chiang, D. R. Sadoway and A. M. Mayers, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 32 (1999).

16. Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, O.Okada, Y. Fukushima and T. Kurachi, *J Mater. Res.*, **8**, 1185 (1993).
17. R. P. Sijibesma and E. W. Meiger, *Chem. Commun.*, **5** (2003).
18. D. Y. Mok, H. D. Shin, D. H. Kim, G. N. Kim, H. S. Moon and I. S. Kim, *Adhesion and Interface*, **14**, 2013
19. H. Ebadi-Dehaghani, M.Reiszadeh, A. Chavoshi, M. Nazempour, and M. H. Vakili, *Macromolecular Science*, **37** (2013).
20. D. Y. Mok, H. D. Shin, D. H. Kim, G. N. Kim, and I. S. Kim, *Adhesion and Interface*, **48**, 256 (2013).
21. K. Y. Chen, J. F. Kuo, C. Y. Chen, *Biomaterials*, **21**, 161 (2000).