

## 다양한 조성의 혼용 폴리올에 기초한 접착력 및 굴곡성이 향상된 자외선 경화형 폴리우레탄 접착제의 합성

이원영<sup>1,2</sup> · 박수용<sup>1</sup> · 김구니<sup>2</sup> · 정일두<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>부산대학교 고분자공학과

<sup>2</sup>한국신발피혁연구원

(2022년 11월 21일 접수, 2022년 12월 09일 수정, 2022년 12월 11일 채택)

## Synthesis of UV Curable Polyurethane Adhesives Based on Various Compositions of Mixed Polyol with Improved Adhesion and Flexural Properties

Won-Young Lee<sup>1,2</sup>, Soo-Yong Park<sup>1</sup>, Guni Kim<sup>2</sup>, Ildoo Chung<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>Department of Polymer Science and Engineering, Pusan National University, 2,  
Busandaehak-ro 63Beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea

<sup>2</sup>Korea Institute of Footwear & Leather Technology, 152 Danggamseo-ro, Busanjin-gu, Busan 47154, Korea

(Received November 21, 2022, Revised December 09, 2022; Accepted December 11, 2022)

**요약:** 본 연구에서는 신발 및 의류용 접착제로 접착력과 굴곡성이 우수한 폴리우레탄 아크릴레이트 수지를 합성하기 위하여 폴리에스테르 폴리올인 poly(tetramethylene adipate glycol) (PTAd)와 폴리에테르 폴리올인 poly(tetramethylene ether glycol) (PTMG)를 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate (MDI), isophorone diisocyanate (IPDI), 1,4-butandiol (1,4-BD), 2-hydroxyethyl methacrylate (2-HEMA), dibutyl amine (DBA)와 함께 사용하여 폴리우레탄 아크릴레이트를 합성하였으며, 폴리올을 병용한 폴리우레탄 아크릴레이트의 열적·기계적 특성, 접착력 및 굴곡성을 검토하였다. 합성된 폴리우레탄 아크릴레이트의 유리전이온도는 -70~-40 °C 범위로 확인되었으며, PTAd 함량이 증가함에 따라 유리전이온도, 분해온도, 인장강도, 접착력 및 내열성이 증가하였고 반대로 신장률, 내수성 및 굴곡성은 감소되었다. 합성된 폴리우레탄 아크릴레이트는 PTAd와 PTMG 비율이 5:5일 때 높은 접착력과 굴곡성을 나타내었다.

**Abstract:** In this study, the polyurethane acrylates (PUA) resin with good adhesive and flexibility for adhesive for shoes and clothing were synthesized using that poly(tetramethylene adipate glycol) (PTAd), poly(tetramethylene ether glycol) (PTMG) as polyester polyol and polyether polyol respectively, including 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate (MDI), isophorone diisocyanate (IPDI), 1,4-butandiol (1,4-BD), 2-hydroxyethyl methacrylate (2-HEMA) and dibutyl amine (DBA). The effect of polyol blend in the polyurethane acrylate on thermal and mechanical properties, adhesion strength and flexural strength were studied. The glass transition temperature ( $T_g$ ) of PUA was confirmed in range of -70~-40 °C. In addition, the glass transition temperature ( $T_g$ ), decomposition temperature ( $T_d$ ), tensile strength adhesion strength and heat resistance were increased as increasing of PTAd amount while the elongation, water resistance and flexural properties were decreased. The synthesized polyurethane acrylate with 5:5 ratio of PTAd and PTMG indicated the highest adhesion strength and flexural properties.

**Keywords:** Self-healing, Waterborne, Polyurethane, Polycarbonate, Polyether

† Corresponding author: Ildoo Chung (idchung@pusan.ac.kr)

## 1. 서론

폴리우레탄 접착제(Polyurethane adhesive)는 1937년 Otto Bayer를 포함한 공동 연구자들에 의해 우레탄 결합이 일정량 이상 함유하고 있는 고분자 화합물로 하이드록실기(-OH)를 가지고 있는 폴리올과 디이소시아네이트 반응으로 만들어져 다양한 용도로 사용되어왔으며, 1940년대 반응형 접착제 개발을 시작으로 유리, 나무, 가죽, 플라스틱, 섬유, 금속 및 고무 복합체 등의 접착이 다양하게 적용되어 왔다[1,2]. 폴리우레탄 접착제는 일액형 습기 경화형 접착제, 이액형 용제형 접착제 및 핫멜트 접착제 등이 존재하고 있으며 최근에는 환경친화적인 UV경화형 폴리우레탄 접착제, 수분산 폴리우레탄 접착제, hot-melt 접착제의 개발이 이루어지고 있다.

폴리우레탄 합성 시 폴리올의 분자량 및 화학적 구조에 따라 결과물의 물성이 달라진다. 본 연구에서는 폴리에테르 폴리올(polyether polyol)과 폴리에스테르 폴리올을 사용하였다. 폴리에테르 폴리올은 분자 내에 에테르기(-O-)를 가지는 폴리올이며 두개 이상의 활성수소를 갖는 화합물을 개시제로 하여 유기산화물을 부가중합하여 얻을 수 있다. 폴리에테르계 폴리올에서는 비결정 구조를 갖는 polypropylene glycol (PPG)와 결정성을 나타내는 polytetramethylene glycol (PTMG)가 가장 많이 사용되고 있다. PTMG를 원료로 한 폴리우레탄은 신축성, 내마모성, 내가수분해성, 저온특성, 내약품성, 가공성이 우수하며 TPU, 인조피혁, spandex fiber 등에 사용되고 있다. 폴리에테르계 폴리올(polyether type polyol)의 가장 큰 장점으로서는 분자 사슬 내에 에테르기(-O-)를 함유하여 유연성, 물에 대한 저항성이 우수하지만 내열성이 약해지는 단점이 있다. 폴리에스테르 폴리올은 대부분 결정성을 가지고 있으며 분자 내에 에스테르기(-COO-)는 강한 결정성으로 인해 최종 생산되는 접착제가 강한 응집력을 나타내며 폴리에테르계 폴리올에 비해 기계적 성질과 내열성이 우수하다는 장점이 있지만 내가수분해성이 좋지 않다는 단점이 있다[3-6].

현재 유기용제에 고분자 성분을 용해한 용액상 접착제가 가장 많이 사용되고 있지만 최근에는 전 세계적으로 지구 환경오염의 개선을 위해 국제적인 노력이 시작되며 휘발성 유기화합물(Volatile Organic Compounds, VOCs)의 사용량을 줄이고, 용매를 사용하지 않는 친환경적인 자외선 경화형 폴리우레탄 아크릴레이트(UV-curable polyurethane acrylate, PUA) 접착제의 수요가 증가하고 있다[7]. 폴리우레탄 아크릴레이트의 기술적 성장 배경에는 무용제형으로 VOCs를 만들지 않는 환경친화적 시스템이며, UV 경화로 인한 에너지 소비가 적고, 스페이스 절감으로 종합 비용이 싸서 경제적인데다,

마무리 가공성이 종래의 경화 시스템에 비하여 뛰어나다는 이점이 있기 때문이다[8,9]. 폴리우레탄 아크릴레이트의 특징으로, 열가소성과 내마모성, 강직성, 광학적 성질, 내후성이 우수하며 다양한 물성을 지닌 생성물을 만들 수 있다. 또한 -NHCO 작용기의 효과로 경화성이 우수하고 강한 도막이 형성되며, 우수한 pigment wetting성, chemical resistance을 나타낸다 [10,11]. 하지만 다른 계열의 수지에 비해 우레탄 자체 결합이 열이나 빛에 의해 분해되기도 하는 단점이 있고, 사용조건에 대한 제약 온도와 습도에 영향을 받는다.

본 연구에서는 신발 및 의류용 접착제로서 접착력과 굴곡성이 뛰어난 접착제를 만들기 위하여 ether기의 유연한 특성을 가지는 polyether polyol (polytetramethylene ether glycol)과 ester기의 강한 분자응집 특성을 가지는 polyester polyol (polytetramethylene adipate glycol)을 병용하여 자외선 경화형 폴리우레탄 아크릴레이트(UV-curable polyurethane acrylate, PUA) 수지를 합성하였으며 합성된 PUA 수지의 구조분석, 열적특성, 기계적 물성, 접착력, 유연성 등의 특성을 알아보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료

본 연구에서는 polyether polyol type인 poly (tetramethylene ether)glycol (PTMG, Mw=2,000, Aldrich Chemical.)와 polyester polyol type인 poly(tetramethylene adipate) glycol (PTAd, Mw=2,000, Daewon Polymer.)을 진공오븐에서 0.1 mmHg 하에서 80°C로 8시간 탈포하여 사용하였다. Isocyanate로는 aromatic isocyanate인 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate (4,4'-MDI, Bayer Material Science)와 aliphatic isocyanate인 isophorone diisocyanate (IPDI, Aldrich)를 사용하였으며, 사슬연장제로는 1,4-butanediol (1,4-BD, Aldrich Chemical)을 사용하였다. 우레탄기에 아크릴기의 도입을 위하여 2-hydroxyethyl methacrylate (2-HEMA, SAMCHUN)을 사용하였고, 점도 조절용으로 반응성 희석제인 butyl acrylate (BA, SAMCHUN)와 아크릴 자체 중합을 막기 위해 중합금지제인 hydroquinone (HQ, Junsei Chemical)을 사용하였다. 또한 반응 종결물질로는 dibutyl amine, (DBA, Junsei Chemical)를 사용하였고, 촉매로는 dibutyl-tindilaurate (DBTDL, Aldrich Chemical)을 사용하였다. 그리고 광개시제로 bis(2, 4, 6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide (IRGACURE819)을, 소포제로 BYK-1790를, 우레탄 경화제로는 HDI-isocyanurate type인 Desmodur N3300을 사용하였다.

**2.2. 실험 방법**

PTAd와 PTMG를 단독 또는 병용으로 혼합하여 PUA (Polyurethane acrylate)를 합성하였으며, 배합비를 Table 1에 나타내었다. 교반기, 환류 냉각기, 질소 주입구가 설치된 1000 ml 4구 반응기에 0.1 mmHg 하에서 80°C로 8시간 탈포된 폴리올인 PTAd, PTMG와 디이소시아네이트인 MDI, IPDI을 투입한 후, 80°C에서 30분간 균일하게 혼합하였다. 그 후 질소기류 하에서 촉매인 DBTDL을 MEK에 10% 희석하여 투입한 후 3시간동안 반응시켰다. 반응물의 NCO content는 dibutylamine back titration (DBA)법을 통해 확인하였으며, 이론적 NCO 함량에 도달할 때까지 합성 반응을 진행하여 prepolymer를 합성하였다. 제조된 prepolymer에 dropping funnel을 사용하여 사슬연장제인 1,4-BD dropping하여 사슬연장반응을 진행하였다. 이때 점도 조절을 위하여 hydroquinone이 소량 첨가된 BA을 일정량 투입하였고, DBA법을 통해 이론적 NCO 함량에 도달할 때까지 반응을 진행하였다. 제조된 polyurethane에 아크릴기 도입을 위해 hydroquinone이 소량 첨가된 HEMA를 추가하여 5시간동안 반응을 시켜준 뒤 종결 물질인 DBA를 투입하고 IR을 통해 NCO peak가 사라짐을 확인하고 반응을 종결하였다. 이때 고형분의 함량은 60%이다.

**2.3. 분석**

합성된 PUA의 물성 및 구조 분석은 고형분 및 점도 측정, FT-IR 분광기, thermogravimetric analysis (TGA), differential scanning calorimetry (DSC)를 통해 확인되었다. 그리고 PUA의 기계적 특성은 UTM을 통해 확인되었다.

폴리우레탄 아크릴레이트의 각 반응 단계별 생성물의 합성 유무를 확인하기 위해 Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR Series 6200, Jasco)를 사용하였다. KBR pellet법을 이용하여 이때 파장범위 4000~400 cm<sup>-1</sup>에서 주사회수를 16, 해상도는 4 cm<sup>-1</sup>로 하여 스펙트럼을 분석하였다. TGA 분석을 위해 TA Instruments (USA)사의 Q-5000을 이용하였다. 시료 10 mg을 알루미늄 팬에 넣고 상온에서부터 800°C까지 10°C/min로 질소 분위기 하에서 승온하며 분해온도(T<sub>d</sub>)를 측정하였

다. 또한 열적 특성을 확인하기 위해 시차주사 열량계 (Differential scanning calorimeter, Dupont instrument Mode-910)를 이용하였다. 시료 10 mg을 알루미늄 팬에 넣고 -100°C에서 200°C까지 1st run을 측정하고 급냉 후, -100°C에서 200°C까지 2nd를 측정하였다. 승온 속도는 10°C/min로 하여 측정하였으며, T<sub>g</sub>값은 half-height 법으로 측정하였다.

기계적 특성 분석을 위해 인장강도 시편은 ASTM D638에 따라 제작하였으며, Universal Testing Machine (UTM, Series 3345Q3776)을 사용하여 인장강도, 신장률과 100% modulus를 측정하였다. Cross-head speed는 200 mm/min의 조건으로 하여 상온에서 측정하였으며 3회 측정하여 평균값을 얻었다. 경도 측정은 Asker type A를 이용하여 측정하였다. 시편은 중합이 끝난 수지에 각종 첨가제(개시제, 소포제, 경화제)를 혼합하여 mechanical stirrer로 200 rpm으로 5분간 교반 후 Teflon mold에 일정 두께로 캐스팅한 뒤 자외선 조사기기 (Fusion systems corporation, series DRS/120)를 이용하여 자외선 경화되었다. 경화된 시편은 80°C 오븐에서 6시간 aging되었다.

합성된 폴리우레탄의 접착강도와 내수접착력을 측정하기 위해 KS M 3725(접착제의 박리강도 시험방법)에 준하여 평가하였다. 접착시편은 2 × 10 cm로 절단한 인조피혁 시편을 사용하였다. 인조피혁간의 접착평가는 인조피혁에 PUA를 각각 50 µm applicator로 코팅 하고 자외선 경화장치를 이용하여 자외선 경화 후 110°C 라미네이팅기에 압착하여 제조하였다. 총 5개의 샘플을 24시간이 지난 뒤 3회씩 측정하여 평균값을 얻었으며, universal testing machine (UTM, Series 3345Q3776)을 사용하여 상태접착력을 측정하였으며 cross-head speed는 200 mm/min으로하여 상온에서 측정하였다. 내수 접착강도의 경우 접착 후 24시간이 지나고 물에 침지하여 1일, 5일 동안 방치해 놓은 총 5개의 샘플을 각각 3회씩 측정하여 평균값을 얻어 평가하였다.

내열접착력 분석을 위해 2 × 10 cm로 절단한 인조피혁 시편을 사용하였다. 인조피혁간의 내열 접착평가는 인조피혁에 PUA를 각각 50 µm applicator로 코팅하고 자외선 경화장치를 이용하여 자외선 경화 후 110°C 라

**Table 1.** Recipes for the synthesis of PUA.

Sample code	PTAd (g)	PTMG (g)	MDI (g)	IPDI (g)	1,4-BD (g)	HEMA (g)	DBA (g)	PTAd:PTMG mol ratio
PUA-1	140	0	7	16	0.9	2.6	2.6	10:0
PUA-2	98	0.42	7	16	0.9	2.6	2.6	7:3
PUA-3	70	70	7	16	0.9	2.6	2.6	5:5
PUA-4	42	98	7	16	0.9	2.6	2.6	3:7
PUA-5	0	140	7	16	0.9	2.6	2.6	0:10

미네이팅기에 압착하여 제조하였다. 접착 후 24시간이 지나고 총 5개의 샘플을 각각 3회씩 측정하여 평균값을 얻었으며 70°C 오븐에서 8 cm 접착 샘플에 450 g 추를 달아 떨어지는 시간을 측정함으로써 평가하였다.

합성된 폴리우레탄의 굴곡성을 측정하기 위해 굴곡 시편은 ASTM D638에 따라 제작하였으며 굴곡성 테스트기는 GOTECH(대만)사의 GT-7071A를 사용하였다. 총 5개의 샘플을 8만회 측정하여 시편의 crack 정도를 확인하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. PUA의 구조 분석

합성된 polyurethane acrylate (PUA)의 특성 구조를 FT-IR을 통해 확인하였으며, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. FT-IR 분석결과, PUA은 2270  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 이소

시아네이트 피크가 나타나지 않는 것으로 보아 이소시아네이트가 모두 반응된 것을 알 수 있다. 또한 우레탄 특성 피크인 3400  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 -NH 피크 2800~2900  $\text{cm}^{-1}$ 에서 C-H에 의한 신축진동 피크가 나타나고, 1700~1730  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 C=O의 특성피크, 1600  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 C=C 피크를 보아 polyurethane acrylate (PUA)가 합성됨을 확인할 수 있었다. 또한 curing 전과 curing 후의 FT-IR 결과는 1620~1680  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 나타나는 C=C 피크의 차이를 보여준다.

#### 3.2. PUA의 열적 특성

PUA의 열적 특성 결과를 Table 2, Fig. 2에 나타내었다. DSC 측정 결과로는 PTAd와 PTMG을 단독으로 사용한 폴리우레탄 아크릴레이트의  $T_g$ 는 각각 -41°C, -72°C로 나타났으며 PTMG 함량이 증가할수록 유리전이온도가 점차 낮아지는 결과를 보였다. 이는 두개의 폴리올 중 PTAd 폴리올이 PTMG보다 강한 결정성을

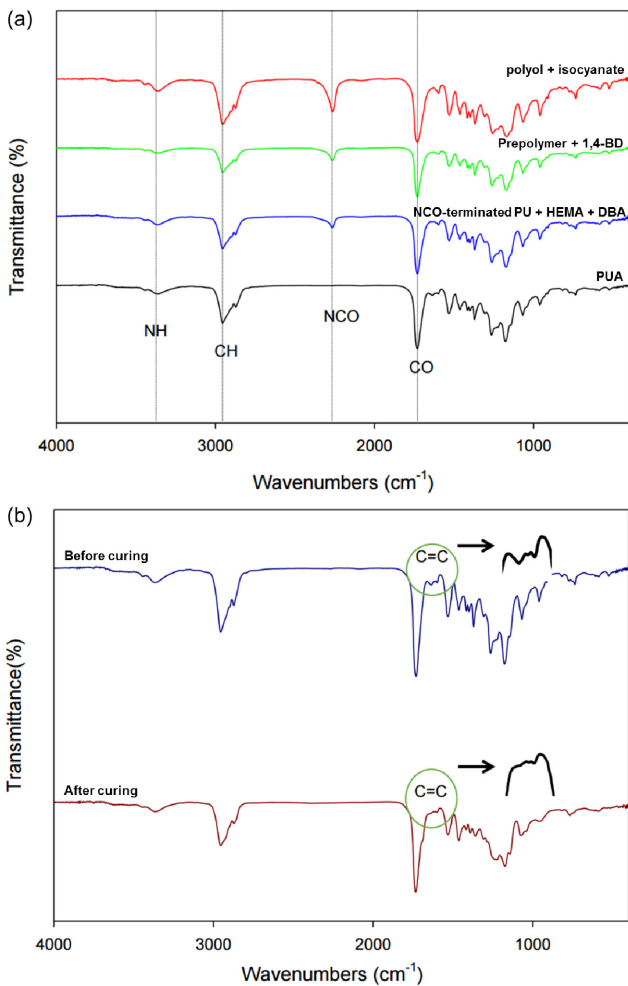


Figure 1. FT-IR spectroscopies of (a) each synthesis step including PUA and (b) before and after curing of PUA.

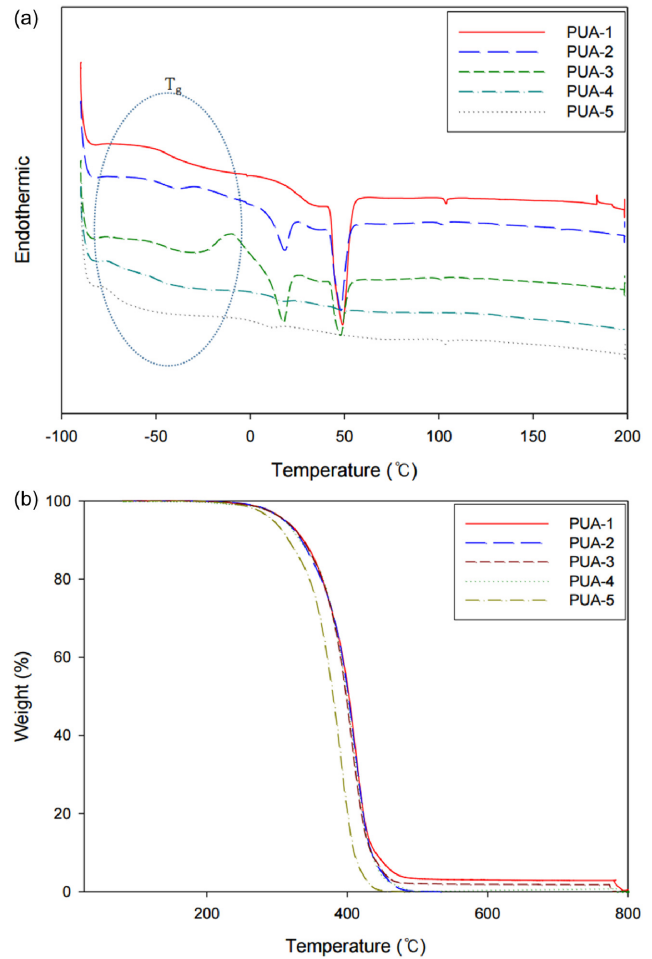


Figure 2. (a) TGA and (b) DSC curves of PUAs.

**Table 2.** Thermal properties of PUAs.

Sample code	T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH (J/g)	T <sub>d</sub> (°C)
PUA-1	-41	49	16	413
PUA-2	-45	18, 48	4, 9	410
PUA-3	-47	17, 48	7, 5	407
PUA-4	-49	-	-	406
PUA-5	-72	-	-	385

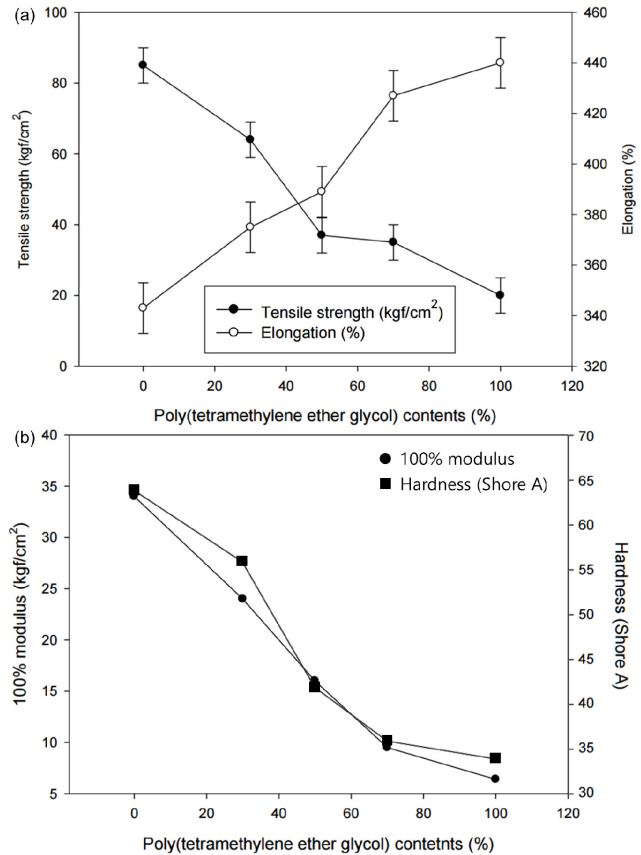
나타내며, 분자사슬간 강한 힘에 기인된 것으로 판단된다. 또한, 비교적 낮은 극성을 가지는 PTMG의 에테르기가 증가되면서 soft segment의 극성 감소로 인해 hard segment와의 상 분리도가 증가되어 유리전이온도가 감소되었다고 판단된다. 또한 합성된 PUA의 열 중량 변화를 알아보기 위해 TGA를 측정하였다. 열 분해 온도가 PTAd 에스테르 폴리올을 단독으로 사용하여 합성한 폴리우레탄보다 PTMG 에테르 폴리올을 병용하거나 단독으로 사용하여 합성한 폴리우레탄이 더 낮게 나타나는 것을 확인하였고 PTAd 폴리올 함량이 많을수록 열 안정성이 증가한다는 사실을 알 수 있었다. 이는 비교적 높은 극성과 결정화도를 가지는 PTAd 폴리올의 함량이 많아질수록 우레탄의 분자간 수소결합이 증가되어 이와 같은 결과가 나타나는 것으로 판단된다.

**3.3. PUA의 기계적 특성**

Table 3에 PUA의 기계적 물성 결과를 나타내었다. Fig. 3은 합성된 폴리우레탄 아크릴레이트의 poly(tetramethylene ether glycol) (PTMG)의 함량 변화에 따른 기계적 물성을 나타낸 결과이다. PTMG의 함량이 증가하면서 인장강도와 100% modulus는 감소하는 경향을 나타낸다. 이는 에스테르 형 폴리올기반의 폴리우레탄이 에테르 기반의 폴리우레탄 보다 우레탄기의 N-H기가 폴리에스테르의 카르보닐기와 강한 수소 결합을 하여 soft segment와 hard segment 간의 상호작용이 더 커지게 되어 분자 사슬 간의 강한 결합을 하기 때문이다[12]. 또한 경도는 Fig. 3에서 나타나듯이 PTMG의 함량이 증가되면서 감소되는 경향을 보이는데 이는 두 개의 폴리올이 결정성을 나타내지만, 상대적으로 결정성이 낮은

**Table 3.** Mechanical properties of PUAs.

Sample code	Tensile strength (kgf/mm <sup>2</sup> )	Elongation (%)	100% Modulus (kgf/mm <sup>2</sup> )	Hardness (Shore A)
PUA-1	85 ± 4	343 ± 10	34	413
PUA-2	64 ± 5	375 ± 9	24	410
PUA-3	37 ± 7	389 ± 11	16	407
PUA-4	35 ± 6	427 ± 7	9.5	406
PUA-5	20 ± 3	440 ± 13	6.4	385



**Figure 3.** (a) Tensile strength and elongation according to PTMG contents. (b) 100% modulus and hardness according to PTMG contents.

PTMG의 함량이 늘어나면서 결정성이 낮아지기 때문이다. 하지만 신장률은 반대의 경향을 나타낸다. 이는 분자 사슬 내에 에테르기가 많아짐에 따라 유연한 특성을 나타내기 때문이라 판단된다.

**3.4. PUA의 접착 특성**

폴리우레탄 접착제는 wetting성, 고분자의 T<sub>g</sub>, 분자량, 접착제의 경화 방법, 화학적인 가교 구조 분자 사슬의 응집력 및 결정성, 우레탄 결합이나 우레아 결합에 의한 분자 사슬 간 수소결합에 따른 물리적 가교 구조

에 큰 영향을 받는다[13,14]. 합성된 PUA의 접착력 평가를 진행하였고, 상태접착력, 내수접착력, 내열접착력을 평가하였다. Fig. 4에서 합성된 PUA의 상태접착력과 내열접착력, 그리고 내수접착력 결과를 각각 나타내었다. 상태접착력은 PTMG와 PTAd 폴리올 중 PTAd 폴리올 함량이 높을수록 대체로 높게 나타내는 경향을 나타냈다. 이는 앞선 기계적 특성과, 열적 특성에서 확인되었듯이 PTAd 폴리올의 에스테르기는 PTMG 폴리올의 에스테르기보다 고분자 사슬 간의 강한 상호작용을 가지고 있으며, PTAd 폴리올의 반복 단위에서 에스테르 그룹이 두 개 존재하기 때문에 더 많은 수소결합을 형성하여 인조피혁과 더 강한 기계적 상호작용을 하기 때문이라 판단된다. 그리고 PUA의 내열성을 평가한 결과 폴리올 중 PTAd의 함량이 증가함에 따라 내열접착력 다소 증가하는 경향을 나타냈다. 이는 폴리에스테르계 폴리올인 PTAd가 폴리에테르계인 PTMG보다 활성화 에너지가 높아 내열성이 우수하기 때문이다[15]. 합성된 PUA의 상태접착력, 1day 내수접착력, 5day 내수접착력을 비교한 결과, 접착강도는 여전히 PTAd 폴리올 함량이 많을수록 접착력이 우수했다. 상태접착력과 1day 내수접착력을 비교했을 때는 큰 차이를 보이지 않았다. 하지만 5day 내수접착력을 비교했을 때 PTMG 폴리올의 함량이 많아질수록 접착강도 감소율이 현저히 낮아지는 경향을 나타냈다. 이는 폴리에테르 폴리올인 PTMG의 함량이 높아지면서 내가수분해가 우수해졌기 때문이라 판단된다.

3.5. PUA의 굴곡 성능

굴곡성 시험 샘플은 앞선 기계적 물성 때 사용했던 필름과 유사하게 제조되었으며, 굴곡성 시험은 합성된 폴리우레탄 아크릴레이트 수지의 유연한 정도를 확인하는 시험이다. Table 4에 PUA 수지필름의 굴곡성 시험을 8만회 수행했을 때 필름에 crack 정도를 나타내었다. 폴리에스테르 폴리올인 PTAd와 폴리에테르 폴리올인 PTMG 중 PTAd 함량이 높은 PUA-1과 PUA-2에서는 굴

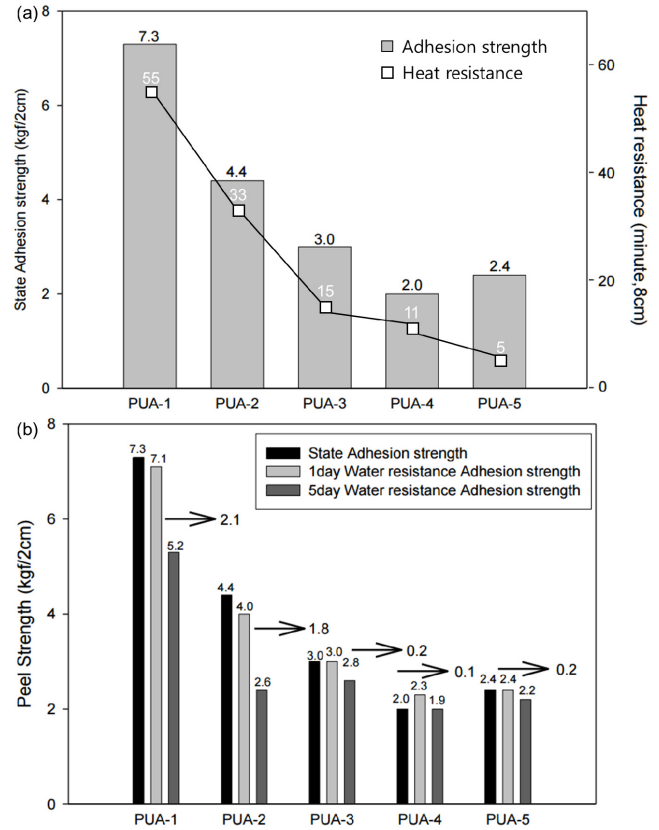


Figure 4. (a) State adhesion strength and heat resistance of PUAs, and (b) water resistance strength of PUAs.

곡테스트 8만회 중 각각 5만회, 6만회 일 때 필름에서 crack이 관찰되었다. 이는 PTAd 함량이 높을수록 필름 자체가 경도가 더 높아 단단하고 덜 유연한 특성 때문이다. 하지만 PTMG 함량이 증가된 PUA-3, PUA-4, PUA-5에서는 굴곡테스트를 8만회하였을 때 필름자체에 crack이 관찰되지 않았고 이는 유연하고 낮은 경도의 PTMG 폴리올이 첨가되면서 필름 자체가 더 부드러워지기 때문이며 이는 앞선 기계적 특성 결과와도 일치한다.

Table 4. Flexural strength testing of PUA.

Sample code	PUA-1	PUA-2	PUA-3	PUA-4	PUA-5
Specimen					
Number	Over 50,000 crack	Over 60,000 crack	80,000 No crack	80,000 No crack	80,000 No crack

#### 4. 결론

본 연구에서는 신발 및 의류용 접착제로 접착력과 굴곡성이 우수한 폴리우레탄 아크릴레이트 수지를 에스테르 폴리올인 poly(tetramethylene adipate glycol) (PTAd)와 에테르 폴리올인 poly(tetramethylene ether glycol) (PTMG)를 사용하여 합성하였다. 합성된 폴리우레탄 아크릴레이트는 접착제로 사용되기 위해 소포제(BYK-1790), 경화제(Desmodur N3300), 광개시제(Irgacure819) 등의 첨가제가 병용되어 사용되었으며 IR, DSC, TGA, 기계적 물성, 접착력, 굴곡성 시험을 진행하여 다음과 같은 결론을 얻었다. 합성된 PUA를 IR 분석 결과 폴리우레탄 아크릴레이트가 합성되었음을 알 수 있다. 그리고 합성된 PUA의 DSC측정 결과  $T_g$ 는  $-70\text{ }^\circ\text{C} \sim -40\text{ }^\circ\text{C}$  부근이었으며, PTAd 폴리올 함량이 증가함에 따라  $T_g$ 가 증가하는 경향을 나타내었다. 또한 TGA측정 결과에서도 PTAd 함량이 증가함에 따라 열 분해 온도가 증가됨을 확인할 수 있었다. 합성된 PUA의 기계적 성질은 PTAd 폴리올 함량이 증가함에 따라 인장강도, 100% modulus, 경도는 증가하였으나 신율은 감소하였다. 합성된 PUA의 접착 평가에서는 상태접착력, 내열접착력에서 PTAd 폴리올 함량이 증가함에 따라 접착력이 우수하였다. 하지만 내수접착력에서는 PTAd 폴리올을 함량이 증가함에 따라 접착력이 우수하였지만 시간이 지날수록 접착강도가 급격하게 줄어들었다. 합성된 PUA의 굴곡 평가에서는 PTMG 폴리올 함량이 증가함에 따라 8만회 이상 굴곡성 테스트를 시행하였을 때 crack이 생기지 않았다. 합성된 PUA의 샘플 중 굴곡성과 접착력 모두 우수한 수지는 PUA-3로 확인되었다.

#### 감사의 글

이 과제는 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

\* Won-Young Lee and Soo-Yong Park contributed equally to this study.

#### References

1. K. H. Jin and U. R. Cho, *Elastomers and Composites*, **49**, 31 (2014).
2. H. J. Kim, *Rubber Technology*, **4**, 77 (2003).
3. Mark F. Sonnenschein, "*Polyurethanes (Science, Technology, Markets, and Trends)*", **1**, 10, JohnWile&SonsInc (2014).
4. S. M. Kim, N. S. Kwak, Y. K. Yang, B. K. Yim, B. Y. Park, and T. S. Hwang, *Polymer (Korea)*, **29**, 253 (2005).
5. C. Y. Park, *Elastomers and Composites*, **49**, 245 (2014).
6. S. Li, Z. Liu, L. Hou, Y. Chen, T. Xu. *Progress in Organic Coatings*. **141**, (2020).
7. K. J. Ryu and C. Y. Park, *Journal of Environmental Science International*, **23**, 1909 (2011).
8. W. C. Choi, W. K. Lee, C. S. Ha. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol.* **660**, 104 (2018).
9. B. A. Ann, J. A. Jung, J. M. Lee, H. M. Jeong. *Polymer(korea)*, **41**, 790 (2017).
10. R. Schwalm, L. Häußling, W. Reich, E. Beck, P. Enenkel, and K. Menzel, *Prog. Org. Coat.*, **32**, 191 (1997).
11. M. Braithwaite, S. Davidson, R. Holam, C. Lpwe, P. K. T. Oldring, M. S. Salim, and C. Wall, "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation For Coatings, Ink & Paint", ed. P. K. T. Oldrin, SITA Technology, London, (1983).
11. M. Braithwaite, S. Davidson, R. Holam, C. Lpwe, P. K. T. Oldring, M. S. Salim, and C. Wall, "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation For Coatings, Ink & Paint", ed. P. K. T. Oldrin, SITA Technology, London, (1983).
12. S. Abouzahr, G. L. Wilkes. *J. Appl. Polym. Sci.* **292**, 695 (1984).
13. J. M. Cheon, B. Y. Jeong, S. T. Oh, T. K. Kim, J. H. Chun. *Journal of Adhesion and Interface.* **11**, 1 (2010).
14. D. H. Kim, I. Chung, G. N. Kim. *Journal of Adhesion and Interface.* **11**, 1 (2010).
15. L. Febri, A. Pegoretti, C. Gavazza, A. Penati, *J. Appl. Polym. Sci.* **81**, 1216 (2001).