

수분산 폴리우레탄 아크릴 접착제의 합성 및 물성 연구

이승환^{1,2} · 천정미¹ · 정부영¹ · 김한도² · 천제환^{1†}

¹한국신발피혁연구원 고분자표면연구실, ²부산대학교 유기소재시스템공학과
(2015년 12월 5일 접수, 2015년 12월 17일 수정, 2015년 12월 18일 채택)

Synthesis and Properties of Waterborne Polyurethane Acrylate Adhesive

Seung Hwan Lee^{1,2}, Jung Mi Cheon¹, Boo Young Jeong¹, Han-Do Kim², and Jae Hwan Chun^{1†}

¹Korea Institute of Footwear and Leather Technology (KIFLT) Danggamsero-ro 152, Busanjin-gu, Busan, 47154, Korea

²Department of Organic material Science and Engineering, Pusan National University, Busandaehak-ro 63 beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea

(Received December 5, 2015; Revised December 17, 2015; Accepted December 18, 2015)

요약: 본 연구에서는 수분산 폴리우레탄 아크릴레이트의 접착력 및 물성을 향상시키기 위하여 polyester polyol, 4,4-dicyclohexylmethane diisocyanate (H₁₂MDI), dimethylol propionic acid (DMPA), acrylate monomer를 사용하여 수분산 폴리우레탄 아크릴레이트를 합성하였다. 또한 합성된 수분산 폴리우레탄 아크릴레이트의 물성은 FT-IR, 입도분석, UTM, 접착력 등을 평가하였다. 입도 분석에서 아크릴산의 함량이 증가함에 따라 입자의 크기가 증가하였고, 기계적 물성을 평가한 결과, 아크릴산의 함량이 증가함에 따라 인장강도는 증가하였고 신율은 감소하였다. 접착강도는 PU/acryl 비율 중 acryl의 함량이 증가, 아크릴산의 함량이 증가할수록 증가하였다. 아크릴산의 함량이 0.5 wt%일 때 가장 높은 접착강도를 나타내었다.

Abstract: In this study, waterborne polyurethane acrylate were synthesized with polyester polyol, 4,4-dicyclohexylmethane diisocyanate (H₁₂MDI), dimethylol propionic acid (DMPA), acrylate monomer to improve the properties and peel strength. In addition, the properties of the synthesized waterborne polyurethane acrylate was evaluated through FT-IR, particle size analysis, UTM, peel strength. As the acrylic acid content increased, particle size increased. In the results of mechanical properties, when the acrylic acid contents increased, tensile strength was increased but elongation was decreased. All peel strength was improved as the acrylic acid contents of WPUA and acrylate ratio of PU/acrylate increased. Optimum peel strength obtained when acrylic acid was 0.5 wt%.

Keywords: waterborne polyurethane acrylate, acrylic acid, peel strength

1. 서 론

현재 사용되고 있는 접착제의 대부분은 유기 용제형 접착제이며 이는 휘발성 유기물질(volatile organic compound, VOCs)에 의한 환경과 건강에 대한 유해성 때문에 많은 규제를 받고 있다. 유기용제를 사용한 폴리우레탄이 점차 제한을 받자 이에 대한 대안으로 인체와 환경적으로 무해한 물을 사용한 친환경적인 수분산 폴리우레탄(waterborne polyurethane dispersion, PUD)의 연구와 응용에 대한 관심이 증대되고 있다. PUD는 물에 대한 수용성과 분산성을 증대시키기 위하여 폴

리우레탄 골격에 이온기를 도입하는 방법이 주로 사용되고 있다[1,2]. 그러나 이 방법은 기계적인 강도나 탄성력은 우수하지만 이온기들이 친수성적인 특성을 띄게 되어 물이나 알코올과 같은 용제에 대한 저항성 및 강도 등이 떨어지게 되는 문제점이 있다. 이런 물성 저하의 문제를 해결하기 위해 저렴하며 기계적 강도, 내수성, 내후성, 내화학성, 광택성, 안료 혼화성 등이 우수한 아크릴 단량체를 PUD에 도입하는 연구가 활발히 진행되고 있다[3,4]. 또한 서로 다른 특성을 나타내는 여러 종류의 아크릴 단량체들을 적절히 섞어 사용함으로써 다양한 물성을 얻을 수 있다. 하지만 아크릴 단량체들을 PUD에 단순 첨가할 경우 PUD와 아크릴 단량체들 사이의 상분리에 의한 불균일성, 또한

[†]Corresponding author: Jae Hwan Chun (jhchun@kiflt.re.kr)

Table 1. Composition of Waterborne Polyurethane Acrylate Adhesive

No.	Composition (molar ratio)					WPU (wt%)	Acrylic monomer (wt%)				
	H ₁₂ MDI	PTAD	DMPA	HEMA	TEA			total	MA	MMA	AN
WPUA1								9.9	9.9	9.9	0.3
WPUA2								9.8	9.8	9.8	0.6
WPUA3	0.070	0.028	0.019	0.047	0.019	70	30	9.7	9.7	9.7	0.9
WPUA4								9.6	9.6	9.6	1.2
WPUA5								9.5	9.5	9.5	1.5
WPUA70						70	30	9.5	9.5	9.5	1.5
WPUA80						80	20	6.7	6.7	6.7	1.0
WPUA90	0.070	0.028	0.019	0.047	0.019	90	10	3.2	3.2	3.2	0.5
WPUA100						100	0	0	0	0	0

분자량이 큰 중합체 수준의 혼합은 투과도의 감소와 응집력의 감소로 인해서 과도한 내부 응력과 불완전한 응집체가 존재함에 따라 물성 저하를 초래하는 것으로 알려져 있다[5-11]. 따라서 본 연구에서는 PUD와 아크릴 단량체들 간의 혼합이 이루어진 수분산 폴리우레탄 아크릴 에멀전을 합성하였다. 즉 prepolymer의 수분산 및 사슬 연장 과정을 거쳐 PUD를 먼저 합성한 후 이것을 시드로 하여 여기에 아크릴단량체인 methyl methacrylate (MMA)와 methacrylate (MA), acrylonitrile (AN), acryl acid (AA)를 혼합한 아크릴 에멀전을 첨가 중합 하여 최종의 수분산 폴리우레탄 아크릴 에멀전 (WPUA)을 합성하였다. 합성한 폴리우레탄 아크릴레이트 접착제의 구조 분석, 입자의 입경, 기계적 물성 및 접착력 등을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서는 polyester polyol인 DT-2040 (Mw = 2000 g/mol, 대원폴리머(주)사)을 80°C 이상의 진공오븐에서 수분기를 0.01% 미만으로 정제하여 사용하였으며, 이소시아네이트로는 지방족 이소시아네이트인 4,4-dicyclohexylmethane diisocyanate (H₁₂MDI, Aldrich chemical), 사슬연장제로 2-hydroxy ethylmethacrylate (2-HEMA Aldrich Chemical)를 정제 없이 사용하였다. 아크릴 단량체로는 methyl methacrylate (MMA, SAMCHUN CHEMICAL), methyl acrylate (MA, SAMCHUN CHEMICAL), acrylonitrile (AN, SAMCHUN CHEMICAL), acrylic acid (AA, SAMCHUN CHEMICAL), 친수성기를 도입하기 위하여 dimethylol propionic acid (DMPA, Aldrich Chemical), 중화제는 triethylamine (TEA, SAMCHUN CHEMICAL)과 ammonium hydroxide (NH₄OH, DC Chemical

Co,Ltd), 유화제로는 sodium dodecyl sulfate (SLS, JUNSEI), polyoxyethylene nonylphenyl ether (NP1018, 동남합성), buffer solution으로 sodium bicarbonate (Na-HCO₃, SAMCHUN CHEMICAL), 개시제로 ammonium persulfate (APS, SAMCHUN CHEMICAL), 촉매는 dibutyltin dilaurate (DBTDL, Aldrich Chemical)를 정제 없이 사용하였다.

2.2. 수분산 우레탄 아크릴레이트의 합성

교반기, 환류 냉각기, 질소 주입구가 장착된 500 mL 4구 반응기에 폴리올과 DMPA를 칭량하여 투입 후 80°C에서 vacuum pump를 이용하여 수분을 제거하며 1 h 동안 균일하게 혼합하였다. 그 후 이소시아네이트를 1 h 동안 균일하게 적가한 후 촉매인 DBTDL을 투입 후 약 4 h 동안 반응시켰다. 반응물의 NCO 함량을 dibutylamine back-titration (DBA)법을 통해 확인하였으며, 이론적 NCO 함량에 도달하였을 때 다음 반응을 진행하였다. 온도를 50°C로 낮춘 뒤 사슬연장 과정으로 미반응 NCO기를 모두 반응시키기 위하여 2-HEMA를 넣고 15 h 이상 반응을 진행하였다. 그 다음 아크릴 단량체들을 30 min간 적가시킨 후 그리고 TEA를 넣고 중화하였다. 그 후 증류수를 투입하여 600 rpm에서 30 min간 교반하여 수분산을 진행하였다. 그리고 다른 반응기 내에 아크릴산과 유화제(아크릴산 함량의 3 wt%), 완충액(아크릴 함량의 1 wt%)을 넣고 30 min간 600 rpm 이상으로 교반하여 프리 에멀전을 합성하였다. 수분산 된 폴리우레탄에 프리에멀전을 1 h 동안 천천히 적가시키고 그 후 온도를 60°C까지 올린 뒤 남은 중화제를 넣고 개시제를 일정량의 증류수에 녹여 3 h 동안 개시반응을 진행한 뒤 반응을 종료하였다. 이때 고형분의 함량은 40 wt%로 하였다.

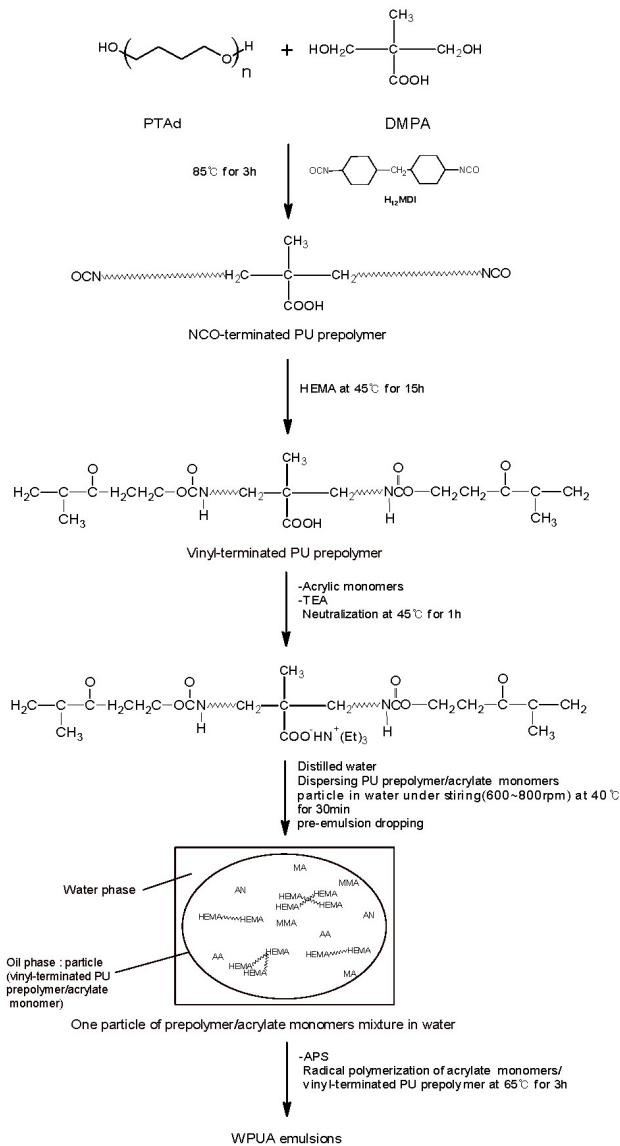


Figure 1. Synthesis of waterborne polyurethane acrylate emulsion.

2.3. 측정 및 분석

2.3.1. FT-IR 분석

WPUA의 합성여부를 확인하기 위해 Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR series 430 Jasco)을 사용하여 파장범위 $4000\sim 400\text{ cm}^{-1}$, 주사회수 32, 해상도는 4 cm^{-1} 로 스펙트럼을 분석하였다.

2.3.2. 입도 분석

입자의 입경분포를 측정하기 위한 입자크기 분석기로 동력학, 광산란법을 이용한 LS 13 320 laser diffraction particle size analyzer (Beckman-Coulter, USA)를 사용하였다.

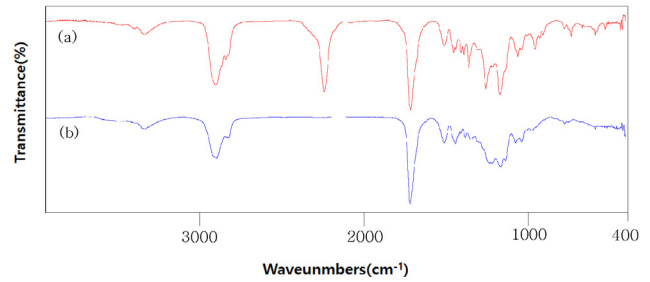


Figure 2. FT-IR spectra of waterborne polyurethane acrylate; (a) Polyol+DMPA+H₁₂MDI, (b) Waterborne polyurethane acrylate emulsion.

2.3.3. 기계적 물성

합성된 수분산 폴리우레탄 아크릴레이트 에멀전의 기계적 특성을 평가하기 위해 인장강도 시편은 ASTM D638에 따라 제작하였으며, Universal Testing Machine (UTM, DTU-90HMA, DaeKyung Tech)을 사용하여 인장강도 및 신율을 측정하였다. Cross-head speed는 500 mm/min 의 조건으로 하여 상온에서 5회 측정하여 평균값을 얻었다. 시편은 정사각형의 테프론 몰드에 $0.5 \pm 0.1\text{ mm}$ 두께로 에멀전을 도포 후 2일간 상온 건조하여 생성된 필름을 사용하였다.

2.3.4. 접착력

접착력을 측정하기 위해 Universal Testing Machine (UTM, LT2100C)를 사용하였고, 이때 시편은 EVA foam지와 synthetic leather을 $2\text{ cm} \times 10\text{ cm}$ 로 절단한 다음 세척하고 프라이머 처리 후, 합성된 WPUA에 경화제를 5 wt% 첨가하여 일정량으로 도포한 다음 접착 평가를 하였다. 초기접착력은 시편을 접착하고 상온에서 30 min간 방치 후, 상태접착력은 24 h, 내수성 평가는 상온에서 24 h 방치 후, 물에 48 h 침지시킨 후 접착평가를 하였다.

3. 결과 및 고찰

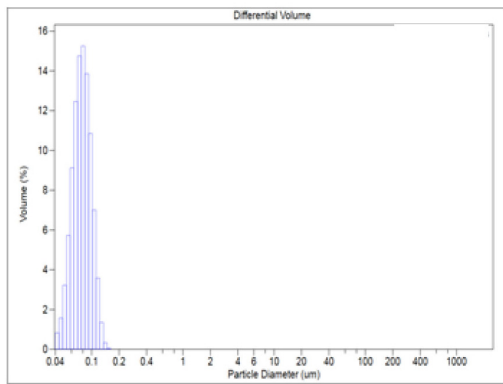
3.1. 수분산 폴리우레탄 아크릴레이트의 분석

3.1.1 FT-IR 분석

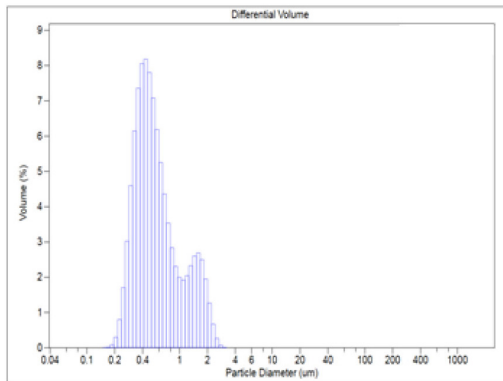
합성된 수분산 폴리우레탄 아크릴레이트의 FT-IR spectra를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2(a)에서 보는 바와 같이 polyol, DMPA 및 diisocyanate의 반응을 나타낸 것으로 1730 cm^{-1} 부근에서 -COO peak, 2900 cm^{-1} 부근에서 C-H peak가 관찰되고 또한 2270 cm^{-1} 부근에서 -NCO peak가 관찰됨으로써 폴리에스터형 polyol과 diisocyanate가 포함되었음을 알 수 있었다. 또한 Figure 2(b)에서 우레탄결합의 C=O와 N-H의 특성피크가 1700 cm^{-1} 와 3370 cm^{-1} 에서 관찰할 수 있었고 2270 cm^{-1} 에서

Table 2. Particle Size Distribution of Waterborne Polyurethane Acrylate Emulsion

No.	Particle size (μm)
WPUA1	0.150
WPUA2	0.165
WPUA3	0.167
WPUA4	0.220
WPUA5 (=WPUA70)	0.430
WPUA80	0.155
WPUA90	0.090
WPUA100	0.080



(a)



(b)

Figure 3. Particle size distribution of waterborne polyurethane acrylate emulsion; (a) WPUA100, (b) WPUA70.

시간이 지남에 따라 -NCO기가 사라짐을 확인할 수 있었고, 이는 diisocyanate의 잔량이 남지 않고 모두 합성되어 수분산 폴리우레탄이 형성됨을 알 수 있었다. 또한 1220, 1170 cm⁻¹ 부근에서 아크릴레이트의 C-O 신축진동 등으로 구조 확인이 가능하였다[5,12].

Table 3. Mechanical Properties of Waterborne Polyurethane Acrylate Emulsion

No.	Tensile strength (kgf/cm ²)	Elongation (%)
WPUA1	142.91	386.62
WPUA2	168.33	371.55
WPUA3	175.82	353.28
WPUA4	180.45	317.03
WPUA5 (=WPUA70)	188.87	295.23
WPUA80	165.23	285.20

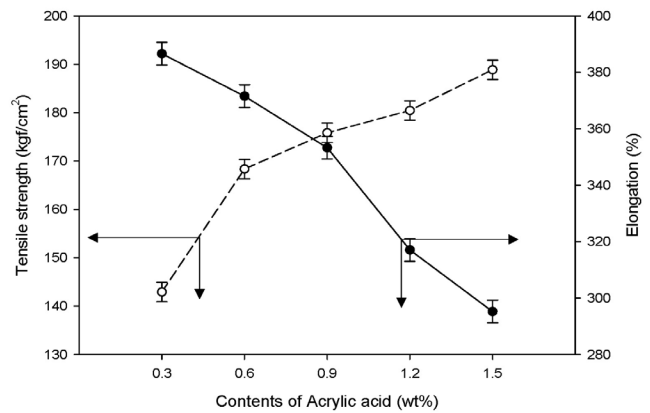


Figure 4. Mechanical properties of waterborne polyurethane acrylate emulsion.

3.1.2. 입도크기 분석

수분산 폴리우레탄을 시드로 하여 아크릴레이트 단량체를 중합하여 합성한 폴리우레탄 아크릴레이트 에멀전의 입자크기의 분포를 나타내었다. Table 2 및 Figure 3는 각각 폴리우레탄 단독 에멀전인 WPUA100와 아크릴 단량체가 중합된 WPUA70 입자크기 분포를 나타내었다. 보는 바와 같이 Figure 3(a)는 0.080 μm, Figure 3(b)는 0.430 μm로 측정되었다. 이것은 일반적으로 수분산 폴리우레탄의 입자 분포보다 아크릴단량체가 중합된 수분산 폴리우레탄 아크릴레이트 에멀전의 입자의 크기가 성장한 것을 알 수 있다. Table 2에서 확인할 수 있듯이 아크릴 단량체 양이 증가할수록 particle size가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Table 2에서 같은 양의 아크릴 단량체에서 아크릴산의 함량이 증가할수록 particle size가 점차 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 아크릴산에 의한 PU와 아크릴 단량체들 간의 상용성이 증가함을 의미한다. 이들 두 상간의 상용성은 아크릴산의 카르복실기와 PU의 우레탄기간의 수소결합에 기인함으로 추정된다[11,12].

Table 4. Peel Strength of Waterborne Polyurethane Acrylate Emulsion

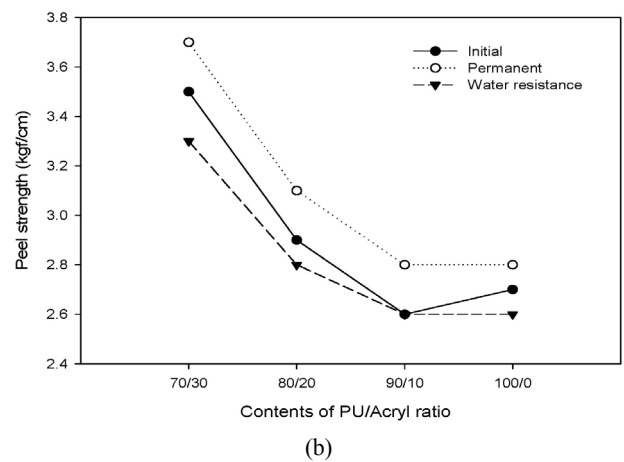
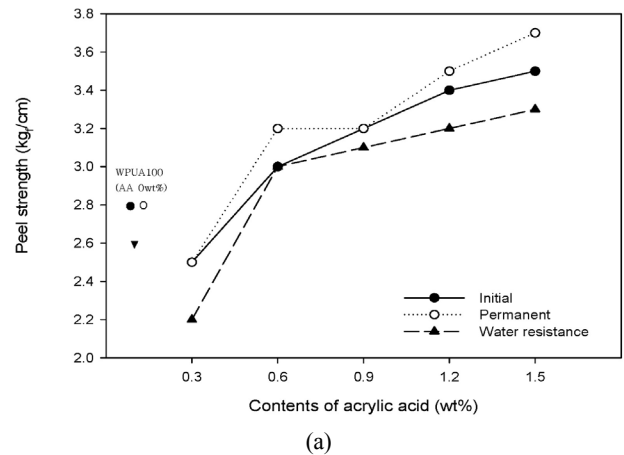
No.	Peel strength (kgf/cm)		
	Initial	Permanent	Water resistance
WPUA1	2.5	2.5	2.2
WPUA2	3.0	3.2	3.0
WPUA3	3.2	3.2	3.1
WPUA4	3.4	3.5	3.2
WPUA5 (=WPUA70)	3.5	3.7	3.3
WPUA80	2.9	3.1	2.8
WPUA90	2.6	2.8	2.6
WPUA100	2.8	2.8	2.6

3.1.3. 기계적 물성

Figure 4 및 Table 3에 아크릴산의 함량에 따른 기계적 물성을 나타낸 결과이다. Figure 4에서 보는 바와 같이 아크릴산의 함량이 증가함에 따라 인장강도는 증가하고 신율은 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 아크릴산이 PU와 아크릴 단량체들 간의 상용성을 증가시켜 hard segment 영역이 증가함으로써 영역 내에 수소와 카르보닐기의 산소와의 수소결합으로 인해 물리적 강도가 증가하고 분자의 유동성에 영향을 끼쳐 신율을 감소하는 것으로 추정된다[11,12]. 하지만 아크릴산이 0.5 wt% 이상일 경우에는 PU와 아크릴 간의 불완전한 응집력과 유화가 되지 않아 상분리가 일어나 합성하는데 어려움을 겪었다. 또한 WPUA90과 WPUA100는 필름 건조 과정에서 깨지는 현상이 발생하여 기계적 물성을 측정할 수가 없었다.

3.1.4. 접착력

합성된 WPUA의 접착평가를 진행하였으며, 초기, 상태 및 내수성 평가결과를 Table 4 및 Figure 5에 나타내었다. Figure 5(a)는 아크릴산의 함량이 증가함에 따라 모든 초기, 상태 및 내수성 접착력이 증가하는 것을 확인하였다. 그중에서도 아크릴산의 함량이 5 wt% 일 때 가장 높은 접착력이 나타났다. Figure 5(b)는 PU와 acryl 간의 함량의 변화에 따라 합성하여 접착력을 나타낸 그래프인데 PU와 acryl의 함량이 70/30일 경우 가장 높은 값을 나타내었다. 그리고 acryl의 함량이 감소할수록 접착력이 감소하는 결과를 나타내었다. 이는 아크릴 단량체들이 폴리우레탄 사슬 내에 첨가됨에 따라 접착력이 증가하는데, 일반적인 접착력은 hard segment의 함량이 증가함에 따라서 응집력을 향상시키기 때문으로 판단된다[11,12].

**Figure 5.** Peel strength of waterborne polyurethane acrylate; (a) contents of acrylic acid, (b) contents of PU/acryl ratio.

4. 결 론

본 연구에서는 PU와 아크릴단량체들의 몰 비를 달리하여 수분산 폴리우레탄 아크릴레이트를 합성하였고, 또한 아크릴 단량체 내에 아크릴산의 함량을 달리하여 합성하여 접착특성 및 물성을 확인하였다. 합성된 수분산 폴리우레탄 아크릴레이트의 구조를 FT-IR을 통하여 확인하였고 입도분석을 통해 아크릴산의 함량이 증가할수록 입자의 크기가 증가하였고, PU와 아크릴 혼합물 중 아크릴의 비가 증가할수록 입자의 크기가 증가하는 것을 확인하였다. 그리고 기계적 물성을 측정된 결과, 아크릴산의 함량이 증가할수록 인장강도가 증가하고, 신율은 감소하였다. 접착력은 아크릴산의 함량이 증가할수록 증가하였고, 0.5 wt%일 때 가장 높은 값을 나타내었다. 또한 PU 아크릴 중 아크릴 단량체의 비율이 줄어들수록 접착력은 감소하였다.

감 사

본 논문은 산업통산자원부의 산업융합원천기술개발사업(과제번호 : 10047652)의 지원으로 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. Mohanty and N. Krishnamurti, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1993 (1996).
2. F. M. B. Coutinho, M. C. Delpech, and L. S. Alves, *J. Appl. Polym. Sci.*, **80**, 566 (2001).
3. D. Kukanja, J. Golob, A. Zupancic-Valant, and M. Krajnc, *J. Appl. Polym. Sci.*, **78**, 67 (2000).
4. M. Hirose, J. Zhou, and N. Katsutoshi, *Prog. Org. Coat.*, **38**, 27 (2000).
5. B. K. Kim, C. H. Do, D. S. Lee, and H. M. Jung, *Polyurethane science & technology*, The Korea Polyurethane Society, Ulsan (2006).
6. J. M. Kim, "macromolecular chemistry", **1**, 1, Dongmyungsa, Gyeonggi-do (1996).
7. G. Oertel, *Polyurethane Handbook*, **2**, 1, Hanser Publisher, New York (1993).
8. S. H. Choi, *Polymer Science and Technology*, **10**, 621 (1999).
9. S. K. Kang, I. S. Cho, and S. B. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **19**, 4, 427 (2008).
10. T. O. Ahn, *Macromolecular chemistry*, T. O. Ahn, **1**, 1, munundang, Seoul (1994).
11. J. H. Kim, *Rubber Technology*, **4**, 2 (2003).
12. S. H. Han and D. W. Park, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **17**, 2 (2006).