Acid Group이 도입된 Casting 폴리우레탄 탄성체의 접착 및 기계적 물성에 관한 연구

목동엽¹ · 신현등² · 김동호² · 김구니² · 문형석³ · 김인수^{4†}

¹자이로, ²한국신발 · 피혁연구원, ³AFFC, ⁴한국해양대학교
(2013년 4월 19일 접수, 2013년 6월 3일 수정, 2013년 6월 7일 채택)

Studies on Adhesion and Mechanical Properties of Casting Polyurethane Elastomer with Acid Groups

Dong Youb Mok¹, Hyun Deung Shin², Dong Ho Kim², Gu Ni Kim², Hyung Suk Moon³, and In-soo Kim^{4†}

¹Gyro, Busan 618-210, Korea

²Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 614-100, Korea

³AFFC, Jeonbuk 561-844, Korea

⁴Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

(Received April 19, 2013; Revised June 3, 2013; Accepted June 7, 2013)

요약: Acid group을 도입하여 접착 및 그립성이 향상된 casting 폴리우레탄을 합성하였다. 폴리우레탄의 그립 특성 및 접착 특성을 확인하였고, 접착각 및 인장강도, 기계적 물성 등을 연구하였다. Acid 함량에 따른 특성들을 조사하기 위해 acid 함량별로 경화제를 제조하여 각각의 특성들을 연구하였다. Acid group을 도입함으로써 접착력 및 wet slip이 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, 인장강도 및 마모 등 기계적 물성 또한 증가하는 것을 확인할 수 있었다. Acid 함량별로 물성을 측정하고 결과 일정한 함량까지 기계적 물성은 증가하며, 일정 함량 이상에서는 기계적 물성 및 접착력이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. Wet slip과 접착각의 경우에는 acid group 도입에 의해 친수성이 증가함으로써 acid 함량이 증가할수록 wet slip은 증가하며 접착각의 경우에는 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

Abstract: We synthesized polyurethane elastomer containing acid groups. We measured the adhesion, grip, tensile strength and mechanical properties. Casting polyurethane elastomers were prepared with the contents of acid. The adhesive strength and the wet slip were increased. Also, the tensile strength and abrasion properties were increased. We measured the properties with different acid contents. Increasing the acid content, the mechanical properties were increased. But the mechanical properties were decreased above 0.20 wt% of acid content. The wet slip was increased and the contact angle was decreased as the acid content increased.

Keywords: polyurethane, elastomer, wheel

1. 서론

폴리우레탄은 1930년대 말에 Otto Bayer에 의해 합성된 이후 원료 물질의 반응성이 풍부하고 다양한 구조의 물질들이 개발되어 넓은 분야에 응용되고 있다. 폴리우레탄은 화학적으로 우레탄 결합을 일정량 함유

하고 있는 고분자 화합물로서 활성 수산기(-OH)를 갖고 있는 polyol과 isocyanate group (-N=C=O)을 갖고 있는 isocyanates가 반응하여 합성된다[1].

폴리우레탄 탄성체(polyurethane elastomer)는 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 일어나

[†]Corresponding author: In-soo Kim (iskim@hhu.ac.kr)

도메인을 형성하게 되며, 상온에서 하드 세그먼트는 소프트 세그먼트의 유동성을 억제하는 가교의 역할을 하여 고무로서의 거동을 보인다[2,3].

폴리우레탄 탄성체 내의 소프트 세그먼트는 폴리에스테르 또는 폴리에테르 등의 선형 고분자 사슬이고, 하드 세그먼트는 우레탄기, 우레아기 등의 견고한 화합물에 의해서 구성된다. 최근에는 두 블록의 상호영향 및 상분리 현상 등에 의한 안정성 등에도 관심이 높아지고 있는 실정이다[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 산업적으로나 상업적으로 그 관심이 점점 높아지고 있다[5,6].

현재에는 용도에 따라 높은 기계적 물성이나 내마모성, 내슬립성이 요구되는 경우가 많으며, 산업분야에 사용되고 있는 폴리우레탄의 내마모성과 내슬립성을 개선시키기 위한 다양한 연구가 진행되었다. 이러한 연구로는 폴리올, 이소시아네이트, 경화제의 종류 및 함량 조절, 폴리우레탄과 고무의 복합체 제조 등이 있으며, 실록산 화합물을 사용하여 폴리우레탄의 유연성과 내마모성을 향상시킨 연구결과가 많이 발표되었다. 그러나 실록산 화합물을 사용한 폴리우레탄의 경우 기계적 물성을 크게 저하시키고, 접착이 잘 되지 않는 문제점이 발생된다[7].

이에 맞물려 종래에는 유화제를 사용하여 강제적으로 분산시키는 방법을 사용하였으나, 유화제로 인하여 화학적 성질과 물리적 성질 등이 불량해지기 때문에 최근에는 폴리우레탄 골격 중에 친수성기를 도입하여 자기 유화성 수지를 만든 후 수중에서 분산시키는 방법을 주로 사용하고 있다. 또한, 소수성인 폴리우레탄을 외부 유화제 없이 물에 분산시킬 때 물에 대한 분산성을 향상시키기 위해 폴리우레탄 구조 내에 적절한 극성기의 도입이 필요하며, 가장 효과적인 방법으로 폴리우레탄을 ionomer로 합성하는 것으로 알려져 있다[8-10].

따라서 본 연구에서는 기존 폴리우레탄에 acid group을 도입하여 slip 및 접착 특성을 향상 시키고자 하였으며, 이에 따른 기계적 물성, 점탄성 특성 등을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 재료

폴리우레탄 합성에 사용된 polyether polyol은 PTMG 2,000 (Poly(teramethylene)glycol, MW : 2,000, 자이로), PTMG 3,000 (MW : 3,000, 자이로)을 사용하였으며, 진공펌프로 60~70°C에서 3 h 동안 탈포해서 사용하였으

Table 1. Composition of I-polyol (Polyol Containing Acid Group)

Materials	Weight (g)
PTMG 2000	280
DMBA	14.8
MDI	30
PBTDL	0.1

Table 2. Composition of Polyurethane Prepolymer

Materials	Weight (g)
PTMG 2000	366
PTMG 3000	205
MDI	440
NCO content (%)	12.5

며, 4,4'-methylene bis (phenyl isocyanate) (MDI, Bayer material science)은 추가적인 정제과정 없이 사용하였다. Acid group을 도입하기 위하여 carboxylic acid인 DMBA (2,2-Bis(hydroxymethyl)butyric acid, MW: 148.16, Sigma Aldrich)를 이용하였다. Chain extender는 1,4-Butanediol을 사용하였으며, 촉매제는 SA-102 (Air products)를 사용하였다.

2.2. 실험방법

2.2.1. Acid group을 포함한 polyol 합성

Acid group을 도입한 polyol을 합성하기 위하여 kettle에 PTMG 2,000, DMBA, MDI, DBTDL을 weighing하고, DMBA의 melting point를 고려하여 110°C로 승온하여 2 h 동안 합성하였다. Acid group을 포함한 polyol 합성의 조성은 Table 1에 나타내었다.

2.2.2. Prepolymer 합성

교반기, 냉각기, 온도계, dropping funnel, N₂ 주입장치가 장착된 kettle에 먼저 PTMG간의 혼합을 적절하게 해주기 위해 PTMG 2,000 (MW : 2,000), PTMG 3,000 (MW : 3,000)을 weighing하고, 85°C로 승온하여 30 min 간 교반을 시켰다. 이후 MDI (methylene bis(p-phenyl isocyanate)를 weighing하여 prepolymer 합성을 시작하였다. 이때, 공기 중의 수분 및 산소와 반응물의 isocyanate가 반응하지 않도록 질소를 주입시켰다. 3 h 반응을 시켰으며, 반응 후 NCO content를 측정하여 이론적 수치와 비교하여 반응성을 확인하였다. 반응이 끝난 prepolymer를 2 h 동안 탈포시켜 기포를 없애주었으며, 기포 제거 후 60°C oven에 넣어 온도를 유지시켰다. Prepolymer 합성의 조성은 Table 2에 나타내었다.

Table 3. Composition of Resin Premix (unit: g)

Materials \ Exp. No	CPU	CPU-1	CPU-2	CPU-3	CPU-4
PTMG 3,000	258.90	237.90	222.90	207.90	192.90
I-polyol		18.92	32.43	45.93	59.45
1,4-butanediol	5.82	5.82	5.82	5.82	5.82
SA-102	0.18	0.18	0.18	0.18	0.18
Acid content (wt%)	0	0.07	0.12	0.17	0.22

2.2.3. Resin Premix

Prepolymer와 반응을 시켜 폴리우레탄을 제조하기 위해 resin premix를 제조하였다. Flask에 PTMG 3,000과, I-polyol (acid group을 포함한 polyol), 1,4-BD, S-01을 weighing을 하고, 2 h 동안 기포를 완전히 제거하였다. 기포가 완전히 제거된 resin premix를 60°C oven에 넣어 온도를 유지시켰다. Resin premix의 조성은 Table 3에 나타냈었다.

2.2.4. Casting 폴리우레탄의 제조

위에서 제조한 주제와 경화제를 이용하여 폴리우레탄을 제조하였다. 이때 prepolymer와 resin premix의 양은 함량비 100 : 89로 맞추었으며, 교반기를 이용하여 200 rpm으로 2 min간 교반시킨 다음 teflon mold에 casting하였다. 이후 90°C oven에 30 min 동안 가교시켜 폴리우레탄을 제조하였다.

2.2.5. 폴리우레탄의 기계적 물성 평가

경도는 ASTM D2240에 따라 ASKER A type의 경도계로 시편의 임의 지점을 열 번 이상 측정하여 그 평균값을 사용하였다. 폴리우레탄 탄성체의 인장강도와 신장률은 ASTM D412에 따라 만능인장시험기(UTM, Zwick, Zwick-1435)를 이용하여 측정하였으며, 시험속도는 500 mm/min, 시료의 너비는 5 mm로 하여 5회 측정값을 평균값으로 하였다. 마모평가는 NBS 마모시험기를 이용하여 예비마모 100회를 실시한 후, 150회 마모 값을 측정하였다. 마모 시편은 6회 측정값을 평균값으로 하였다.

2.2.6. 폴리우레탄의 접착 평가

폴리우레탄의 접착특성을 평가하였다. 접착강도는 KSM 3725 (접착제의 박리강도 시험방법)에 준하여 측정하였다. Polycarbonate 시편위에 폴리우레탄을 casting시켜 90°C oven에 가교시킨 후, 만능인장시험기를 사용하여 100 mm/min의 박리속도로 peel test를 실시하여 접착강도를 측정하였으며 접착력은 동일시편 3개의 평

Figure 1. Wet slip tester.

균 측정값으로 하였다.

접촉각 시험은 Contact Angle Analysis Phoenix 300기기를 이용하여 측정하였으며, 폴리우레탄 탄성체 표면 위에 water 한 방울을 drop시켜 접촉각을 측정하였다. 측정은 5회 이상 접촉각을 측정하여 평균값을 나타내었다.

2.2.7. 폴리우레탄의 Wet Slip 평가

폴리우레탄의 wet slip을 평가하였다. Wet slip 측정은 ASTM D1894에 준하여, 만능인장시험기를 이용하여 측정하였다. 시편은 정사각형 형태로 측정하였다. 측정은 고정된 유리판 위에 물을 분취하여 시편을 올린 뒤 일정 무게의 추로 시편을 끌어 당겨 시편에서 발생하는 하중값을 측정하였다. 측정된 결과는 동마찰계수 (kinetic coefficient of friction)의 값을 표시하였으며, 5회 측정의 평균값을 나타내었다. Wet slip tester를 Figure 1에 나타내었다.

2.2.8. Dynamic Mechanical Thermal Analysis

온도에 따른 탄성체의 점탄성을 평가하기 위해서 dynamic mechanical thermal analyzer (DMA-RSA3, TA

Figure 2. Storage modulus of polyurethanes with various acid contents.

Instruments)를 사용하였다. 측정 시 single cantilever bending mode를 사용하였으며 frequency는 3 Hz, amplitude는 30 μm 이다. 측정 온도 범위는 $-100 \sim 180^\circ\text{C}$, heating rate는 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Dynamic Mechanical Thermal Analysis

DMA는 일반적으로 폴리우레탄 등 고분자 물질의 기계적 물성을 분석하는데 사용한다[11]. 온도에 따른 점탄성 특성을 측정하여 casting 폴리우레탄의 storage modulus를 분석하였다. 측정 결과 acid group이 도입되지 않은 폴리우레탄보다 acid group을 도입한 폴리우레탄의 storage modulus가 더 높게 측정되었다. Acid 함량이 0.17 wt%까지 storage modulus가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 폴리우레탄에 도입된 DMBA 구조 내의 카르복시산에 의한 것이며, DMBA의 함량이 증가되면서 수소결합에 의한 결합력 증가로 인해 storage modulus가 증가한다고 볼 수 있다[12]. 하지만 acid 함량이 0.22 wt% 이상에서는 storage modulus가 감소하였다. 이러한 결과는 acid 함량이 어느 함량 이상에서는 카르복시산에 의해 반응성이 떨어져 폴리우레탄의 분자량을 감소시키는 것으로 추정된다. Acid 함량에 따른 storage modulus 변화는 Figure 2에 나타내었다.

3.2. 폴리우레탄의 기계적 물성

Casting 폴리우레탄의 기계적 물성을 측정하여 acid 함량이 물성에 미치는 영향을 검토하였다. 만능인장시험기를 통하여 acid 함량별 폴리우레탄의 인장강도 및 신장률을 측정하였다. 측정 결과 acid group이 도입되지 않은 폴리우레탄 보다 acid group이 포함된 폴리우레탄

Figure 3. S-S curve of polyurethanes with various acid contents.

Figure 4. Rebounding of polyurethanes with various acid contents.

의 인장강도가 더 높게 측정되었다. Acid 함량이 0.12 wt%까지 인장강도 값이 크게 증가하였으며, 평균적으로 $10 \text{ kgf}/\text{cm}^2$ 정도의 증가 값을 나타내었다. 또한 acid 함량이 0.17 wt%까지 인장강도가 증가하였다. 100, 200% modulus의 경우 acid 함량이 0.17 wt%까지 증가하였으며, 0.22 wt%에서는 감소하는 것을 확인하였다. 이러한 결과는 앞에서의 DMA 측정 결과와 일치한다. 신장률은 acid 함량이 0.17 wt%까지 감소하였으며, 강도가 증가함에 따라서 신장률은 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 인장강도 및 신장률 결과는 Figure 3에 나타내었다.

Casting 폴리우레탄의 rebounding을 측정하였으며, 그 결과는 Figure 4에 나타내었다. Rebounding 측정 결과 acid group이 도입됨에 따라 rebounding이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 acid 함량이 증가함에 따라 일정한 간격으로 rebounding이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 앞에서의 신장률 결과와는 관

Table 4. Mechanical Properties of Polyurethanes with Various Acid Contents

Content of acid (%)	Mechanical properties				
	Hardness (shore A)	NBS abrasion (%)	Tensile strength (kgf/cm ²)	Strain (%)	Rebounding (%)
0 (Virgin)	59	101	92	640	77
0.07	61	130	104	595	74
0.12	62	164	114	523	71
0.17	62	173	118	532	64
0.22	59	104	96	635	61

Figure 5. Hardness and NBS abrasion of polyurethanes with various acid contents.

계성이 없는 것을 확인할 수 있었다.

Casting 폴리우레탄의 경도를 측정하였다. 측정결과 acid group이 도입되지 않은 폴리우레탄보다 acid group이 0.07, 0.12, 0.17 wt% 포함된 폴리우레탄의 경도가 더 높게 측정되었다. 또한 acid 함량이 0.17 wt%까지 증가할수록 경도가 증가하였다. 측정한 결과는 Figure 5에 나타내었다.

앞에서의 경도 값과 폴리우레탄의 마모와의 관계를 살펴보기 위해 acid 함량별로 NBS 마모를 측정하였다. 측정 결과 경도 값의 결과와 같이 acid group이 도입되면 마모 값이 상승하였다. 또한 마모 값이 acid 함량이 0에서 0.17 wt%까지 증가할 경우, 101에서 173%로 72% 증가하였으며, 증가하는 비율이 비교적 일정한 것을 확인할 수 있었다. 또한 acid 함량 0.22%에서는 마모 값이 104%로 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 앞에서의 측정들과 일치하는 것으로 추정된다. 측정한 NBS 마모 결과는 Figure 5에 나타내었으며, 전체적인 기계적 물성 결과는 Table 4에 나타내었다.

Figure 6. Contact angle of polyurethanes with various acid contents.

3.3. 접착 특성

3.3.1. 접착각

Casting 폴리우레탄의 접착 특성을 측정하였다. Acid 함량에 따른 물 접촉각 변화를 Figure 6에 나타내었다. 측정결과 acid group을 도입하지 않은 폴리우레탄과 비교하여 물 접촉각이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한 acid 함량이 높아질수록 접착각이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과는 폴리우레탄에 도입된 DMBA 구조 내의 카르복시산에 의한 것이며, DMBA의 함량이 증가되면서 친수성이 증가되어 물 접촉각이 낮아진 것으로 보여진다.

3.3.2. 접착력

Casting 폴리우레탄의 접착력 결과를 Figure 7에 나타내었다. 접착력 결과에서도 acid group이 도입되지 않은 폴리우레탄 보다 acid group이 0.07, 0.12, 0.17 wt% 포함된 폴리우레탄의 접착력이 더 높게 측정되었다. 또한 acid 함량이 0.07에서 0.17 wt%까지 일정한 크기의 값으로 접착력이 증가하였으며, 0.22 wt%에서는 접착력이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 카르복시산에 의해 표면장력이 증가하는 것으로 볼 수 있으며, 일정함량 이상에서는 앞에서의 기계적

Figure 7. Peel strength of polyurethanes with various acid contents.

물성과 같이 반응성을 떨어뜨려 표면장력이 감소하는 것으로 추정된다.

3.3.3. 폴리우레탄의 Wet Slip

Casting 폴리우레탄의 wet slip 특성을 조사하였다. Wet slip 측정은 일반적으로 잘 알려진 dry slip (stick-slip) 측정 방법을 바탕으로 하여 분석하였다[13,14]. Wet slip 측정 결과는 Figure 8에 나타내었다. 측정결과 acid 함량이 증가할수록 wet slip이 높아지는 것을 확인할 수 있었다. Acid group이 포함되지 않은 폴리우레탄과 acid group을 포함한 폴리우레탄의 wet slip 특성은 큰 차이를 나타내었다. 이러한 결과는 앞에서의 물 접촉 각과 접착력에서 확인한 것과 같이 카르복시산에 의한 수소결합 및 표면장력의 증가로 볼 수 있다. 일반적으로 피착제 표면에서 젖음성은 접착력의 중요한 변수가 된다. 접착제의 피착제 표면에 대한 젖음성이 좋다는 것은 접착물과 피착제 표면 간에 분자 수준에 가까운 상호 표면 작용을 갖는다는 것을 의미한다. 왜냐하면 피착제 표면과 접착물 간의 분자간력은 분자 간 거리가 멀어질수록 급격히 감소하므로 접착력도 당연히 감소하는 결과를 초래하기 때문이다. Dry slip을 측정한 결과 일정한 값을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구에서는 acid group을 포함하는 폴리우레탄을 제조하여 acid 함량에 따른 접착특성 및 기계적 물성, 그립성에 대해서 고찰했으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) Acid group이 도입된 경우 modulus, 인장강도, 경도, 마모 값이 증가하는 것을 확인할 수 있었으며 acid 함량이 일정량(실험에서는 0.22 wt%) 이상에

Figure 8. Wet slip of polyurethanes with various acid contents.

서는 기계적 물성 값이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.

- 2) Acid group이 도입된 경우, OH기 증가에 의해 친수성이 증가함으로 wet slip은 증가하고 접촉각은 감소하는 것을 확인할 수 있었으며, acid 함량이 증가할수록 wet slip은 증가하게 되며, 접촉각은 감소하는 것을 확인할 수 있었다.
- 3) Acid group이 도입된 경우, 접착력이 증가하는 것을 확인할 수 있었으며, acid 함량이 일정량 이상에서는 접착력이 감소하는 것을 확인할 수 있었다.
- 4) 본 실험에서는 acid group을 도입하여 물성 값들을 확인하고, acid 함량의 최적점을 찾을 수 있었다.
- 5) 결론적으로 acid group을 도입할 경우, 마모 및 접착, wet slip을 동시에 증가시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청에서 시행한 중소기업기술혁신개발사업(SA113282)의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. Hepburn, Polyurethane Elastomer, Elsevier, New York (1991).
2. K. C. Frish and S. L. Reegen, *Advances in Urethane Science and Technology*, **1-8**, 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. S. H. Son, I. H. Kim, H. J. Lee, and J. H. Kim, *Polymer (Korea)*, **21**, 375 (1997).
9. D. G. Hundiwale, U. R. Kapadi, and M. V. Pandya, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1329 (1995).
10. E. N. Doyle, The Development and Use of Polyurethane Products, McGraw-Hill Co., New York (1984).
11. Powell PC., Engineering with polymers, New York: Chapman & Hall (1983).
12. T. L. Wang, C. H. Yang, Y. T. Shieh, and A. C. Yeh, *Eur. Polym. J.*, **45**, 387 (2009).
13. T. Baumberger, F. Heslot, and B. Perrin, *Nature*, **367**, 544 (1994).
14. H. Yoshizawa, Y. L. Chen, and J. N. Israelachvili, *J. Phys. Chem.*, **97**, 4128 (1993).