

## Acrylic Modified Hydrocarbone Resin을 포함하는 저독성 프라이머의 제조 및 특성

정부영<sup>1</sup> · 천정미<sup>1</sup> · 오상택<sup>1</sup> · 천제환<sup>1†</sup> · 조남주<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한국 신발 피혁 연구소(KIFLT), <sup>2</sup>부산대학교 고분자공학과  
(2010년 11월 6일 접수, 2011년 2월 11일 수정, 2011년 2월 12일 채택)

## Adhesion Properties of Low VOC-type Primer Containing Acrylic Modified Tackifier Resin

Boo-Young Jeong<sup>1</sup>, Jung-Mi Cheon<sup>1</sup>, Sang-Taek Oh<sup>1</sup>, Jea-Hwan Chun<sup>1†</sup>, and Nam-Ju Jo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Korea Institute of Footwear Technology, Busan 614-100, Korea

<sup>2</sup>Department of Chemical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received November 6, 2010; Revised February 11, 2011; Accepted February 12, 2011)

**요약:** 본 연구에서는 저독성 용제에 용해도가 있는 열가소성 폴리우레탄(TPU, Thermoplastic Polyurethane)을 합성하고 폴리우레탄 합성시 사용되는 사슬연장제 및 NCO/OH 비에 따른 물성 변화를 알아보았다. 또한 합성된 열가소성 폴리우레탄을 이용하여 난접착재질용 저독성 프라이머를 제조하고 접착특성을 알아보려고 하였다. TPU 합성시  $r(\text{NCO/OH}) = 2.0$  이상인 경우에는 폴리올 및 이소시아네이트의 종류에 관계없이, 저독성 용제에 용해도가 저하되는 결과를 나타냈으며, non polar한 구조를 가지고 있는 접착증진제보다는 polar한 구조를 가지고 있는 접착증진제의 접착력이 우수하게 나타났다.

**Abstract:** In this study we synthesized low VOC-solvent soluble thermo plastic polyurethane, The effect of chain extender and NCO/OH ratio for properties of thermoplastic polyurethane was investigated. Also, we prepared low VOC-type primer by TPU and acrylic modified tackifier resin. When NCO/OH ratio was 2 or more, TPU was insoluble in low VOC solvent. And peel strength was higher value using polar type tackifier than non-polar type tackifier.

**Keywords:** thermoplastic polyurethane, primer, adhesion property

### 1. 서 론

1849년 독일의 Wurtz 등에 의해 우레탄이 소개된 후, 1937년 독일의 I. G. Farben사와 O. Bayer 교수 등의 연구진에 의해 최초로 폴리우레탄이 합성되고 실용화되기 시작하였다[1,2]. 폴리우레탄은 내구성, 내약품성, 내수성 및 건조성 등이 우수한 고분자로서 도료, 플라스틱, 고무, 접착제, 섬유 등의 여러 가지 형태로 합성될 수 있다는 장점으로 인해 공업적 뿐만 아니라 상업적으로도 많은 관심이 집중되고 있는 실정이다 [3,4].

폴리우레탄(PU)은 화학적으로 우레탄 결합(-NH-CO-O-)을 가진 화합물의 총칭이며, 이 우레탄 결합은 높은 반응성을 가지는 이소시아네이트(-NCO)기와 활성탄소를 함유한 hydroxyl(-OH)기가 반응하여 생성되어진다. 여기서 우레탄 결합구조 이외의 부분을 어떤 구조로 하는가는 이소시아네이트와, 폴리올의 종류와 그 조합에 의해 선택될 수 있으며, 어떤 구조로 조합하느냐에 따라 다양한 용도의 제품을 생산할 수 있다[5].

열가소성 폴리우레탄(thermoplastic polyurethane, TPU)은 유리전이온도( $T_g$ )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 일

<sup>†</sup>Corresponding author: Jea-Hwan Chun (jhchun@kiflt.re.kr)

**Table 1.** Synthesis conditions of thermoplastic polyurethane

	DT-2040 (mol)	IPDI (mol)	1,4 BD (mol)	IPDA (mol)	r(NCO/OH)	Solubility (%)
AU-1	0.0217	0.0271	0.0054	-	1.25	0
AU-2	0.0210	0.0315	0.0105	-	1.50	0
AU-3	0.0204	0.0355	0.0152	-	1.75	11.3
AU-4	0.0197	0.0394	0.0197	-	2.00	91.1
AU-5	0.0217	0.0270	0.0038	0.0016	1.25	0
AU-6	0.0209	0.0313	0.0073	0.0031	1.50	0
AU-7	0.0202	0.0353	0.0106	0.0045	1.75	11.9
AU-8	0.0195	0.0390	0.0137	0.0059	2.00	93.7
AU-9	0.0215	0.0269	-	0.0054	1.25	0
AU-10	0.0207	0.0310	-	0.0103	1.50	0
AU-11	0.0199	0.0347	-	0.0149	1.75	12.3
AU-12	0.0191	0.0382	-	0.0191	2.00	94.8

어나 도메인을 형성하게 되며, 상온에서 하드 세그먼트는 소프트 세그먼트의 유동성을 억제하는 가교의 역할을 하여 고무로서의 거동을 보인다[6,7].

열가소성 폴리우레탄 내의 소프트 세그먼트는 폴리에스테르 또는 폴리에테르 등의 선형 고분자 사슬이고, 하드 세그먼트는 우레탄기, 우레아기 등의 견고한 화합물에 의해서 구성된다. 최근에는 두 블록의 상호 영향 및 상분리 현상 등에 의한 안정성 등에도 관심이 높아지고 있는 실정이다[8].

이 외에도 다른 종류의 폴리올을 사용하여 열가소성 폴리우레탄의 제조에 관한 연구가 진행되고 있으며, 폴리에테르 폴리올 및 폴리에스테르 폴리올의 특성과 함량에 따라 각기 다른 물성의 열가소성 폴리우레탄을 얻을 수 있으며, 특성에 따라 자동차용 내장재, 가정용품, 인테리어 용품, 스포츠 용품 등에 폭넓게 사용되고 있다[9-15].

또한 폴리우레탄은 프라이머의 주성분으로 많이 사용되고 있는데, 각기 사용 용도에 따라 다양한 물성의 폴리우레탄이 요구되고 있다. 프라이머는 도포하고자 하는 재질에 따른 젖음성, 응집력, 유연성, 상용성, 내변색성 등의 중요한 특성을 요구하는데, 현재 시판되고 있는 열가소성 폴리우레탄은 대부분 물성증대를 위하여 방향족 이소시아네이트를 사용한 제품이 주종을 이루고 있어, 황변되는 문제가 있으며 저독성 용제에 대하여 용해도 및 상용성이 저하되어 난접착제질용 저독성 프라이머 및 접착제로 사용할 수가 없다[14,15].

따라서 본 연구에서는 열가소성 폴리우레탄 제조시 사용되는 사슬연장제의 종류 및 NCO/OH비의 변화에 따라 열가소성 폴리우레탄을 제조하였고, 구조분석, 기계적 물성, 열적특성 등을 평가하였다. 또한 제조된 열가소성 폴리우레탄을 사용하여 접착증진제의 종류에

따라 난접착제질용 저독성 프라이머를 제조하고 접착 특성을 알아보려고 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

열가소성 폴리우레탄을 제조하기 위한 폴리올에는 대원포리머의 폴리에스테르 타입 DT-2040 ( $M_n = 2000$ )을 90°C, 2 mmHg에서 8 h 동안 전처리하여 사용하였으며, 이소시아네이트는 Aldrich사의 isophoron diamine (IPDI) 를 정제없이 사용하였다. 또한 사슬연장제로는 1,4 butane diol (1,4 BD), isophoron diamine (IDPA) Aldrich에서 구입하여 사용하였다. 난접착제질용 저독성 프라이머를 제조하기 위한 접착증진제는 (주)코오롱 유화의 PX-95 및 A-1100을 구입하여 정제 없이 사용하였다.

### 2.2. 열가소성 폴리우레탄의 제조

본 연구에서는 열가소성 폴리우레탄을 합성하기 위하여 Table 1과 같은 조건으로 온도조절과 속도조절이 가능한 반응기에 폴리올을 넣고 80°C에서 150 rpm으로 교반하면서 이소시아네이트와 사슬연장제를 투입하고 30 min간 반응시킨 후 테프론 몰드에 넣어 50°C에서 5일간 숙성시켜 제조하였다.

### 2.3. 열가소성 폴리우레탄의 물성분석

합성된 열가소성 폴리우레탄의 합성 유무를 확인하기 위해 Fourier transform infrared spectrometer (JASCO, FT/IR-6200)를 이용하여 확인하였고, 이때 파장범위 4,000~400  $\text{cm}^{-1}$ 에서 주사회수를 30으로 하였다.

합성된 열가소성 폴리우레탄의 용해도는 MEK를 사용하여 평가하였다. 각각 고형분 10%가 되도록 계산

**Table 2.** Preparation conditions of low VOC-type primer

Material	No.	LP-1 LP-2 LP-3 LP-4 LP-5 LP-6 LP-7 LP-8							
		LP-1	LP-2	LP-3	LP-4	LP-5	LP-6	LP-7	LP-8
AU-2	5	-	-	-	-	-	-	-	-
AU-6	-	5	-	3	7	3	5	7	
AU-10	-	-	5	-	-	-	-	-	
A-1100	-	-	-	-	-	7	5	3	
PX-95	5	5	5	7	3	-	-	-	
MEK	90	90	90	90	90	90	90	90	
Solid contents (%)	10	10	10	10	10	10	10	10	

된 양의 열가소성 폴리우레탄을 용제에 투입하고, 5 h 경과 후 용해되지 않은 열가소성 폴리우레탄의 비율을 측정하였다.

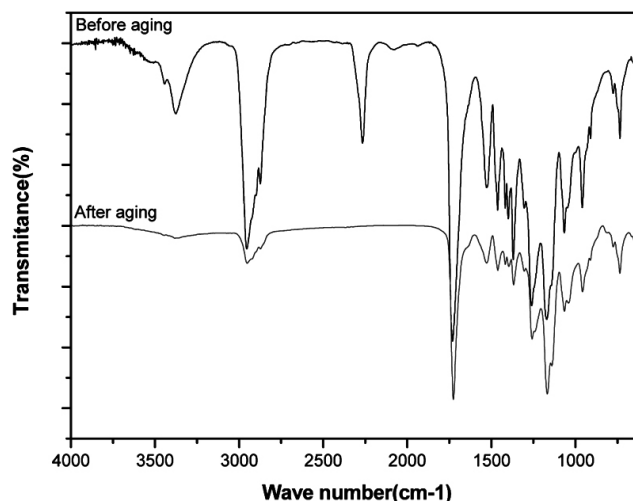
열적 성질은 DSC (differential scanning calorimeter, Dupont Instrument Model-910)를 질소 기류하에서  $-90 \sim 200^{\circ}\text{C}$  범위에서  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 분석하였다. 물리적 특성은 universal testing machine (UTM, model; DTU-900MHA)을 사용하여 응력-변형률 곡선을 얻었으며, 이로부터 인장강도 및 신장률을 측정하였다. 또한 평가시편은 길이 20 mm, 폭 10 mm, 두께는 약  $\pm 0.5$  mm, cross-head speed는 500 mm/min의 조건으로 하여 상온에서 측정하였다. 기계적 물성은 시편 5개를 측정하여 평균값으로 하였다.

#### 2.4. 난접착재질용 저독성 프라이머의 제조

난접착재질용 저독성 프라이머를 제조하기 위하여 Table 2와 같은 조건으로 합성된 열가소성 폴리우레탄, 접착증진제 및 저독성 용제를 넣고 상온에서 5 h 동안 교반하였다.

#### 2.5. 제조된 난접착재질용 저독성 프라이머의 평가

제조된 난접착재질용 저독성 프라이머의 평가를 위하여 나일론 sheet와 고무 가황물을 접착하였다. 나일론 sheet 및 고무의 접착면은 MEK로 적신 솔로 씻어내어  $60^{\circ}\text{C}$ 에서 30 min간 건조시킨 후 사용하였다. 시편의 규격은  $20 \times 100$  mm로 하였으며 고무의 접착면에 고무용 프라이머인 D-ply 007를 1회 도포하고  $60^{\circ}\text{C}$ 에서 5 min간 건조시켰다. 또한 나일론 sheet에 제조된 프라이머를 1회 도포한 후  $60^{\circ}\text{C}$ 에서 5 min간 건조하였다. 프라이머가 처리된 나일론 sheet 및 고무 시편에 용제형 폴리우레탄 접착제를 도포하여  $60^{\circ}\text{C}$ 에서 5 min간 건조한 후 피착체를 서로 붙이고 hand roller를 사용하여 약 3~4 kgf의 하중을 가하여 양면 2회 압착하여 접착하였다. 접착 후 실온에서 30 min 및 24 h 방치 후 만능인장시험기(PME Korea, DTU-900HMA)를 사용하여

**Figure 1.** FT-IR spectra of thermoplastic polyurethane.

인장속도 200 mm/min로  $180^{\circ}$  박리강도를 측정하였다. 이 때 평가값은 동일시편 5개를 평가하여 평균값으로 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 열가소성 폴리우레탄 구조분석

본 연구에서 합성된 열가소성 폴리우레탄이 합성되었는지 확인하기 위한 FT-IR 분석결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에서 보는 바와 같이 폴리우레탄 엘라스토머의 합성에서 반응의 완결은  $2,260\text{ cm}^{-1}$ 에서 NCO-기가 소멸되고  $3,300\text{ cm}^{-1}$  부근에서 -OH의 신축 진동과 우레탄의 -NH- 특성피크가 중첩되어 나타남을 확인하였으며, 또한  $1,728\text{ cm}^{-1}$  부근에서 카보닐기에 의한 피크가 나타나고 -NH- 피크가  $1,640\text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나는 것으로 보아 열가소성 폴리우레탄이 합성되었음을 확인할 수 있었다.

#### 3.2. 열가소성 폴리우레탄의 물성 분석

합성된 열가소성 폴리우레탄의 열적 특성 분석 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2는 사슬연장제의 종류를 1,4 BD 단독사용, 1,4 BD와 IPDA 병용사용, IPDA를 단독 사용한 경우의 DSC 결과이다. Figure 2에서 보는 바와 같이 사슬연장제에 IPDA가 첨가됨에 따라 합성된 열가소성 폴리우레탄의  $T_g$ 가 각각  $-51.00^{\circ}\text{C}$  (AU-2),  $-49.88^{\circ}\text{C}$  (AU-6) 및  $49.06^{\circ}\text{C}$  (AU-10)으로 증가하였으며,  $T_c$ 는  $-1.4^{\circ}\text{C}$  (AU-2)에서  $-3.7^{\circ}\text{C}$  (AU-10)로 감소하였다. 이는 열가소성 폴리우레탄 내의 urea group이 보다 강력한 가교 결합을 형성하여 urethane group보다 hard한 물성을 나타내기 때문이다. 또한 IPDA 함량이 증가함에 따라  $T_c$ 가 감소하는 경향을 나타내는데, 이는 결정

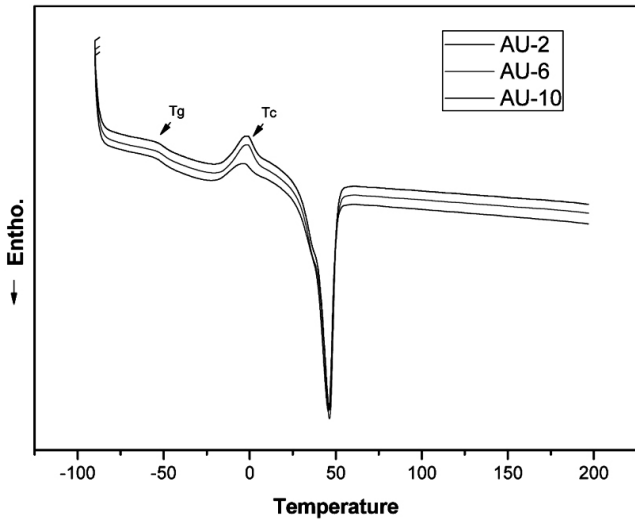


Figure 2. DSC thermograms of thermoplastic polyurethane variable chain extender.

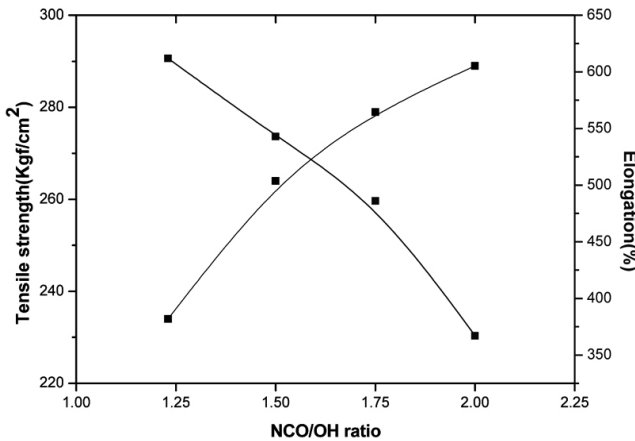


Figure 3. Mechanical property of thermoplastic polyurethane by NCO/OH ratio.

화에 필요한 과냉각정도( $T_m - T_c$ )가 커져 결정화가 어려워지는 것으로 사료된다.

합성된 열가소성 폴리우레탄의 용해도를 평가하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 NCO/OH 비가 2.0인 경우에는 MEK에 용해도가 저하되었으나 나머지의 경우에는 용해도에 문제가 없었다. 이는 NCO/OH 비가 증가함에 따라 가교반응이 활발하게 일어나 고분자 사슬에 용매가 침투하지 못해 일어나는 결과로 보여지며, 이런 경우에는 난접착제질용 프라이머에 사용되는 base polymer로는 적합하지 않다.

합성된 열가소성 폴리우레탄의 기계적 물성을 평가한 결과를 Figures 3, 4에 나타내었다. Figure 3에서 보는 바와 같이 NCO/OH 비가 증가함에 따라 인장강도는 증가하고 신율은 감소하는 결과를 나타내었다. 이는

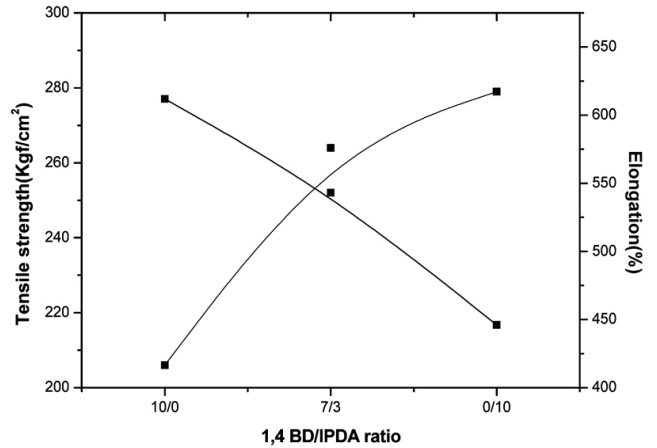


Figure 4. Mechanical property of thermoplastic polyurethane by chain extender ratio.

잘 알려진 바와 같이 NCO/OH 비가 증가함에 따라, 열가소성 폴리우레탄 내의 하드 세그먼트 함량이 증가하는 데에 기인하며 하드 세그먼트의 증가는 폴리우레탄 내의 가교밀도를 증가시켜 물리적 강도가 증가하고, 분자의 유동성에 영향을 끼쳐 신율을 감소시키는 것으로 알려져 있다. 또한 Figure 4에서 보는 바와 같이 사슬연장제로 diamine계를 단독으로 사용한 열가소성 폴리우레탄의 인장강도가 가장 높게 나타났으며, 1,4 BD를 단독으로 사용하였을 경우가 가장 낮게 나타났다. 이는 폴리우레탄 내의 urea 구조가 높은 가교결합을 형성하여 rigid한 폴리머가 생성되어 인장강도가 증가하는 것으로 생각된다.

### 3.3. 제조된 난접착제질용 저독성 프라이머의 접착평가

합성된 열가소성 폴리우레탄을 사용하여 난접착제질용 저독성 프라이머를 제조하고 그 접착평가 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에서 보는 바와 같이 열가소성 폴리우레탄의 종류에 따른 접착평가 결과는, AU-6을 사용하였을 때 가장 우수하게 나타났다. AU-6은 사슬연장제를 1,4 BD와 IPDA를 병용하여 사용한 것으로, 이는 난접착제질용 프라이머에 사용되는 base polymer의 물성이 너무 rigid하거나 flexible한 것보다는 적절한 중간값이 존재한다는 것을 의미한다. 접착증진제의 종류에 따른 영향을 살펴보면 non-polar한 구조를 가지고 있는 A-1100보다 말단에 acryl기가 포함되어 있어 polar한 구조를 가지고 있는 PX-95가 표면 접착성능이 우수하게 나타났다. 또한 열가소성 폴리우레탄과 접착증진제 함량에 따른 접착평가 결과는 열가소성 폴리우레탄과 PX-95를 7 : 3으로 하였을 때 가장 우수한 결과를 보였다. 이는 프라이머의 접착성능에서 base polymer는 응집력 및 접착력을 나타내며, 접착증진제는 젖음성 및 초기고정성에 영향을 미치는 것에 기인한다.

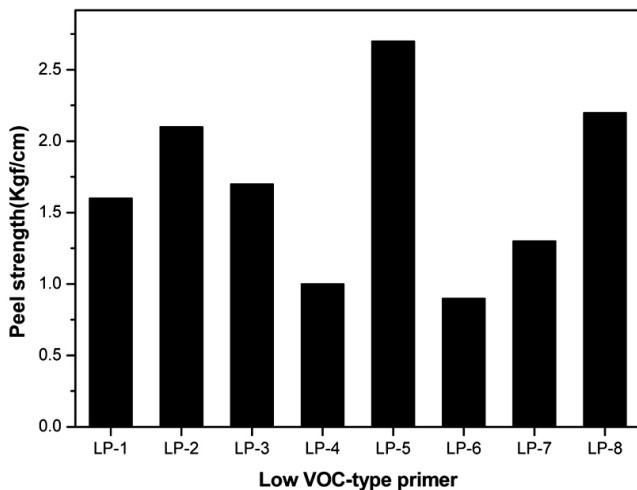


Figure 5. Peel strength of low VOC-type primer.

#### 4. 결 론

열가소성 폴리우레탄을 합성하고 이를 이용하여, 난접착재질용 저독성 프라이머를 제조하여 평가한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 난접착재질용 프라이머를 제조하기 위한 열가소성 폴리우레탄을 합성하고 FT-IR을 사용하여 구조분석한 결과 열가소성 폴리우레탄이 합성되었음을 확인할 수 있었다.

2) 합성된 열가소성 폴리우레탄의 기계적 물성을 평가한 결과 NCO/OH의 비율이 증가함에 따라 인장강도는 증가하고 신율은 감소하였다. 또한 사슬연장제를 1,4 BD와 IPDA를 병용하여 사용하였을 때, 난접착재질용 프라이머의 base polymer로 사용하기에 가장 적합한 것으로 판단되었다.

3) 제조된 난접착재질용 프라이머의 접착평가 결과, polar한 구조를 가지고 있는 접착증진제를 사용하였을 때 접착력이 우수하였으며, 열가소성 폴리우레탄과 PX-95의 비율이 7 : 3일 때 접착력이 가장 높게 나타났다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업원천 기술개발 사업, 지방과학연구단지 육성사업 R&D 역량강화 지원 및 중소기업 기술혁신 개발 사업의 연구비 지원에 의해 일부 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. Z. Wirpsza, *Polyurethanes Chemistry Technology and Applications*, Ellis Horwood, New York (1993).
2. G. Oertel, *Polyurethane Handbook*, Hanser, Cincinnati (1994).
3. J. Y. K. J. Seo, S. Y. Kwon, J. P. Wu, and H. S. Park, *Polymer (Korea)*, **22**, 756 (1998).
4. C. Hepburn, *Polyurethane Handbook*, Elsevier Science Publishing Co., New York (1992).
5. B. Y. Jeong, J. M. Cheon, J. M. Chun, D. M. Mok, and H. M. Lee, *Journal of Adhesion and Interface*, **10**, 4 (2009).
6. K. C. Frirish and S. L. Reegen, *Advances in Urethane Science and Technology* vol. 1-8, Technomic USA (1978).
7. R. Bonart, *Polymer*, **20**, 1389 (1979).
8. M. J. Han, K. B. Choi, S. H. Kim, and S. H. Lee, *Polymer (Korea)*, **7**, 6 (1983).
9. B. Y. Jeong, J. M. Cheon, J. S. Yoo, and J. H. Chun, *Journal of Adhesion and Interface*, **8** (2007).
10. S. K. Kim, K. S. Kim, T. K. Kim, and G. J. Oh, *Elastomer*, **35**, 281 (2000).
11. A. W. McLennaghan and R. A. Petherick, *Eur. Polym. J.*, **24**, 1063 (1988).
12. Y. K. Yang, N. S. Kwak, and T. S. Hwang, *Polymer (Korea)*, **29**, 81 (2005).
13. D. W. Kang, Y. M. Kim, and D. K. Kweon, *Polymer (Korea)*, **22**, 4 (1998).
14. S. H. Shin, B. Y. Jeong, I. D. Chung, N. J. Jo, J. M. Cheon, and J. H. Chun, *Journal of Adhesion and Interface*, **11** (2010).
15. J. M. Cheon, B. Y. Jeong, S. T. Oh, T. K. Kim, and J. H. Chun, *Journal of Adhesion and Interface*, **11** (2010).
16. T. O. Ahn, I. P. Hong, J. H. Kim, and H. M. Jeong, *Polymer (Korea)*, **14**, 6 (1990).