

공학석사학위 청구논문

3-Isocyanatopropyl triethoxy
silane이 PU 접착제 물성에
미치는 영향



2012년 2월

부경대학교 대학원

고분자공학과

주홍희

공학석사학위 청구논문

3-Isocyanatopropyl triethoxy
silane이 PU 접착제 물성에
미치는 영향

지도교수 박찬영

이 論文을 工學碩士學位論文으로 提出함

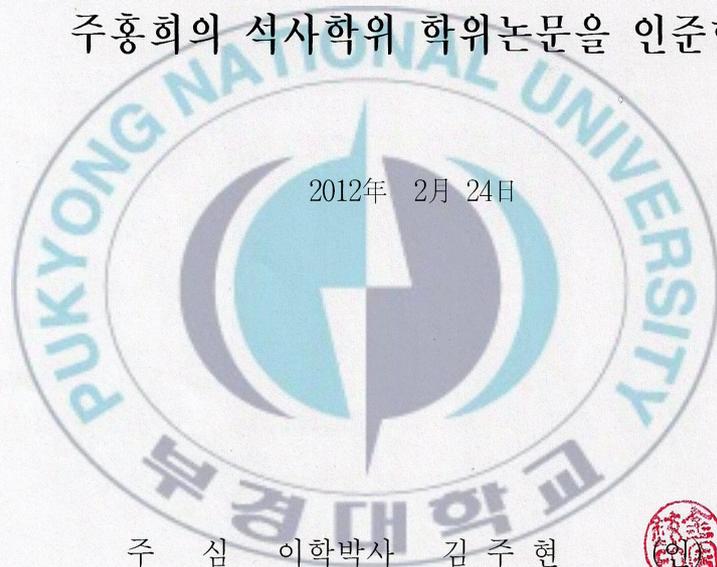
2012년 2월

부경대학교 대학원

고분자공학과

주홍희

주홍희의 석사학위 학위논문을 인준함.



주 심 이학박사 김 주 현



부 심 공학박사 박 찬 영



부 심 공학박사 유 성 일



목 차

I. 이론적 고찰	
I-1. 접착 기재	1
I-2. 이소시아네이트와 폴리올의 반응	10
I-3. 혼합비에 따른 폴리우레탄의 종류	14
I-4. 소프트-하드 세그먼트의 형성 반응	16
I-5. 폴리 우레탄의 일반적인 유형	18
I-6. 폴리 우레탄의 원료	19
I-6-1. 폴리올	19
I-6-2. 이소시아네이트	22
I-6-3.쇄연장제	25
I-7. Silane coupling agent	27
II. 서 론	29
II-1. 시 약	32
II-2. 폴리우레탄의 합성	33
III. 결과 및 토론	
III-1. 폴리우레탄의 합성	34
III-2. 물성 시험	38
III-2-1. modulus 측정	38
III-2-2. 내용제 test	40
III-2-3. 내열성 test	40
III-2-4. 접착력 측정	41
III-2-4-1. 상온에서 고무시편에 대한 접착강도의 변화	42
III-2-4-2. 내가수분해기에서 고무시편에 대한 접착강도의 변화	44
III-2-4-3. 상온에서 Skin에 대한 접착강도 의 변화	46
III-2-4-4. 내가수분해기에서 Skin에 대한 접착강도의 변화	48
III-2-4-5. Skin에 대한 접촉각 측정	50
IV. 결 론	52
V. 참고문헌	54

List of Table

- 표 1. 폴리우레탄의 종류와 상관관계에 따른 혼합비
- 표 2. 구조에 따른 폴리올의 분류
- 표 3. 구조에 따른 이소시아네이트의 분류
- 표 4. 구조에 따른쇄연장제의 분류
- 표 5. 3-Isocyanatopropyl triethoxy silane이 첨가된 PU 배합비
- 표 6. Sample의 점도와 고형분
- 표 7. Sample의 분자량 측정
- 표 8. 내용제 Test 결과
- 표 9. 내열성 Test 결과

List of Figure

- 그림 1. 실란 결합제에 의한 화학 결합
- 그림 2. 폴리우레탄의 화학적 형성 경로
- 그림 3. 폴리우레탄 형성의 일단계 공정
- 그림 4. 이소시아네이트의 반응 경로
- 그림 5. 폴리우레탄의 결합 구조
- 그림 6. 폴리우레탄 soft-hard segment의 생성 반응
- 그림 7. 폴리올의 분류
- 그림 8. 실란 커플링제의 구조
- 그림 9. 실란 커플링제의 결합형성 구조
- 그림 10. polyol에 silane coupling agent, catalyst를 투입한 후의 FT-IR spectrum
- 그림 11. MDI 투입한 후의 FT-IR spectrum
- 그림 12. Sample의 film 시편 물성 측정 결과
- 그림 13. 상온에서 고무시편에 대한 접착강도의 변화
- 그림 14. 내가수 분해기에서 고무시편에 대한 접착강도의 변화

그림 15. 상온에서 인조가죽에 대한 접촉강도의 변화

그림 16. 내가수 분해기에서 인조가죽에 대한 접촉강도의 변화

그림 17. 인조가죽에 대한 Sample의 접촉각



3-Isocyanatopropyl triethoxy silane이 PU 접착제 물성에 미치는 영향

주 흥 희

부경 대학교 고분자 공학과

요약

폴리우레탄은 폴리올과 이소시아네이트간의 반응에 의해 얻어지는 중합물이다. 분자량이 500이하인 폴리올은 쇠연장제로 사용되며 분자구조에서 단단한 하드세그먼트를 구성한다. 분자량이 500이상인 폴리올들은 긴 사슬 구조를 띠며 부드러운 연질의 소프트 세그먼트를 형성한다. 하드세그먼트와 소프트세그먼트는 고분자량과 저분자량 폴리올의 비율에 따라서 조절할 수 있다. 이 두 가지 사슬이 분자구조에서 차지하는 비율에 따라서 물성을 자유롭게 조절할 수 있는 것이 폴리우레탄의 장점 중 하나이다. 폴리올은 구조에 따라서 에테르계와 에스테르계로 나뉜다. 에스테르계 폴리올은 구조에 C-O-O-기를 가지는데 이러한 구조는 수분에 의해서 쉽게 분해를 일으킨다. 에테르계 폴리올을 사용하면 이러한 단점이 어느정도 보완되지만 에스테르계 폴리올보다 내가수분해를 제외한 기타 물성이 떨어진다. 또한 C-O-N-H 우레탄 결합자체도 수분이나 알칼리에 의하여서 쉽게 분해된다. 이번 실험에서는 이러한 점을 보완하고자 Silane coupling agent를 첨가하여 중합을 하였다. Silane coupling agent는 고분자와 무기, 유기 또는 금속소재와의 복합계에서 화학결합으로 접착성 개선과 여기에 수반하는 기계적 강도, 전기적 특성, 내수성, 내후성, 내열성 등의 각종 특성 향상 목적으로 사용되어 오고 있다. 열가소성 수지 중에서 극성이 높은 우레탄수지등에 상당한 물성 개선 효과가 있다. 3-Isocyanatopropyl triethoxy silane의 양을 0 wt%, 0.3 wt%, 0.5 wt%, 0.7 wt% 및 1 wt% 첨가하여 중합한 샘플의 가사시간, modulus, 내열성 및 접착력을 평가하였다. 물성 평가결과 silane coupling agent가 첨가된 sample이 모든 부분에서 더 우수한 물성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

3-Isocyanatopropyl triethoxy silane이 PU 접착제 물성에 미치는 영향

I. 이론적 고찰

I-1. 접착 기재

접착은 분자, 원자, 이온의 인력에 의하여 두 표면이 붙여진 상태를 말하며 접착제는 계면인력에 의하여 두 물질을 붙일 수 있는 물질로 정의된다. 고분자를 포함하는 계면의 접착성은 고분자/금속, 고분자/무기재료, 고분자/고분자 등의 다양한 피착제를 대상으로 여러 산업 분야에서 접하게 된다. 접착현상은 일상생활에서 널리 사용되는 테이프 및 식품포장용 필름에서부터 최첨단이라 일컬어지는 반도체 산업 및 우주, 항공산업 분야에 이르기까지 전 산업분야에서 광범위하게 이용되고 있고, 또한 피착제의 종류도 고분자, 무기재료, 금속재료 등 매우 다양하다. 이에 따라 접착현상은 피착제 및 접착제의 종류, 접착방법 등에 따라 접착특성이 다르게 나타나며 여러 가지 요인에 의해 지배된다.¹ 최근 들어 기본적인 접착성외에도 절연성, 내열성, 난연성 및 도전성 등 다양한 기능을 지닌 기능성 접착제도 개발되고 있다. 그러나 접착은 적용분야가 광범위하고 이에 따라 요구되는 특성이 모두 달라 적절한 접착제의 선택 및 개발, 접착력 향상의 방법 등을 위해서는 물리, 화학, 재료과학, 표면과학 등 다양한 학문분야에서 접착에 대한 전반적인 이해가 요구된다. 이를 위해서는 먼저 계면에서 이루어지는 미시적 수준의 현상에 대한 이해가 선행되어야 하며 이를 기본으로 하여 여러 접착계에서 나타나는 접착 현상을 파악하여야 한다. 초기 접착강도가 높고 접착 후, 사용분위기에서 시간이 경과하여도 안정된 접착이 형성되기 위해서는 접착제/피착제 계면에서 분자간의 계면접촉(interfacial contact)이 필수적이며 또한 계면에서 고유접착력(intrinsic adhesion force)

이 있어야 한다. 아울러 고유접착력의 세기와 성질이 매우 중요하다. 이같이 접착제/피착제의 계면에서 작용하는 고유의 힘(intrinsic force)을 접착 메카니즘이라 하며 현재 다음과 같은 접착메카니즘이 제안되어 있다.¹

- (a) 기계적 맞물림(Mechanical interlocking)
- (b) 확산 이론(Diffusion theory)
- (c) 정전기 이론(Electrostatic theory)
- (d) 흡착 이론(Adsorption theory)
- (e) 화학 결합(Chemical bonding)
- (f) 약한 계면층(Weak boundary layer)

(a).기계적 맞물림(Mechanical interlocking)

기계적 맞물림은 접착제가 피착제의 표면에 존재하는 요철에 침투하여 고유접착력이 형성된다는 이론이다. 예로는 인쇄회로기판에 사용되는 에폭시적층판과 구리 및 니켈과의 접착을 들 수 있다.² 이러한 접착계에서 금속 표면의 형태(topography)에 따른 에폭시 수지와 금속의 접착에너지를 표 1에 나타내었다. 에폭시 수지와 금속의 접착에너지는 금속표면의 형태에 크게 영향을 받는데 평평한 표면보다는 피라미드 구조와 dendrite 또는 clubheaded nodular구조의 표면형태를 가지는 금속과의 접착에너지가 높음을 알 수 있다. 이러한 형상학적인 구조는 내부로 접착제로 사용되는 에폭시 수지의 침투가 용이하여 기계적 맞물림이 형성되어 나타나는 결과이며 피착제의 표면형태가 접착의 주요한 요인임을 나타낸다. 기계적 맞물림에 의한 접착의 다른 예로서 고분자/알루미나 및 고분자의 도금^{3,4} 등을 들 수 있다. 그러나 요철이 없는 평평한 표면을 지니는 마이카, 고무의 접착에서 높은 접착력을 나타내는데 금속표면을 관찰하여 보면 기계적 맞물림을 형성하기 위한 요철이 없음에도 강한 접착력을 보여주고 있다.¹ 이와같이 기계적 맞물림이 어느 정도 일어나는지 또 기계적 맞물림이 일어난다면 계면의 접착강도와 안정성에 어느 정도 영향을 주는지는 아직 논쟁의 여지가 있다. 폴리프로필렌 표면의 비정형(amorphous)부분을 산으로 에칭하여 표면의 형상을 조절하고 구리를 전기도금하여 접착연구를 행한 결과를 살펴보면 에칭에 의하여 요철이 형성되고 따라서 기계적 맞물림에 의하여 접착

력이 향상되었다는 보고가 있다.⁵ 그러나 이러한 경우, 계면에서 화학결합(copper oxide/hydroperoxide)이 형성되어 기계적 맞물림과 화학결합이 복합적으로 작용하고 있음이 밝혀졌다. 접착력에 대한 기계적 맞물림과 화학결합의 영향은 다음 식으로 표현될 수 있다.

$$\text{접착력} = \text{상수} \times \text{기계적 맞물림의 영향} \times \text{화학결합의 영향} \quad (1)$$

일반적으로 화학결합의 영향이 기계적 맞물림의 영향보다 2배정도 큰 것으로 알려져 있다. 이와같이 기계적 맞물림만으로 접착현상을 설명할 수 있는 예는 매우 적으며 다른 접착메카니즘과 복합적으로 작용하거나 또는 기계적 맞물림이 아닌 다른 접착메카니즘이 작용한다고 할 수 있다. 피착제의 표면을 기계적으로 마모시켜 접착력의 향상을 얻은 결과도 있다. 그러나 이러한 표면처리는 기계적 맞물림을 위한 요철을 형성시키지 못하는 것으로 알려져 있고 기계적 마모에 의한 접착력의 향상은 피착제의 표면에서 이형제, 유기물질 등의 불순물을 제거함으로써 젖음(wetting)이 쉽게 진행되게 한다든지 혹은 접착부위에 응력이 가해졌을 때 먼저 파괴가 일어나는 약한 계면층(weak boundary layer)을 제거함으로써 나타나는 현상으로 설명되고 있다. 또한 기계적 마모에 의한 접착력의 향상은 계면접촉면적의 증가, 계면에서의 응력분산의 변화에서 기인된다는 보고도 있다. 접착강도는 고유접착력과 crack의 끝부분에서 고유접착력에 의해 유도된 접착제 또는 피착제의 변형시 점탄성변형 및 소성변형으로 소모되는 에너지에 의해 결정되는데 피착제 표면의 요철은 접착부의 파괴가 진행되는 동안 이러한 에너지 소모를 증진시키는 역할을 한다. 이상에서 살펴본 바와 같이 기계적 맞물림은 접착의 주요 메카니즘의 하나이며 기계적 맞물림을 위해서는 피착제 표면은 전처리를 통한 적당한 표면형태를 지니고 있어야 한다. 그러나 이러한 예는 극히 소수에 지나지 않으며 표면의 요철의 증가에 따른 접착력의 향상은 약한 계면층의 제거, 계면접촉의 향상 및 접착부의 에너지 소모의 증가 등 다른 요인에 기인한 것이라 할 수 있다.

(b) 확산이론(Diffusion theory)

열역학적으로 상용성이 있거나 부분적인 상용성을 지닌 고분자 사이에서

는 고분자 계면에서 고분자 사슬의 상호확산에 의해 계면이 사라지거나 균 일한 상을 보인다. 고분자 sample사이의 접촉에서 이러한 현상을 관찰 할 수있는데 계면을 경계로 한 쪽에서 다른 쪽으로 상호 확산된 고분자 사슬 이 다른 고분자 사슬과 사슬엉킴(entanglement)을 형성하게 되며^{6,7} 외부의 응력에 의해 두 고분자 sample을 분리하는 경우 사슬엉킴이 풀리거나 고 분자 사슬이 파괴되어 접촉력의 증가를 나타낸다. 이와같이 계면사이의 고 분자 사슬의 확산에 의해 접촉력이 형성되는 것이 접촉에 대한 확산이론이 다. Voyutskii는 접촉강도에 대한 접촉온도, 고분자의 분자량 및 접촉시간 의 영향을 살펴보아 이러한 요인의 영향이 확산과정에서 기대되었던 결과 와 유사함을 발견하였고 확산에 의한 접촉메카니즘을 제안하였다.⁸ Voyutskii의 결과는 Vasenin, de Gennes, Wool등의 연구를 통하여 어느 정도 이론적으로 검증되었다.^{9,10,11} Fick의 확산법칙⁹을 처음으로 접촉메카니 즘에 이용한 Vasenin의 kinetic 이론을 살펴보면 상호확산이 일어나는 계 (system)의 어느 한 지점에서의 고분자 사슬의 확산계수는 시간에 따라 변 화하게 되므로 Fick의 제 2법칙을 적용하여 확산깊이(depth of penetration), I_p 을 다음과 같이 표현하였다.

$$I_p = (II D_t \cdot t_c^{1/2} / k_3)^{1/2} \quad (2)$$

여기서 k_3 는 고분자 사슬의 결합각, 결합길이 등을 포함하는 상수이며 D_t 는 고분자 사슬의 운동성과 관련이 있는 상수이다. 또 t_c 는 접촉시간을 나타낸다. 또한 계면에 걸쳐 존재하는 고분자 사슬의 수, N_c 를 (3)식과 같 이 추정하였다.

$$N_c = (2Nd/M)^{2/3} \quad (3)$$

여기서 N 은 아보가드로 수, d 는 밀도, M 은 분자량을 나타낸다. 접촉강도 $P(t)$ 는 계면에서의 사슬의 확산깊이와 계면에 존재하는 사슬의 수와 비례 한다고 가정하여 (4)와 같은 결과식을 얻었다.

$$P(t) = k_4 (2Nd/M)^{2/3} \cdot D_t^{1/2} \cdot t_c^{1/4} \quad (4)$$

Wool¹²은 reptation 모델로부터 위와 유사한 결과를 도출하였으며 Wu는 서로 상용성이 있는 두 개의 고분자 PMMA와 PVDF의 접착연구를 통하여 같은 결론을 도출하였다. 확산이론에 의한 접착의 예로서 고분자/고분자의 접착을 들 수 있다. 두 고분자가 용해도 상수(solubility parameter)가 유사할 경우, 접착하고자 하는 부위를 유리전이온도 이상의 온도로 열처리하거나 공용매로 처리함으로써 두 표면의 고분자 사슬은 상호확산이 일어날 수 있는 충분한 유동성을 가지게 된다. 용매는 고분자의 표면을 가소화시켜 free volume과 고분자의 유동성을 증가시키고 고분자 사슬의 상호확산 정도와 속도를 증가시키는 역할을 한다. 접착에 대한 확산이론을 정리하면 이는 고분자/고분자 접착에서 주로 나타나는 현상이며 계면에서 고분자 사슬의 상호확산을 통한 접착이 이루어지는 것이다. 이를 위해서 두 고분자는 상용성이 있어야 하며 또한 충분한 유동성을 지니고 있어야 한다. 고무/고무의 접착, 상용성이 있는 비정형고분자의 열 혹은 용매에 의한 접착은 이와 같은 조건을 만족하며 이 경우 상호확산이 접착의 주요 메커니즘이다. 그러나 두 고분자의 용해도가 다르거나 고분자가 결정화, 가교화되는 경우 및 접착조건이 유리전이온도 이하일 경우, 확산의 영향은 크지 않은 것으로 알려져 있다. 또한 이 이론은 피착제가 금속, 금속산화물 및 유리인 경우에는 적용되지 않는다.

(c) 정전기 이론(Electrostatic Theory)

정전기 이론은 Deryagun¹³에 의해 처음으로 제안되었다. 상이한 전자 밀도 구조를 갖는 두 물질이 접착하면 페르미 준위를 맞추기 위해 전하가 이동하여 계면에서 전기 이중층이 형성된다. 정전기 이론은 capacity역할을 하는 전기 이중층을 분리하는데 에너지가 소모된다는 이론에 근거를 두고 있다. 그러나 접착의 분리없이 전기 이중층의 존재를 증명하는 것이 어려운 일이어서 전하이동이 접착의 원인인지 아니면 단순히 접착의 결과인지는 논쟁의 대상이 되고 있다. 최근 Possart등이 접착부의 분리없이 고분자/금속 계면에서 전기 이중층의 존재를 확인하였고 이러한 전하이동에 의한 전기이중층이 접착에 어느 정도 기여를 하는지에 관한 연구가 진행되었다.¹⁴ Deryagiun은 PVC/유리, 천연고무/유리, 천연고무/철의 접착연구에서

전기 이중층에 걸친 인력(attractive force)과 계면을 분리하는데 소모되는 에너지를 계산하여 이를 실험으로 구한 접착에너지와 비교하여 접착에너지와 비교하여 접착에너지가 전기 이중층을 분리하는데 필요한 에너지와 밀접한 관계가 있음을 보고하였다.¹⁵ 그러나 계속된 연구결과 이러한 일치는 단지 우연에 지나지 않았고 전기 이중층을 분리하는데 필요한 에너지는 접착에너지에 비해 매우 낮다고 알려져 있다. 예를 들어 Skinner¹⁵의 금속/고분자/금속의 접착연구에서 정전기 이론에 의한 이론적 접착강도는 40 kPa에 지나지 않으나 실제 접착강도는 7 MPa에 달하여 Roberts¹⁵의 고무/유리의 접착연구에서도 정전기이론에 의한 이론값은 실제 접착강도의 10% 이하로 나타났다. Harrach 와 Chapman의 연구결과¹⁶를 보면 전기 이중층이 접착력에 미치는 영향은 상당히 미미함을 알 수 있다. 그러나 전하이동에 의한 접착이론은 Cadmium sulfide 단결정/zirconium-coated gold의 접착현상을 잘 설명할 수 있는 예도 있다. 이와 같이 어느 특정한 접착에서는 전하이동에 의한 정전기 이론이 적용될 수도 있지만 일반적으로 전하이동의 고유접착력에 대한 기여는 10% 이하, 대개의 경우 0.1~1% 정도인 것으로 받아들여지고 있다.

(d) 흡착이론(Adsorption Theory)

흡착이론은 접착을 분자론적으로 설명하는데 널리 적용되는 이론으로 두 물질사이에 분자적 접촉이 있어야 표면 인력에 의해 두 물질이 접착한다는 것이다. 가장 대표적인 분자간 인력은 이차결합의 하나인 van der Waals 힘이다. van der Waals힘은 매우 약한 힘이지만 계에 따라서는 접착강도에 중요한 요인이 될 수 있다. 표면인력의 척도인 젖음성(wettability)은 그림 2에 나타난 것과 같이 고체표면 위에 액체방울(접착제)의 접촉각으로 정량적으로 정의된다. 고체와 액체(접착제)사이의 계면장력이 작을수록 젖음이 잘 일어나며 접착에너지가 증가함을 알 수 있다. 즉, 불완전한 계면에서 결합을 형성시켜 응력이 가해졌을 경우 이런 결합에 응력이 집중되어 접착부의 파괴가 진행된다. 흡착이론은 상호확산이 없는 고분자/유리, 고분자/금속의 접착에 잘 적용되며 그러한 예로서 에폭시 수지가 금속과 우수한 접착성을 나타내는 것은 대부분의 에폭시에 존재하는 수산기와 금속 표면에 존재하는 수산기가 이차결합의 일종인 수소결합을 형성하기 때문이

다.¹⁷

(e) 화학결합 (Chemical Bonding)

1차결합인 화학결합은 van der Waals인력보다 강하므로 계면에 화학결합이 형성되면 접착력이 크게 증가하고 수분 등 주위 환경에 안정하다.¹⁸ 특히 피착제가 열경화성 수지와 같이 치밀한 구조를 가진 경우, 계면에서 접착제의 확산이 어려워 약한 접착성을 나타내게 되므로 화학결합이 형성되어야 계면 접착력을 증가시킬 수 있다. 이와 같이 두 표면사이에서 화학결합이 형성되어 접착력이 증가되는 것이 접착에서 화학결합 이론이다. 화학결합은 계면의 두께가 매우 작아서 분석하기 어려우나 몇몇의 경우 계면에서의 화학결합이 접착력 향상의 주요인임이 밝혀졌다. 에폭시/셀룰로오스의 경우, 에폭시 수지의 에폭사이드와 셀룰로오스의 수산기가 반응하여 공유결합이 형성됨이 보고되어 있다.¹⁹ 또한 폴리우레탄/에폭시의 경우 공유결합뿐만 아니라 결합에 참여된 원자들의 서로 다른 전기음성도에 기인한 이온결합의 성질로 높은 접착력을 나타내게 된다. 수분 등 외부 환경에 안정하고 강한 접착강도를 형성하기 위해 계면에서 화학결합을 형성시키는데 사용되는 대표적인 것이 실란결합제(silane coupling agent)이다.²⁰ 실란결합제는 일반적으로 $X_3Si(CH_2)Y$ 의 구조를 지니며 여기서 X는 가수분해가 가능한 알콕시, 염소 등이며 Y는 주어진 고분자의 반응기와 반응을 할 수 있는 관능성 알킬기로 비닐, 글리시딜, 메타크릴옥시 등이다. 이와 같은 결합제는 실란계 외에도 티탄, 크롬복합체가 있으며 실란결합제의 경우 다음과 같은 반응을 통하여 화학결합을 형성하게 된다.

- 1) X가 실란올로 가수분해되고 피착제 표면의 수산기와 반응하여 옥산결합을 형성한다.
- 2) 가수분해된 실란올은 축합반응에 의해 폴리실록산이 된다.
- 3) Y의 관능기가 고분자의 관능기와 반응하여 고분자/ 피착제를 화학적으로 결합시킨다.

실란결합제에 의한 화학결합의 예를 그림 1.에 나타내었다. 이러한 화학결합을 이용할 때 특히 주의할 점은 관능기의 농도에 따라 접착력이 상이한

결과를 나타낸다는 것이다. 즉, 에폭시/알루미늄, PVDF/철의 접착에서는 접착력과 고분자내의 관능기의 농도사이에는 선형적인 관계가 나타나나, 관능기의 농도가 증가에 따른 접착력은 증가, 일정 혹은 감소하는 경향을 보이기도 한다. 이는 피착제 표면에 단층(monolayer)을 형성하고 남는 결합제 또는 관능기가 계면의 성질을 악화시키는 역할을 하여 나타나는 현상으로 설명하고 있다. 이와 같은 화학결합을 형성시켜 접착력을 향상시키는 방법은 결합제 사용에 의한 고분자/유리섬유, 탄소섬유의 접착, 고분자/금속의 접착 및 관능기를 도입시킨 고분자/고분자의 접착에 널리 이용되고 있다.



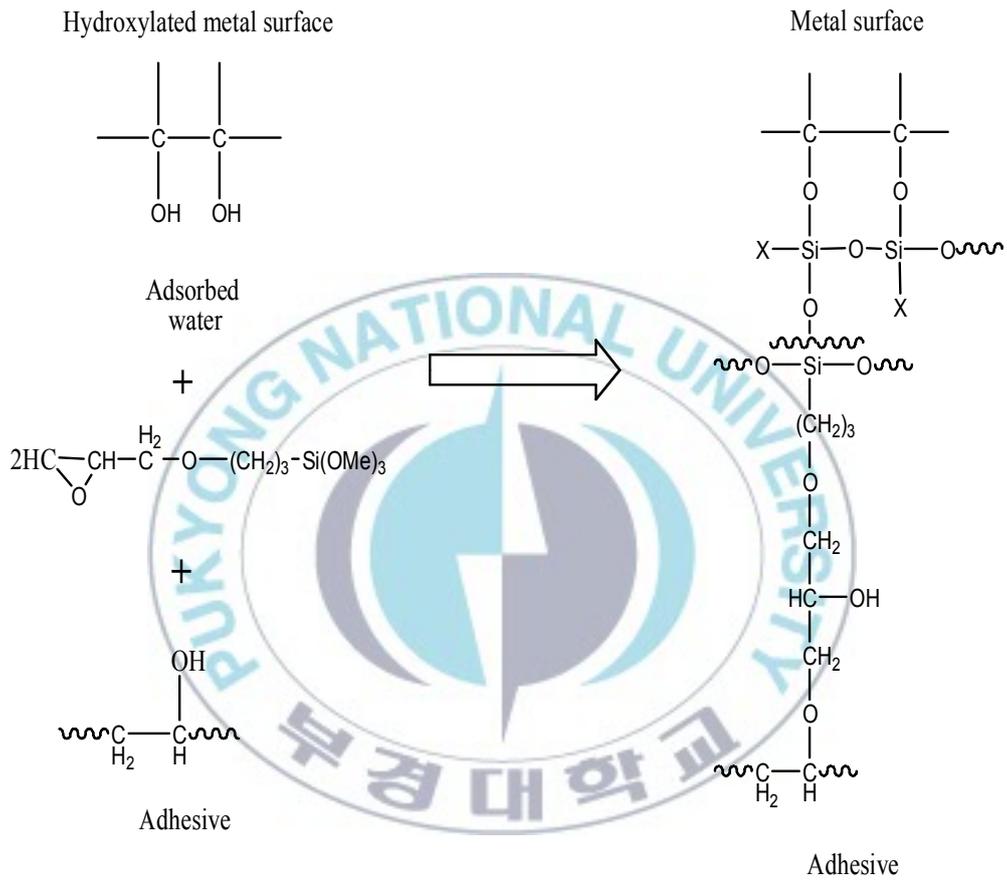


그림 1. 실란 결합제에 의한 화학결합

(f) 약한 계면층(Weak Boundary Layer)

Bikerman²¹은 모든 접착계에서 아주 작은 두께이지만 항상 약한 계면층이 존재하므로 오직 계면만의 파괴로 접착부의 파괴는 진행되지 않는다고 주장하였다. 그 근거로 확률적으로 계면의 파괴가 응집파괴(cohesive failure)에 비해 어렵고 두 물질사이의 인력(A_{12})은 같은 물질 사이의 인력(A_{11} , A_{22})의 사이값이므로 ($A_{12} > A_{12} > A_{22}$) 인력이 낮은 물질에서 파괴가 진행된다는 것이다. 약한 계면 층이론은 매우 유용한 개념으로 이는 저분자량성분, 운할제 및 첨가제가 표면으로 이동하여 형성된다고 알려져 있다.¹⁰ 약한 계면층의 예로는 철의 녹과 같은 금속산화물을 들 수 있다. 특히 고분자의 경우 오염물질, 산화방지제 등의 첨가제 및 저분자량성분의 표면이동에 의하여 형성되거나 결정성 고분자의 경우 결정화가 일어나는 동안 표면으로 이동한 저분자량의 물질이 약한 계면층을 형성하는 것으로 알려져 있다. 그러나 약한 계면 층의 존재는 간접적으로 증명된 것뿐이며 이를 분리하여 직접적으로 약한 계면 층의 존재를 증명한 예는 없다. 따라서 약한 계면 층이 접착력과 접착부의 파괴현상에 얼마나 영향을 미치는지는 아직 알 수 없는 상태이다.

I-2. 이소시아네이트와 폴리올의 반응

폴리올과 폴리이소시아네이트의 반응은 양 말단에 이소시아네이트기를 가지고 있는 폴리우레탄 올리고머인 프리폴리머는 다음과 같이 반응이 진행되며, 프리폴리머의 프리이소시아네이트기와 경화제 및 습기와 반응에 의하여 우레아결합을 형성함으로써 고분자량의 폴리우레탄을 생성하여 경화가 진행된다. 모든 우레탄에 대한 화학적 형성의 일반적 진행 경로는 그림.2 와 같다. 이것은 프리폴리머 방법으로 알려졌으며, 최종 폴리머는 두 개의 분리된 단계에 의해서 형성된다. 초기에 디이소시아네이트와 폴리올은 서로 반응하여 프리폴리머라고 불리는 분자량 15,000~20,000인 중간 폴리머를 형성하는데, 보통 강도가 낮거나, 점도가 높은 액체 또는 용점이 낮은 고체의 형태이다. 때때로 저장을 목적으로 0.01~0.1%의 산염화물(ex: 아크릴클로라이드)를 첨가하여 안정화시키기도 하며 최종적으로 디올 또는 디아민 사슬연장제와 반응하여 고분자량의 폴리머로 전환된다. 최종 폴리머가 탄성중합체의 성질을 나타내면 가교결합이라고도 하지만, 일반적으

로는 이 단계를 사슬연장이라고 한다. 또한 촉매 존재 하에서는 폴리올, 디이소시아네이트, 사슬연장제를 동시에 혼합함으로써 완전한 폴리머 형성이 이루어진다. 이 단계는 폴리우레탄 형성의 일단계 공정으로 나타내며, 도식적으로 표시하면 그림 3과 같다.

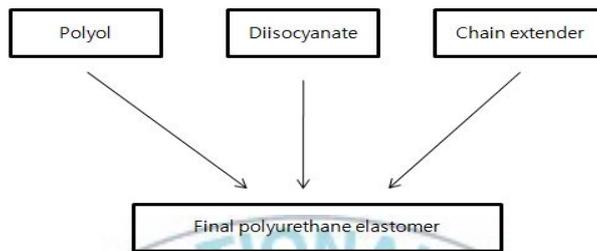


그림 2. 폴리 우레탄의 화학적 형성 경로

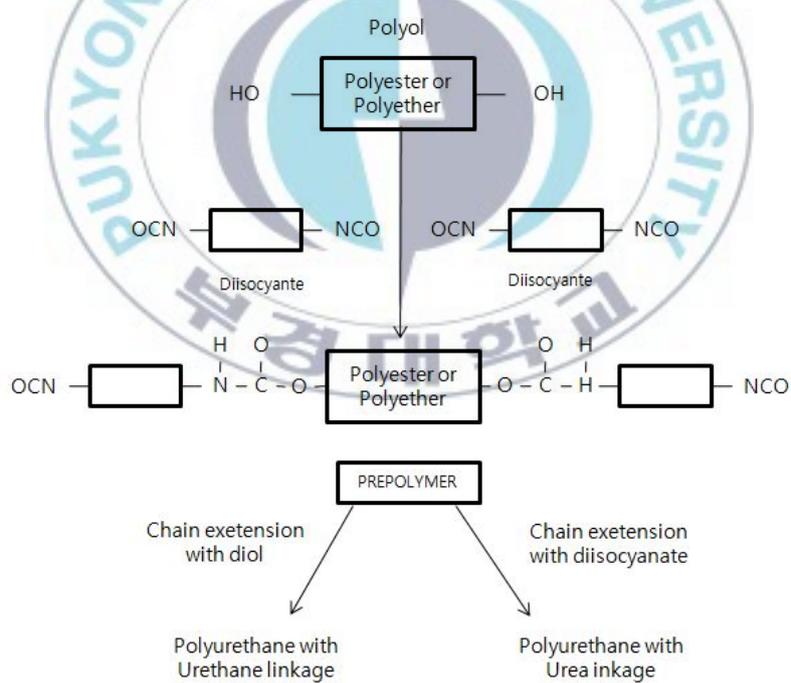


그림 3. 폴리우레탄 형성의 일단계 공정

이소시아네이트의 대표적인 반응으로 다음과 같은 것들이 있다. 이소시아네이트는 히드록시기 이외에도 아민, 카르복실산, 수분과도 쉽게 반응하여 우레아, 아미드, 아민 등이 만들어지며 반응생성물인 우레탄, 우레아 등과도 반응하여 알로파네이트, 뷰렛을 생성한다. 그리고 아민화합물, 카르복실산과의 반응 및 저장 중 촉매의 첨가 없이도 이소시아네이트 자체의 반응으로 생성되는 이량체, 삼량체의 반응 구조식 등을 그림 4에 나타내었다.



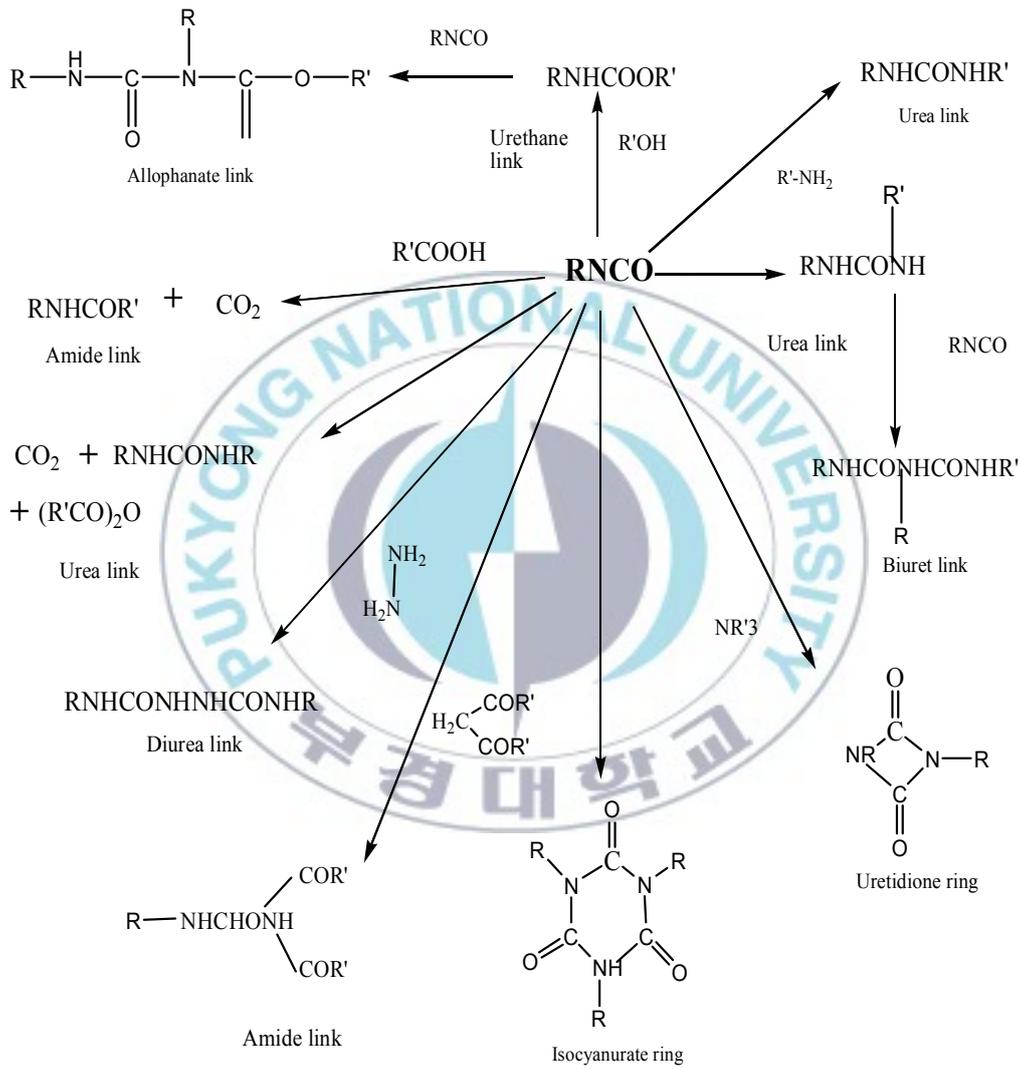


그림 4. 이소시아네이트의 반응 경로

I-3. 혼합비(NCO/OH의 몰비 또는 당량비)에 따른 폴리우레탄의 종류
폴리올과 디이소시아네이트 반응 생성물은 그 혼합비([NCO]/[OH])에 따라 여러 가지 종류의 폴리우레탄을 제조할 수 있다. 일반적으로 접착력, 도료, 실란트 및 습기경화형 폴리우레탄 제조를 위해서는 방향족 디이소시아네이트를 사용할 경우 혼합비([NCO]/[OH])가 1.5~1.8 사이에서 안정한 프리폴리머를 얻을 수 있고, 지방족 디이소시아네이트를 사용할 경우 1.2 이하에서 안정한 프리폴리머를 얻을 수 있다. 폴리우레탄의 종류와 혼합비에 따른 상관관계를 표 1에 나타냈다.



표 1. 폴리우레탄의 종류와 상관관계에 따른 혼합비

Classification		Ratio([NCO]/[OH])
General form		1.3~1.1
Moisture-cured Urethanes		1.6 1.7 1.8 1.9 2.0
One component Blocked Urethanes		1.09(OH + NH ₂)
		1.37
Two component Urethanes	Two-Package, Type VI Urethane. Amine-cured	1.05(OH + NH ₂)
		1.03(OH + NH ₂)
		1.04(OH + NH ₂)
	Two-package, Polyol-cured Urethane, ASTM Type VI	1.04 1.05 1.06 1.07
		1.05
	Twin-Prepolymer System	1.01 1.01 1.03(OH + NH ₂)
Adhesive	One component, Moisture-cured Adhesive	1.8
	One component, Blocked Urethane Adhesive	1.38
	One component, Hot-melt Adhesive	1.05
	Special Adhesives for Rubber, Leather, and Plastics	2.0
	Contact Adhesive	2.0
		@ 1.1:0.2 ㉔ 0:1.1
Caulking Compounds	One component, Caulking Compounds	1.67
		1.25(OH + NH ₂)
	Two component, Urethane Caulking Compounds	@ 2.0:0.8 ㉔ 0:1.1
		@ 2.0:0.6 ㉔ 0.5:1.6
Polyurethane Foams	Flexible Foams	1.03 1.05 1.07 1.08
	Rigid Foams	1(OH + NH ₂)
		1.05(OH + NH ₂)
		1.11 1.25

I-4.소프트, 하드-세그먼트의 형성반응

폴리우레탄 점탄성의 기본특성은 소프트 세그먼트, 사슬그물구조, 사슬결합력 및 가교결합 구조에 관계되어 X선 회절, 열분석 및 기계적 특성 등을 측정함으로써 예측할 수 있다. 2단계 합성 방법으로 폴리우레탄을 합성하는 것은 그림.6.와 같이 폴리올에 디이소시아네이트를 반응시킴으로써 양말단에 NCO기를 갖고 분자량이 15,000~20,000인 프리폴리머를 먼저 합성하고 사슬연장제로서 짧은 사슬의 디올 또는 디아민을 반응시켜 합성하는 방법으로 MDI와 PTMG 및 PPG가 반응하여 소프트-하드 세그먼트의 블록, 짧은 사슬의 1,4 butanediol이 반응하여 하드 세그먼트가 형성되며, MDI와 글리콜 프로필렌 트리올과의 반응에 의하여 그림 6과 같이 3차원 망상구조를 형성한다. 소프트 세그먼트는 사슬길이 1,000~2,000nm, 하드 세그먼트는 훨씬 짧은 150nm로 고려되어서 화학적으로 수소결합을 형성하며, 그림 5에 나타낸 바와 같이 확장 배향으로 표시할 수 있다. 즉, 이소시아네이트와 폴리올이 반응하여 각각 연한 블록 및 단단한 블록들이 순차적으로 연결되어진다. 이러한 프리폴리머 제조법은 중합물의 구조를 보다 균일하게 조절할 수 있다는 장점이 있다.

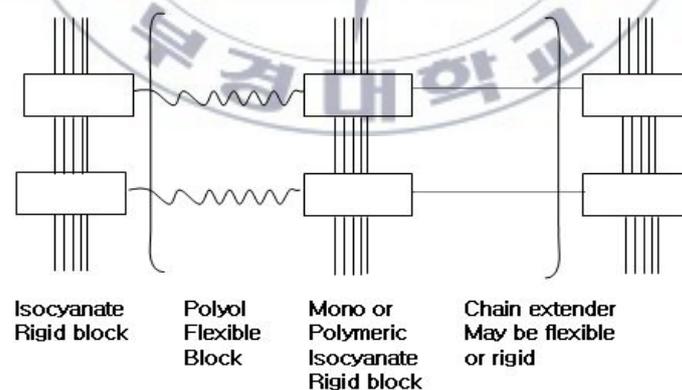
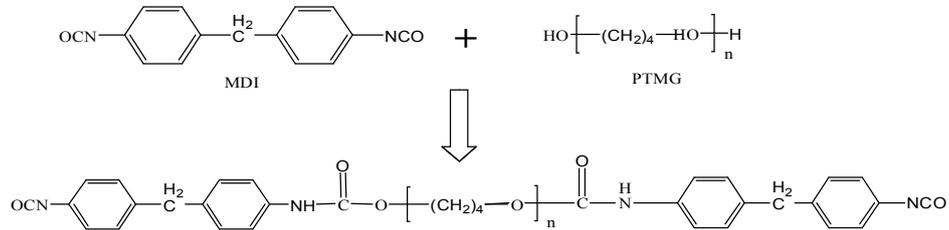
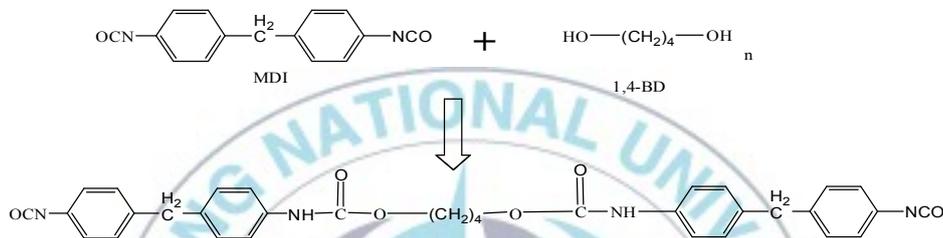


그림 5. 폴리우레탄의 결합 구조



Soft segment



Hard segment

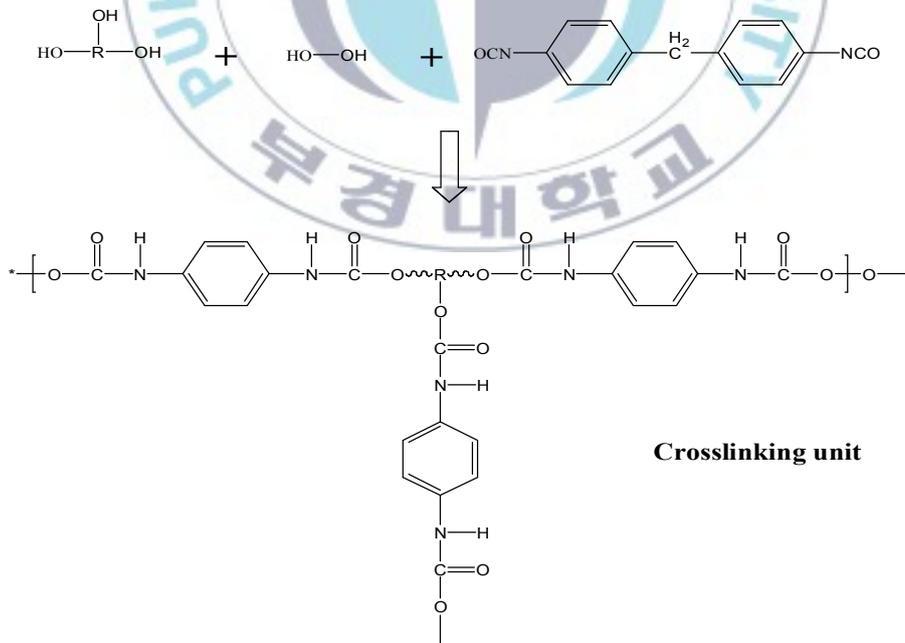


그림 6. 폴리우레탄 soft-hard segment의 생성 반응

I-5. 폴리우레탄의 일반적인 유형.

(a). 폴리우레탄 도료의 일반적인 유형

우레탄 도료는 이소시아네이트가 단지 수지의 골격구조를 변형시키는데 이용되어지는 우레탄 변성 알키드 도료, 잔존되는 이소시아네이트기의 함량이 약 30~40%의 비휘발성 수준으로 종결되는 프리폴리머의 형태인 일액습기경화형 우레탄 도료, 프리폴리머의 이소시아네이트기의 함량이 다소 높은 블록 이소시아네이트 사용 일액형 우레탄 도료, 그리고 프리폴리머의 반응성의 성분을 나누어 놓은 이액형 도료로 분류할 수 있다.

(b). 폴리우레탄 탄성체

폴리우레탄 탄성체는 제조특성을 근거로 분류되며, 액체형, 미립자형, 열가소성 탄성중합체 형태로서 세가지 기본 그룹으로 존재한다. 하지만 그들의 기본 화학적 구조블록은 동일하고 제조 형태는 분자량과 말단 관능기로부터 유도된다.

(c). 액체형 탄성체

이소시아네이트와 폴리머를 반응시켜 프리폴리머 중간체를 제조하며 이러한 액체 프리폴리머는 캐스팅 할 수 있는 우레탄 탄성중합체로서 쇠연장 반응이 수행되도록 이소시아네이트기의 존재가 작지만, 과잉이 되도록 합성한다. 존재하는 디이소시아네이트의 몰비가 더 클수록 미반응 또는 반응할 수 있는 이소시아네이트기의 양은 더 많아져서 쇠연장 반응속도가 더 빨라진다. 이러한 특징은 필요에 따라 프리폴리머계에 있어 가사시간을 조절하는 수단으로서 유용하게 사용될 수 있다.

(d). 미립자형 탄성체

초기에 원료 탄성체가 고분자량의 프리폴리머($M_w=20,000$)로 제조되어지는데 이러한 프리폴리머는 저장안정성을 위하여 디이소시아네이트와 사슬연장제의 몰비를 합성하는 동안 사슬연장제를 약간 과량으로 조정하므로써 히드록시기를 말단에 남겨두게 된다. 따라서 그 자체로는 물성이 너무 약해지므로 유용한 영역까지 내구력을 증가시키기 위하여 쇠를 더 연장시킨다든지 가교결합시켜 사용해야만 한다.

(e). 열가소성 선형 우레탄 탄성체

완전 선형 우레탄 블록 중합체로서 용융제조, 열가소성 물질과 혼합, 용해시키는 기술을 응용, 도료와 접착체에 광범위하게 사용되어지고 있다. 종류로는 가공전후 아무런 화학적 가교결합도 일어나지 않는 상태로 용체에 완

전히 용해되어지는 탄성체와 거공 전 가교결합이 일어나지 않는 상태이지만 후경화를 시킨다면 어느 정도 가교결합 구조를 갖게 되며, 가교결합 후 용제가 불용상태가 되는 탄성체가 있다. 전자는 널리 사용되고 있는 폴리우레탄으로서 전통적인 열가소성 용융기술에 응용 가능하고 후자는 고온이면서 저압의 압축 응고와 환경적인 응력 분해저항이 요구되어지는 곳에 사용될 수 있다.

I-6. 폴리우레탄의 원료

I-6-1. 폴리올

폴리우레탄을 생산하기 위해 이소시아네이트와 짝을 이루어 반응하는 물질이 폴리올이며, 이 폴리올은 분자량과 역비례관계에 있는 OH수로서 그 특징이 나타납니다. 폴리올은 polyether polyol과 polyester polyol의 두가지로 나누어지는데 주로 polyether polyol이 80~90% 정도로 많이 사용되고 있다. Polyether polyol은 알칼리 촉매하에서 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드를 반응시켜 제조하는데 개시제로서는 낮은 분자량의 di,polyfunctional 알코올 또는 아민이 사용된다. 연질폼의 경우, 작용기 3개를 갖는, 예를 들면 분자량이 6000g/mol 정도의 glycerol, trimethylolpropane이 사용되고 경질의 경우 체인 길이가 짧고 더 많은 작용기를 갖는 폴리올이 사용된다. 개시제로는 주로 hydroxyl compound로서 Sugar type이 사용되고 있다. Polyester polyol의 경우에는 di,polycarboxylic acid를 축중합하거나 anhydride와 di-polyalcohol를 축중합해서 제조할 수 있다. 가장 일반적인 polyester polyol은 adipic acid 또는 phthalic anhydride와 탄소 2~6개 정도 포함하고 있는 diglycol과 같은 oligoether diols 또는 glycerol 또는 trimethylol propane과 같은 triols과의 반응으로 얻어지며 elastomers나 연질폼, 경질폼 등의 제조에 많이 사용되고 있다. Polyether polyol을 사용하여 생산된 PU는 기계적 성질은 좋지만 가수분해에 대한 안정성이 뛰어나지 못한 단점이 있는데 상대적으로 점도 편차가 적게 생산할 수 있다. 폴리머형 폴리올은 polyether polyol에 solid가 분산되어 있는 것을 말하며, 폼의 경도를 높이는데 사용된다. 그래프트 폴리올은 일반적인 polyether polyol에 아크릴로니트릴과 스타일렌의 free radical 비닐 공중합에 의해 생산되며, 공정 중에서 비닐 단량체는 polyether polyol의 사슬과 반응한다. (그래프트)폴리우레아 폴리올은 일반적인 polyether polyol에 이

소시아네이트와 아미노폴리올을 반응시켜 제조한다. (Poly Addition 반응)

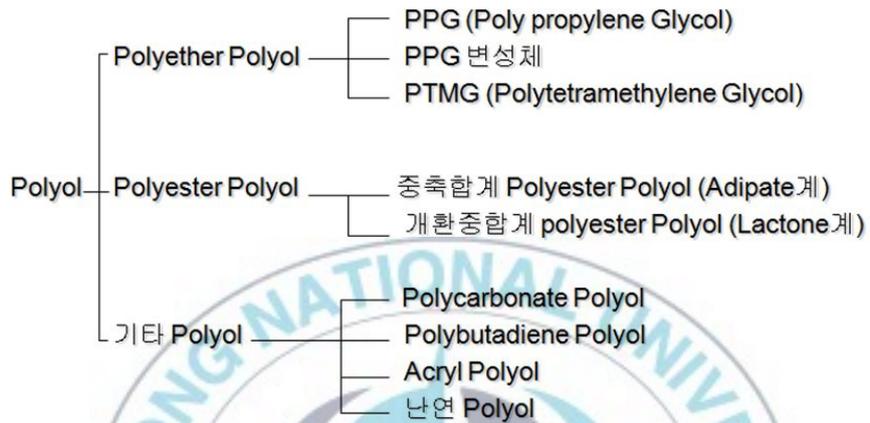


그림 7. 폴리올의 분류

표 2. 구조에 따른 폴리올의 분류

NOTE	화 학 명 및 구 조 식	내 한 성	내 수 성	내 유 성	내 열 성	기 계 적 성 질	C O S T
PPG	<p>Polypropylene Glycol</p> $\text{HO} - \left[\begin{array}{c} \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n - \text{H}$	◎	◎	△	△	△	◎
PTMG	<p>Polytetramethylene Glycol</p> $\text{HO} - \left[(\text{CH}_2)_4 - \text{O} \right]_n - \text{H}$	◎	◎	△	○	○	△
PBA	<p>Polybutylene Adipate</p> $\text{HO} - (\text{CH}_2)_4 - \left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} - \text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \text{C} - \text{O} - (\text{CH}_2)_4 - \text{O} \end{array} \right]_n - \text{H}$	◎	○	◎	◎	◎	○
P(E/B)A	<p>Polybutylene (ethylene/butylene) Adipate m/n = 6/4</p> $\text{HO} - (\text{CH}_2)_4 - \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} - \text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \text{C} - \text{O} - (\text{CH}_2)_2 \end{array} \right\}_m$ $- \left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \text{O} - \text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \text{C} - \text{O} - (\text{CH}_2)_4 - \text{O} \end{array} \right]_n$	◎	○	◎	◎	◎	○
P(E/D)A	<p>Poly (ethylene/diethylene) Adipate m/n = 6/4</p>	△	X	◎	◎	◎	○
P(E/N)A	<p>Poly(ethylen/neopentylene) Glycol m/n = 5/5</p>	△	○	○	◎	○	○

I -6-2. 이소시아네이트

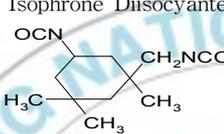
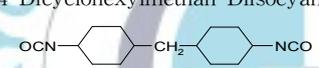
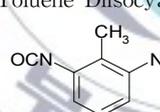
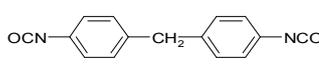
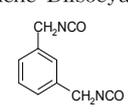
이소시아네이트는 폴리우레탄 화학에 있어서 가장 중요한 물질이다. 이들은 NCO관능기의 구조에 따라 서로 다르며 가장 폭넓게 사용되는 이소시아네이트는 MDI와 TDI이다. 이소시아네이트는 NCO함량% 와 관능기수, 즉 한 분자내에 얼마나 많은 NCO기가 있는지에 의해 성질이 결정된다. 이소시아네이트는 1884년 헨첼(Hentschel)에 의해 발견되었고 두 단계의 합성방법에 따라 생산된다. 첫 번째 단계에서는 포스겐(Phosgene)과 함께 1차 아민(Amine)을 반응시켜 염산을 제거하면서 염화 카바믹산(Carbamic Acid Chloride)을 만들며 이 과정에서 염산을 제거한다. 이 염화 카바믹산은 분리가 잘되지 않지만 염산(Hydrochloric Acid)을 또 한번 제거 하면서 이소시아네이트가 만들어진다. MDI는 모노메릭(Monomeric) MDI와 폴리메릭(Polymeric) MDI의 혼합상태로 얻어진다.(그림8) Monomeric MDI(MMDI)는 MDI 혼합물을 증류하여 얻어지고 NCO기 위치에 따라 두 개의 이성질체가 존재하며, 4,4-MDI는 상온에서 이량체(Dimer)로 되는 경향을 가진 무색의 결정 고체이다. MMDI는 주로 연질 폼, 신발 창, 그리고 열가소성 폴리우레탄(Thermoplastic Polyurethane:TPU)의 생산을 위한 프리폴리머 (Pre-polymer)의 제조에 많이 쓰인다. P-MDI는 갈색의 액체이며 2개 이상의 방향족 환(Ring)과 이소시아네이트 그룹을 가진다. 관능기는 MMDI보다 많지만 NCO함량이 MMDI에 비해 낮기 때문에 반응성은 MMDI에 비해 떨어진다. Toluene Diisocyanate(TDI)도 그림7에서와 같은 방법으로 톨루엔 디아민(Toluene Diamine)으로부터 합성 과정을 통해 합성된다. TDI는 상온에서 낮은 점도를 가진 무색 액체이며 상업적으로 유용한 제품은 2,4와 2,6 이성질체 (Isomer)가 80:20이나 65:35의 비율로 섞인 제품이다.

TDI는 주로 연질 폼(Foam)이나 경질의 탄성체(Elastomer)에 주로 쓰인다. 1,6-Hexanmethylen Diisocyanate(HDI)나 Isophorone Diisocyanate(IPDI)와 같은 지방족 이소시아네이트는 빛,날씨 그리고 열 등에 강한 PU코팅(Coating) 시스템에 많이 쓰이는 물질이다. 지금까지,지방족 이소시아네이트 또한 디아민(Diamine)과 포스겐(Phosgene)으로부터 생산되어 왔으나 최근에 BASF는 포스겐을 쓰지 않는 공정(Phosgene Free Process)으로 지방족 이소시아네이트의 산업 생산을 시작하였다. 지방족 디아민(Diamine)을 출발 물질로 하여 우레아와 지방족 알콜과의 반응에 의해 알킬 우레탄 (Dialkyl-Urethane)이 만들어진다. 이

화합물을 열로써 분리시켜 원하는 지방족 디이소시아네이트로 만들기 때문에 재래의 포스겐 공정과는 달리 염산(Hydrochloric Acid)이 부산물로 나오지 않으며 염산 대신에 암모니아와 끓는점이 높은 할로젠 Free화합물이 나오기 때문에 폐기물의 처리 문제도 거의 없다. 회수되는 지방족 알코올은 공정안으로 다시 넣어 재사용한다. 대부분 많은 응용분야에서 특정 프리포리머(Pre-polymer)가 필요하게 되는데 프리포리머는 폴리올과 과량의 이소시아네이트와의 반응에 의해 말단에 NCO기를 가진다. 프리포리머를 사용하는데 다음과 같은 두가지의 커다란 잇점이 있다. 첫번째로는 프리포리머는 높은 분자량을 가지기 때문에 상대적으로 낮은 증기압을 나타낸다. 이로 인하여 작업하는 장소의 환경을 크게 개선시킬 수 있다. 두번째로는 공정을 좀더 원활히 조절할 수 있기 때문에 생산되는 PU의 물성을 좀더 쉽게 조절할 수 있다는 것이다.



표 3. 구조에 따른 이소시아네이트의 분류

NOTE	화 학 명 구 조 식	Mw	b.p / °C 점도(mPa · S)	비 중	비 고
H-MDI	1,6-Hexamethylene Diisocyanate $\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$	168.2	140/20 (25)	1.04	내황변성 Soft 성 반응성
TMDI	2,2,4-Trimethylhexane-1,6-Diisocyanate $\text{OCN}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NCO}$	212.24			
IPDI	Isophrone Diisocyanate 	223.3	158/10 (15)	1.06	내황변성 내열성
H12MDI	4,4'-Dicyclohexylmethane Diisocyanate 	262.4	180/760 (29)	1.07	내황변성 내수성
TDI	Toluene Diisocyanate 	174.2	120/10	1.22	황변성 반응성 저가
MDI	1,4'-Diphenylmethane-Diisocyanate 	250.3	194-9/5	1.22	황변성 반응성 기계적물성 저가
XDI	Xylene Diisocyanate 	188.2	(4)	1.45	난황변성 (Methyl기) 반응성

I-6-3. 쇠연장제

분자량이 수백단위로서 2가 이상의 OH 관능기가 달려 있다. 중합시에 폴리우레탄내에서 hard segment를 형성하여 강도 및 내마모성 같은 물성과 관련이 있다.



표 4. 구조에 따른 쇄연장제의 분류

NOTE	화학명구조식	Mw	b.p / °C	용해	비고
EG	Ethylene Glycol $\text{HO}-(\text{CH}_2)_2-\text{OH}$	62.07	197.2		
BD	1,4-Butane Diol $\text{HO}-(\text{CH}_2)_4-\text{OH}$	90.12	235	물에 에탄올	
	1,3-Butane Diol $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	90.12			
HD	1,6-Hexane Diol $\text{HO}-(\text{CH}_2)_6-\text{OH}$	118.18	250		
PG	Propylene Glycol $\begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	76.1			
MPD	2-Methyl-1,3-propane Diol $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HOCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	90.12			유연성
NPG	Neopentyl Glycol $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	104.15		물 방향족 탄화수소	내수성
HG	Hexylene Glycol (3-Methyl-1,5- Pentane Diol) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	118.18		물 알콜 에테르	내후성
CHD	1,4-Cyclohexane Dimethanol $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2-\text{OH}$	144.21	mp: 41-61		투명성 내후성 유연성 SK NJC 우림켄텍

I-7. Silane coupling agent

Silane coupling agent⁸는 고분자와 무기, 유기 또는 금속소재와의 복합계에서 화학결합으로 양자의 접착성 또는 친화성을 향상하는 목적으로 사용된다. 원래는 유리섬유 강화 플라스틱 개발과정에서 채용되고 이중 소재간의 접착성 개선과 여기에 수반하는 기계적 강도, 전기적 특성, 내수성, 내후성, 내열성 등의 각종 특성 향상에 중요한 역할을 한다. 실란계 이외에 티타네이트계, 유기크롬착체계, 알루미늄에이트계 등의 유기 금속계,인산계 등이 있다. 어느 것이나 분자 내에 2종 이상의 관능성기를 가지고 있어 무기 또는 금속소재표면과 유기소재표면과의 사이에 강한 결합을 형성한다. 열가소성 수지 중에서 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리카보네이트 등,비교적 극성이 높은 수지에 대해서는 상당한 효과가 있다. 이것은 수소결합 효과 및 젖음, 상용성 효과에 기인한다.

실란 커플링제의 구조는 일반적으로 그림 8.과 같은 구조식으로 표현된다.

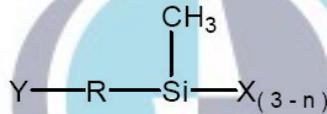


그림 8. 실란 커플링제의 구조

Y는 유기 관능성기, X는 가수분해성기를 나타낸다. 실란 커플링제는 분자 내에 유기 기능성 기와 결합할 수 있는 반응기와 무기재료를 결합할 수 있는 반응기를 함께 갖기 때문에 이들 재료의 계면 결합체로서 작용한다

Y는 유기 관능성기, X는 유기재료와 반응 또는 상용화 하는 부위 이고 비닐기, 에폭시기, 메타크릴록시기, 아미노기와 같은 수많은 기능성 기가 합성되어있다. Y는 알킬렌기에 의해 Si 원자와 결합하여 있기 때문에 화학적 열적으로 안정하다 복합재료에 응용되는 경우,유기 기능성 기로서 어떤 기능성 기를 선택하는가는 무기재료 표면을 유기재료와 결합 또는 상용화 시킨다고 하는 목적에서 생각하면 아주 중요하고 복합재료의 특성개량에 크게 기여한다. 한편 가수분해성기 X는 할로젠기, 알콕시기, 아세톡시기, 이소프로페녹시기, 옥심기, 실라잔기 등의 기능성 기가 대표 예로서 있는데, 현재 판매되고 있는 실란 커플링제의 대부분은 메톡시기 및 에톡시기

와 같은 알콕시기이다. 이것은 앞에서 말한 가수분해성 기 중에서 가장 가수분해하기 어려운 기능성 기가 알콕시기이기 때문이다. 즉 기타의 가수분해성 기에서는 약간의 수분의 혼입 등에 의하여 바로 변질하여 안정한 성능을 발휘하기 어렵고 보존 안전성이 부족하다고 하는 문제가 있고 일반적인 사용에 적합하지 않기 때문이다 알콕시기의 종류에 의해서도 가수분해 속도에 큰 차이가 있다. 메타크릴 기능성 실란 커플링제가 결합되어있는 알콕시기가 에톡시기와 메톡시기인 경우 메톡시기 쪽이 가수분해속도가 빠르다. 지금은 많은 유기 기능성 기의 메톡시 실란과 에톡시 실란이 판매되고 있는데 사용하는 계에 따라서 메톡시 기와 에톡시 기를 선택하여 사용할 수 있게 되어있다. 이 가수분해성기 X는 수용액 중 또는 공기 중의 수분 및 무기재료 표면의 흡착수 등에 의해서 가수분해 되고 무기재료 표면과의 반응성이 풍부한 실란올 기(Si-OH)를 생성한다.



이 실란올 기는 무기재료 표면에 견고하게 흡착 또는 화학결합 하여 고정된다. 기본구조는 $(RO)_3Si-R-Y$ 이며 유기기는 폴리머나 유기표면과 결합하거나 반응한다. 실란올기는 금속, 유리 또는 무기표면과 결합하거나 반응하며 또한 실란 변성 폴리머와 축합반응을 일으킨다. 표면활성화제의 역할을 한다

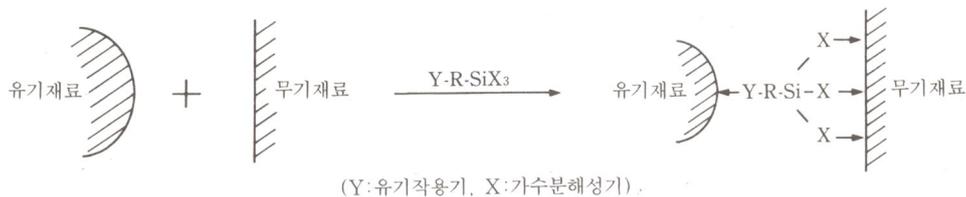
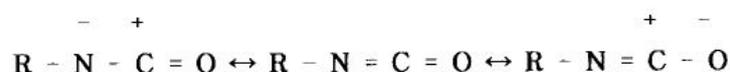


그림 9. 실란 커플링제의 결합형성 구조

II. 서 론

폴리이소시아네이트와 폴리올의 중합생성물인 폴리우레탄 올리고머는 경화제, 수분 등과 반응하여 고분자량의 폴리우레탄 수지나 탄성체가 되어 접착제, 피복제, 코킹(caulking) 및 실란트(sealant)등으로 범용되고 있다.²² 폴리우레탄 중합체는 일액형 성분과 이액형 성분으로 구분하는데, 일액형 성분은 폴리올과 과량의 폴리이소시아네이트의 반응 생성물로 사슬 양 말단에 이소시아네이트기를 가짐으로서 피착제 표면의 수분 또는 경화제 등의 반응에 의하여 요소결합을 형성함으로써 접착력을 발현하는 열가소성 폴리우레탄²³으로서 일반적으로 톨루엔, THF, MEK, MIBK 및 초산부틸 등의 유기용제에 용해시켜 사용하고 있다.²⁴ 이액형 성분은 폴리올 및 폴리이소시아네이트가 주체로서, 폴리올로서는 폴리에스테르 또는 폴리에테르폴리올, 폴리이소시아네이트로서는 지방족, 지환족 및 방향족 이소시아네이트가 일반적으로 사용된다. 폴리우레탄 이액형 성분이 되기 위해서는 폴리올 측 성분으로서 말단 히드록시기가 다가인 폴리올을 프리폴리머와 혼합하여 사용해야만 반응 조정제 등에 의한 변성이 용이하다.²⁵

방향족 및 지방족 이소시아네이트 화합물은 에스테르 또는 에테르 폴리올의 활성화 수소가 질소에 전이되는 부가반응으로 인하여 폴리올의 산소가 이소시아네이트기의 탄소에 친핵공격하여 우레탄결합을 형성하는 메카니즘으로 설명할 수 있다. 이소시아네이트 화합물에서 이소시아네이트기의 불포화 전자구조는 다음과 같은 공명구조를 가지며, 이러한 공명구조는 카르보닐기의 탄소에 양전하가 뚜렷하게 나타나는데, 이는 이온반응 가능성을



나타낸다. 따라서 활성화 수소결합에 의한 착물인 용매-폴리올, 폴리올-폴리올 착물 역시 반응속도에 영향을 미친다. 또한 사슬말단에 이소시아네이트 관능기를 가지는 프리폴리머의 합성에 있어 2개 이상의 관능기를 갖는 프리폴리머는 가교결합으로 그물구조 고분자가 되어 자유 말단사슬이 존재하지 않지만 경화과정에서 자유 말단 사슬이 있으면 고분자를 가소화하여

유연성을 갖는 탄성중합체를 형성하며 물리적인 성질에 영향을 크게 미친다. 그러므로 폴리우레탄은 다중블록중합체(multiblock copolymer)로서 일반적으로 연속된 상을 이루고 소프트 세그먼트(soft segment, SS)와 하드 세그먼트(hard segment, HS)로 구분되는데, 하드 세그먼트는 파라결정(paracrystalline) 또는 유리(glassy) 영역을 이루며 물리적 가교를 형성하여 분자쇄 간의 미끄러짐을 방지하고 수소결합에 의한 우레탄기가 강하게 응집하여 열역학적 안정성을 강화시키는 강직한 분자구조를 가진다. 그리고 폴리우레탄은 합성방법, 소프트 세그먼트의 종류와 분자량, 하드 세그먼트의 구조변화에 따라 여러 종류의 폴리우레탄을 합성할 수 있으며 각기 다른 기계적 성질, 점탄성 거동 및 상혼합 정도의 특성을 나타낸다. 소프트 세그먼트를 형성하는 부분의 분자량이 증가하면 기계적 성질이 더 연해지고, 탄성적으로 되며, 에스테르형 폴리올을 사용하면 기계적 성질과 내열성이 우수하나 내 가수분해성이 좋지 않다. 반면 에테르형 폴리올을 사용하면 저온물성과 내 가수분해성은 우수하나 내열성이 약해진다. 이러한 연성물질을 형성하는 폴리올의 종류에는 폴리에틸렌글리콜(PEG), 폴리옥시프로필렌 글리콜(PPG), 폴리테트라메틸렌 에테르 글리콜(PTMEG 또는 PTMG) 등의 폴리에테르 글리콜과 폴리카프로락톤(PCL), 에틸렌 글리콜(EG), 디에틸렌 글리콜(DEG) 등의 디올과 아디프산(AA)과 테레프탈산(TPA)등의 이염기산을 포함하는 폴리에스테르 폴리올로 구분된다. 또한 물성을 보완하기 위해 폴리에테르 폴리올에 카프로락톤과 같은 폴리올을 혼합하여 사용하면 내 가수분해성과 기계적 성질을 개선할 수 있다. 그물구조의 중합체인 가교구조를 형성하기 위해서 트리올계를 사용하면 물성향상을 유도시킬 수 있다. 그리고 하드 세그먼트를 형성하는 부분으로 방향족 디이소시아네이트를 사용하면 지방족 디이소시아네이트보다 기계적 성질이 우수함이 알려져 있다. 일반적으로 방향족 디이소시아네이트는 톨루엔 디이소시아네이트(TDI), 4-4' 디페닐 메탄 디이소시아네이트(MDI), 자일렌 디이소시아네이트(XDI) 등이 있다. 이와 같이 폴리올, 사슬연장제(chain extender) 및 폴리이소시아네이트의 종류와 분자량, 중합과정 중의 우레탄기의 농도 등에 따라 프리폴리머 수지의 경도, 인장강도, 토르크강도 등을 변화시킬 수 있다. 특히 폴리이소시아네이트는 유기용제에 쉽게 용해되고, 용제와 혼합하여 액상으로 유지가 용이하다. 또한, 폴리이소시아네이트는 비교적 쉽게 자가중합되어 3

차원 폴리머를 형성할 뿐 아니라, 기계적 접착력은 물론 수소결합을 통해 물리적, 화학적 접착력을 동시에 발현하여 강력한 접착력을 가지게 된다. 그리고 폴리우레탄 중합체의 성형재료를 위한 구성 성분으로서는 가소제, 충전제, 안료, 용제, 요변성 부여제(thixotropic agent) 등이 있는데, 이들의 량과 종류에 따른 여러 가지 제품이라 다양한 성질의 고분자들이 제조되고 있다. 이러한 응용으로서는 하드-소프트 세그먼트 매트릭스 사이의 열역학적 비상용성에 기인하여 하드 세그먼트의 영역이 점성의 소프트 세그먼트에서 물리적 가교점 또는 충전제용 역할을 함으로써 자동차 범퍼, 발포제, 섬유, 가구용 쿠션, 생체적합성 의료용 재료, 코팅 용도로 쓰이는 탄성재료, 건축용 단열재, 신발재료 및 인공피혁 등에 폭넓게 사용 될 수 있다.²⁶ 최근들어 유기용제의 사용으로 발생하는 작업장 및 대기의 환경오염에 줄이기 위하여 high-solid 및 물을 용제로하는 수분산성 폴리우레탄의 적용이 증가되고 있다. 수분산성 폴리우레탄 필름은 소프트 및 하드 세그먼트의 조성변화에 의하여 폭넓은 물리적 성질을 갖게 할 수 있으며, 사슬 연장제로서의 1,4-부탄디올은 디이소시아네이트기와 반응하여 폴리우레탄의 점탄성, 열적, 기계적, 전기적 및 물리화학적 특성에 영향을 끼친다고 보고되어 있다.²⁷ 그러므로 세그먼트드 폴리우레탄은 폴리올과 사슬연장제의 몰 비를 변화시킴으로서 단단한 플라스틱으로부터 상대적으로 연한 탄성체로 단순히 변화시킬 수 있는 구조와 특징을 갖는 고분자 중합체를 제조할 수 있다. 소프트 세그먼트는 실온에서 고탄성을 갖는 중합된 분자량이 500~5000 범위의 디올이 사용되고, 반면에 하드 세그먼트는 디이소시아네이트와 저분자량의 디올(사슬연장제)로 구성되어 있다. 일반적으로 에스테르형 폴리올을 사용할 경우에 기계적 성질과 내열성이 우수하나 내가수분해성이 약한 단점이 있어 본 연구에서는 silane coupling agent를 사용하여 물성을 개선하고자 하였다.

II-1. 시약

폴리올은 polytetramethylene glycol (PTMG, Mw=2,000) BASF사의 제품을 polyhexamethylene carbonate diol (PCD, Mw=2000)는 Asahi kasei 사의 제품을 polybutylene (ethylene/butylene) adipate는 송원산업의 제품을 사용하였다. 쇠연장제는 1,4-butane diol (BD, Mw=90)을 이소시아네이트는 ,4'-diphenylmethane-diisocyanate (MDI, Mw=250)를 사용하였다. 실란커플링제는 Shinetsu 사의 isocyanate계 silane (KBE-9007) 제품을 사용하였다. 5개의 sample을 합성하였으며 배합비는 표 5와 같고 반응 scheme은 그림 10에 나타내었다. 표에 나타난 배합비는 무게비로 모든 sample의 투입량은 일정하며, silane coupling agent의 양을 전체 투입량에 대하여서 0%에서 1%까지 달리하여 중합하였다.

표 5. 3-Isocyanatopropyl triethoxy silane이 첨가된 PU 배합비

		Si-0	Si-0.3	Si-0.5	Si-0.7	Si-1.0
PTMG-2000		100	100	100	100	100
PCD-2000		170	170	170	170	170
SS-2046		70	70	70	70	70
BDO		10	10	10	10	10
MDI		60	60	60	60	60
SILAN E	wt%	0	0.3	0.5	0.7	1
	mol%	0	0.36	0.6	0.84	1.24

*wt%: 전체 투입 무게에 대한 silane의 무게비율

*mol%: Polyol 투입 몰에 대한 silane의 몰비

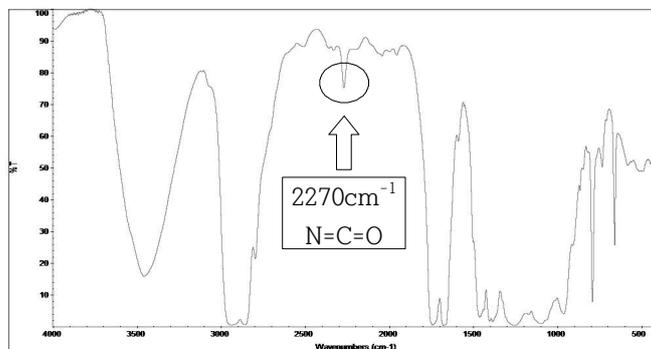
II-2. 폴리우레탄의 합성

Sample은 silane coupling agent의 양을 전체 투입량에 대하여 0 wt%, 0.3 wt%, 0.5 wt%, 0.7 wt%, 1.0 wt%로 다르게 하여서 중합하였다. 중합은 다음과 같은 순서로 이루어졌다. 4구 플라스크에 폴리올(SS-2046/PTMG-2000/PCD-2000/BDO)을 전량 투입한다. 그런 다음 heating mantle에 플라스크를 설치한 다음 콘덴서와 질소가스 및 온도계를 연결한다. 온도는 75°C~85°C를 유지한다. 적정온도에 이르렀을 때 silane coupling agent을 투입한다. silane coupling agent를 투입한 후 octyltin계 촉매를 소량 투입한다. 실험에 사용한 silane coupling agent는 한쪽에 이소시아네이트 관능기를 가지고 있다. FT-IR 스펙트럼의 2270 cm⁻¹대 peak에서 결합하지 않은 free 이소시아네이트 peak를 확인할 수 있다. 촉매를 투입하고 시간이 경과함에 따라 이 peak는 감소하다가 사라진다. 이 peak를 통하여서 silane coupling agent가 폴리올과 반응, 결합하였는지를 확인할 수 있다. peak가 사라지면 일단계 반응이 끝난 것으로 판단하고 용제를 투입하고 30분간 교반을 시킨다. 그 후 MDI를 투입한다. silane coupling agent의 양은 전체 폴리올의 투입몰비에 비하여서 소량이기 때문에 아직 반응하지 않은 폴리올들이 많이 남아있다. MDI는 이 미반응 폴리올들과 반응하여서 우레탄 결합을 형성하게 된다. MDI에도 이소시아네이트기가 양 말단에 있기 때문에 FT-IR 스펙트럼의 peak를 통하여서 반응 진행정도를 알 수 있다. peak가 다 사라지면 반응이 종료된 것으로 판단한다.

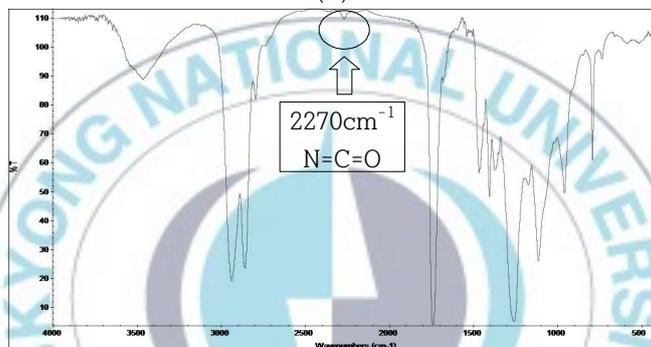
III-결과 및 토론

III-1. 폴리우레탄의 합성

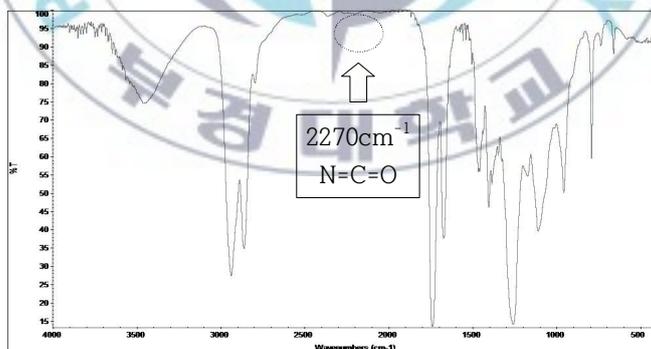
Sample은 silane coupling agent의 양을 전체 투입량에 대하여 0 wt%, 0.3 wt%, 0.5 wt%, 0.7 wt%, 1.0 wt%로 다르게 하여서 중합하였다. 중합은 다음과 같은 순서로 이루어졌다. 4구 플라스크에 폴리올(SS-2046/PTMG-2000/PCD-2000/BDO)을 전량 투입한다. 그런 다음 heating mantle에 플라스크를 설치한 다음 콘덴서와 질소가스 및 온도계를 연결한다. 온도는 75°C~85°C를 유지한다. 적정온도에 이르렀을 때 silane coupling agent을 투입한다. silane coupling agent를 투입한 후 octyltin계 촉매를 소량 투입한다. 실험에 사용한 silane coupling agent는 한쪽에 이소시아네이트 관능기를 가지고 있다. FT-IR 스펙트럼의 2270 cm^{-1} 대 peak에서 결합하지 않은 free 이소시아네이트 peak를 확인할 수 있다. 촉매를 투입하고 시간이 경과함에 따라 이 peak는 감소하다가 사라진다. 이 peak를 통하여서 silane coupling agent가 폴리올과 반응, 결합하였는지를 확인할 수 있다. peak가 사라지면 일단계 반응이 끝난 것으로 판단하고 용제를 투입하고 30분간 교반을 시킨다. 그 후 MDI를 투입한다. silane coupling agent의 양은 전체 폴리올의 투입몰비에 비하여서 소량이기 때문에 아직 반응하지 않은 폴리올들이 많이 남아있다. MDI는 이 미반응 폴리올들과 반응하여서 우레탄 결합을 형성하게 된다. MDI에도 이소시아네이트기가 양 말단에 있기 때문에 FT-IR 스펙트럼의 peak를 통하여서 반응 진행정도를 알 수 있다. peak가 다 사라지면 반응이 종료된 것으로 판단한다.



(a)



(b)



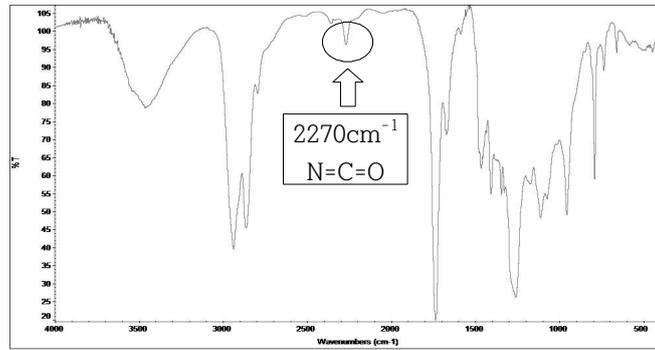
(c)

그림 10. polyol에 silane coupling agent, catalyst
를 투입한 후의 FT-IR spectrum

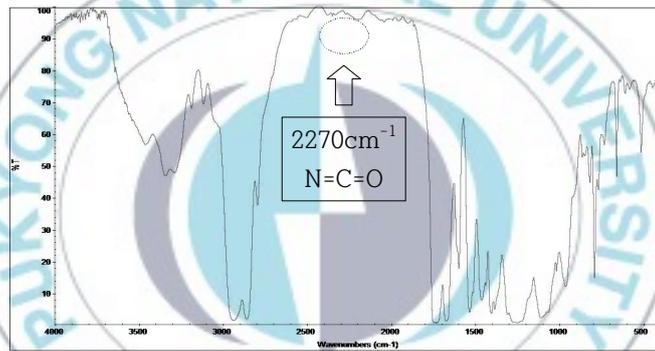
(a) silane coupling agent 투입 직후;

(b) silane coupling agent 투입 1시간 후;

(c) silane coupling agent 투입 2시간 후.



(a)



(b)

그림 11. MDI 투입한 후의 FT-IR spectrum
 (a) MDI 투입 직후; (b) 반응 종료

점도는 BROOKFIELD사의 LVDV-II PRO를 사용하였으며 #3 spindel로 0.6 rpm의 속도로 30℃에서 측정하였다. 고형분은 150℃로 setting되어 있는 드라이오븐에 30분간 넣어서 용제를 모두 날려 보낸 후에 측정하였다. Sample의 점도는 31,500~34000cps/30℃였고, 점도는 모두 70(±1)%였다.

표 6. Sample의 점도와 고형분

	점도 (30℃)	고형분(%)
Si-0	32,000	70.2
Si-0.3	34,000	70.5
Si-0.5	33,400	69.3
Si-0.7	31,500	70.0
Si-1	32,300	69.5

GPC는 영린기기사의 YL9112를 사용하여서 측정하였다. 전개용매로는 THF를 사용하였으며 1%로 sample을 희석하여 수평균분자량과 중량평균분자량을 측정하였다. Silane coupling agent를 소량첨가한 생성물의 분자량에 미치는 영향 및 분자량에 따른 물성 변화를 평가해 보기 위해서 측정하였다.

표 7. Sample의 분자량 측정

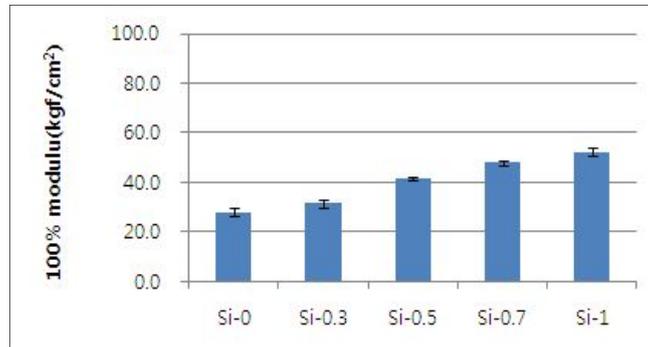
	M_n	M_w	P.D
Si-0	15630	39020	2.49
Si-0.3	16350	39940	2.44
Si-0.5	14250	35620	2.49
Si-0.7	19860	48230	2.42
Si-1	18360	44300	2.41

III-2. 물성 측정

III-2-1. Modulus 측정

Modulus는 재료의 경도와 연도를 나타내며 제품의 특성을 예측하여 볼 수 있다. Sample은 Bar coater를 이용하여 0.2 mm 두께의 필름을 제조하였다. INSTRON사의 3365 model로 100 mm/min의 속도로 잡아당겨서 sample의 modulus를 측정하였다. 100% modulus는 시편의 인장길이가 2배가 되는 지점을 T. S(Tear Strength-인열강도)는 시편이 파괴되는 지점을 나타낸다. Elongation은 시편이 파괴되기 전까지 늘어난 길이를 나타낸다. 측정결과 silane coupling agent의 함량이 0.3 wt%일 때 인열 강도(Tear Strength)와 신장률이 가장 높게 나타났다. 100% modulus는 silane coupling agent의 투입량에 비례하여서 높아졌으나, 결합력이 증가하여 film이 보다 hard한 물성을 띠므로 elongation은 반비례하는 경향을 나타내었다.





(a)



(b)



(c)

그림 12. Sample의 film 시편 물성 측정 결과
(a) 100% modulus; (b) tear strength; (c) 신장율.

III-2-2. 내용제 Test

0.2 mm 두께로 만들어진 필름을 혼합 용제(DMF/MEK=6/4)에 168 hr 침지하여 내용제성을 측정하였다. 제품이 경화된 후, 용제에 대하여 안정성을 무게 감소로부터 알 수 있으며 내구성에 대한 근거로 사용된다. Test 결과, sample의 무게 손실은 없었으며 외관의 변화 또한 없음을 확인했다. Sample 모두 경화 시 충분한 내용제성을 가지고 있음을 알 수 있다.

표 8. 내용제 Test 결과

		Si-0	Si-0.3	Si-0.5	Si-0.7	Si-1.0
무 게	0hr	0.35	0.33	0.35	0.36	0.33
	168hr	0.34	0.33	0.35	0.35	0.33
외관		변화없음	변화없음	변화없음	변화없음	변화없음

III-2-3. 내열성 Test

내열성은 열에 대한 내구성을 확인할 수 있는 자료이다. 제조된 필름을 70°C의 dry oven에서 7시간 이상 건조시킨 다음, 1 x 8 cm²의 크기로 절단하여 sample을 제조하였다. Dry oven안에 1 g짜리 추를 매달아 120°C에서부터 10분마다 온도를 10°C씩 승온시키면서 늘어난 정도와 끊어지는 온도를 확인한다. Silane coupling agent를 0.3wt% 첨가하였을 때 내열성이 가장 좋았으며, 첨가량이 증가함에 따라 내열성이 점점 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이것은 일정한 표면적에서 단층을 형성한 이외의 silane coupling agent는 오히려 물성을 저하시킨 것으로 판단된다.

표 9. 내열성 Test 결과

	Si-0	Si-0.3	Si-0.5	Si-0.7	Si-1.0
온도(°C)	130	150	140	140	130

III-2-4. 접착력 측정

고무와 인조가죽 두 가지의 재질을 사용하여 접착력을 측정하였다. 고무는 신발의 내부재질 또는 기타 산업용 제품에 많이 적용되고 있는 재료이며 인조가죽은 신발의 표피 등에 사용되고 있다. 두 재질의 접착강도를 통하여서 sample을 적용시 어느정도의 물성을 기대할 수 있는지 예측할 수 있다. 측정 방법은 2.5 cm x 11 cm 크기의 고무와 인조가죽을 준비한 다음, 고무는 고무와, 인조가죽은 Skin과 함께 sample을 도포하여 접착력을 측정하였다. 접착 후 상온(temp:25 °C/humidity: ?%)과 내가수 분해기(temp: 70 °C/ humidity: 95%)에 1주일간 방치하면서 시간에 따른 접착력의 변화를 INSTRON기로 측정하였다.



Ⅲ-2-4-1. 상온에서 고무시편에 대한 접착강도의 변화

상온에서 시편을 놓아둔 후 시간에 따른 접착강도의 변화를 관찰하였다. 그 결과 상온에서는 시간이 지나도 접착강도에 별다른 변화가 일어나지 않았다. 접착 후 접착제와 피착제 사이의 다른 추가적인 반응이 일어나지 않았음을 알 수 있다.



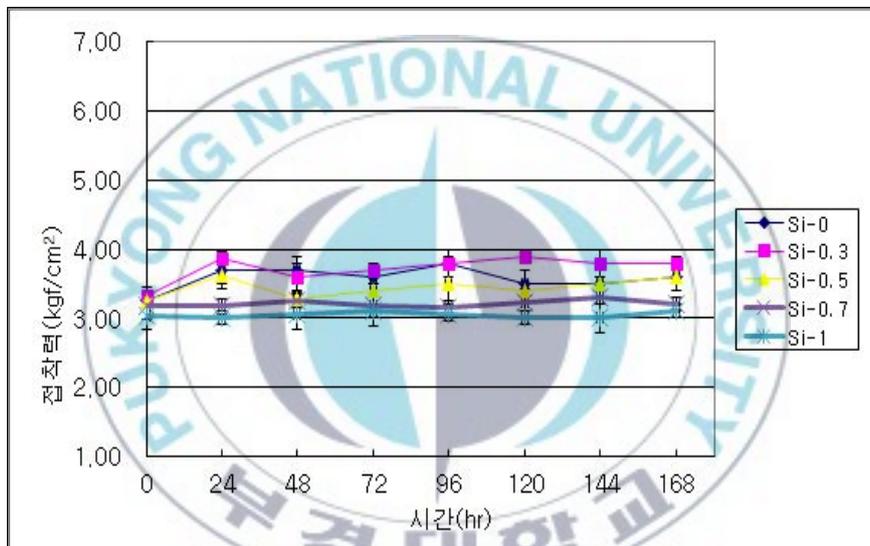


그림 13. 상온에서 고무시편에 대한 접착강도의 변화

III-2-4-2. 내가수분해기에서 고무시편에 대한 접착강도의 변화

70 ℃, 상대습도 95%의 내가수분해기에 접착한 시편들을 화주일간 방치한 뒤 하루동안 건조시킨 후, 접착강도를 측정하였다. 이 방법은 Adidas에서 제품을 Test하는 방법으로 70 ℃, 상대습도 95%에서 1주일은 상온에서 1년에 상응하는 시간으로 간주하고 있다. 이 테스트로 silane coupling agent첨가가 내가수성에 어떠한 영향을 미치는지 알 수 있다. 측정 결과, Silane coupling agent 미첨가 시편은 내가수분해기 방치 후에도 접착력의 변화가 없음을 알 수 있다. 그러나 silane coupling agent를 첨가한 시편은 분자량이 비슷함에도 72~96 hr 사이에서 접착력이 160~180% 가까이 증가함을 보였다. 이러한 결과는 silane coupling agent 내의 관능기가 내가수분해기 내의 온도와 수분에 의해서 접착제간, 접착제와 피착제간에 추가적인 화학결합을 일으켜서 증가한 것으로 판단된다.



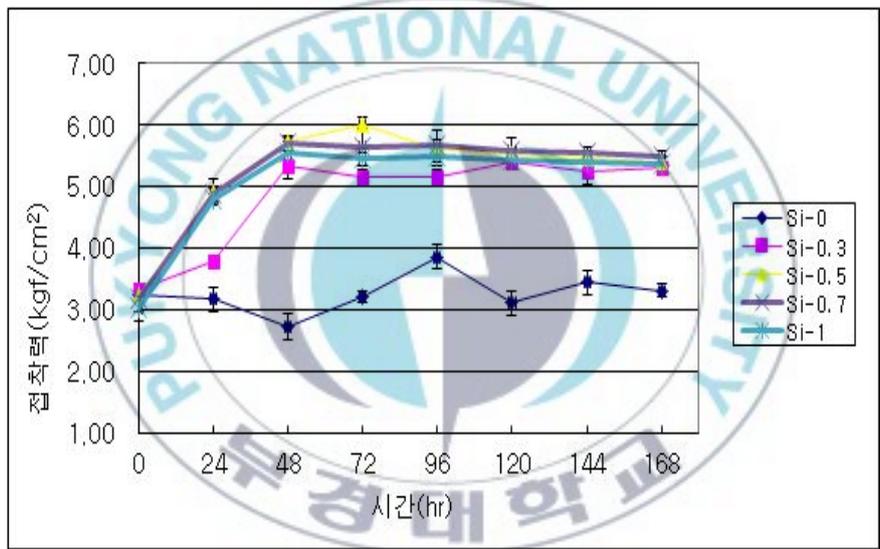


그림 14. 내가수 분해기에서 고무시편에 대한 접착강도의 변화

III-2-4-3. 상온에서 Skin에 대한 접착강도의 변화.

이형지에 Skin을 Bar coater로 0.2 mm 두께의 필름을 만들어서 70℃ dry oven에 4시간 이상 건조시킨다. 그 후 인조가죽과 Skin을 접착시킨 후 상온에 방치하면서 시간에 따른 접착력의 변화를 관찰하였다. 접착력은 silane coupling agent의 양에 비례하여서 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 silane coupling agent 내 silicone의 영향으로 표면장력이 감소하여서 습윤성이 증가한 것이 원인으로 판단된다.



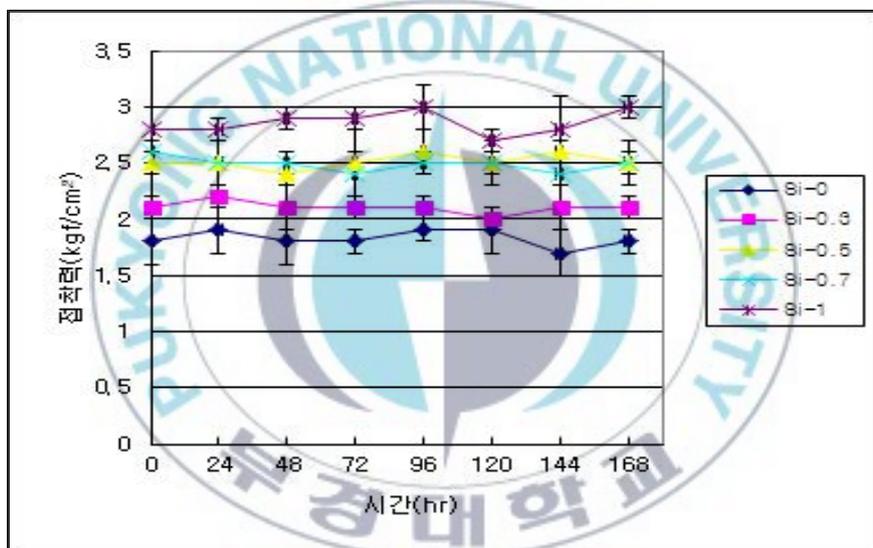


그림 15. 상온에서 인조가죽에 대한 접착강도의 변화

III-2-4-4. 내가수 분해기에서 Skin에 대한 접착강도의 변화.

Skin과 인조가죽을 접착한 후에 내가수 분해기에 놓아둔 후 시간에 따른 접착력의 변화를 관찰하였다. 고무 접착력이 증가했던 것과 다르게 인조가죽과 Skin 접착시에는 접착력이 감소하는 것을 볼 수 있었다. 이것은 고무와 인조가죽 간 표면의 차이 때문인 것으로 판단된다. 고무는 그 구조가 치밀하여서 수분의 침투가 어려운 것에 비하여서 인조가죽의 경우에는 구조에 다량의 수분 침투가 용이하다. 수분의 침투때문에 폴리우레탄 결합이 분해되는 속도가 silane coupling agent 화학결합의 속도보다 빠르기 때문에 접착력이 감소하는 것으로 판단된다.



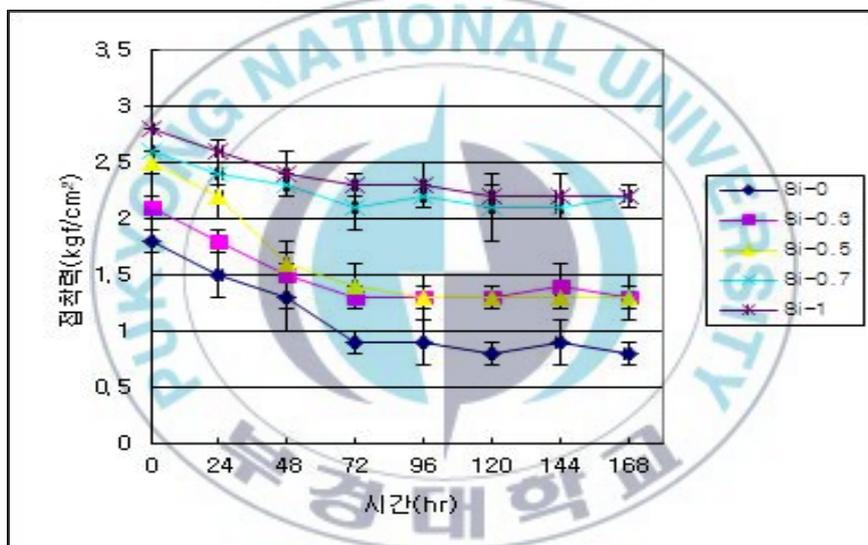


그림 16. 내가수 분해기에서 인조가죽에 대한 접착강도의 변화

III-4-5. Skin에 대한 접착각 측정

인조가죽에 대한 Sample의 초기 접착력 차이를 알아보기 위하여서 접착각을 측정하여 보았다. 측정 결과 Silane coupling agent의 첨가량에 비례하여서 접착각이 감소하는 것을 확인하였다. 접착각이 감소한다는 것은 피착제 표면과 보다 넓은 접착면을 가진다는 것으로 접착력과 비례 관계에 있다. 그러므로 시험시편에 대한 젖음성이 증가함에 따라 접착력이 상승하는 것으로 판단된다.



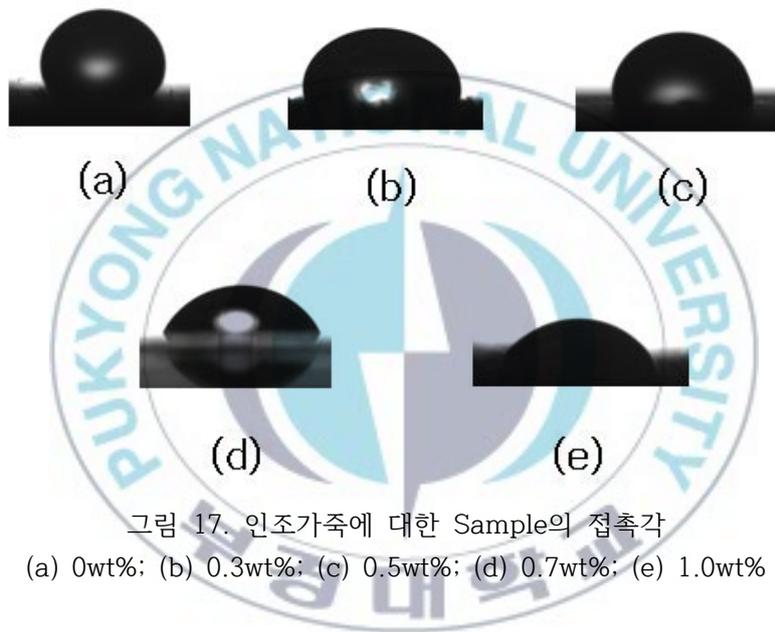


그림 17. 인조가죽에 대한 Sample의 접촉각
(a) 0wt%; (b) 0.3wt%; (c) 0.5wt%; (d) 0.7wt%; (e) 1.0wt%

IV. 결 론

Sample의 가사시간(Pot-life)는 Si-0.3이 40분대로 가장 길었으며, silane coupling agent가 첨가된 sample의 가사시간이 증가하였다. Modulus는 첨가된 silane coupling agent의 양에 비례하여서 증가하였지만, 필름 자체의 물성이 hard한 경향을 띄어서 elongation이 감소하는 경향을 나타내었다. 내용제성과 내열성에서도 silane coupling agent가 첨가된 sample이 뛰어난 물성을 보였다. 상온 접착력에서 고무/고무계에서는 silane coupling agent 첨가에 따른 접착력의 변화를 나타내지 않았으나 내가수분해기(고온)에 놓아두었을 때는 48~72hr이 경과하였을 때를 정점으로 접착력이 증가하는 것을 볼 수 있었다. GPC 측정 결과 분자량이 큰 차이가 나지 않는데 내가수분해기에 두었을 때 접착력이 증가한 것은 silane coupling agent의 에톡시기가 축합반응을 일으켜 접착제간, 접착제와 피착제간 결합을 형성한 것으로 판단된다. 인조가죽에 sample을 접착시켰을 때 초기접착력이 증가하는 것은 silane coupling agent의 첨가량에 따라 표면장력이 감소하여 젖음성이 향상된 것이 원인으로 판단된다. 그리고 sample로 접착시킨 시편들을 내가수분해기에 두었을 때는 고무시편의 접착력 상승과 달리 접착력이 시간에 따라 점점 감소하는 것을 볼 수 있었다. 고무는 표면이 수분이 침투하기 어렵게 조밀한 구조인데 반해, 스킨의 표면은 수분이 다량으로 침투하여 silane coupling agent가 화학결합을 일으키는 속도보다 수분때문에 폴리우레탄기가 분해되는 속도가 더 빠른 것이 원인으로 판단된다. silane coupling agent를 사용하였을 때 물성이 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

감사의 글

대학원 2년의 시간동안 저를 물심양면으로 도와주신 담당교수이셨던 박찬영 교수님께 감사의 마음을 전합니다. 그리고 실험적인 부분이외의 것들까지 세심하게 지도해주셨던 이원기 교수님께도 감사의 마음을 전합니다. 그리고 묵묵히 저를 믿어주고 뒷바라지 해 주셨던 부모님과 아내 정현진, 그리고 현욱이와 은서에게도 감사의 마음을 전합니다. 그리고 처가 장인 장모님과 형님과 처형에게도 감사의 마음을 전합니다. 소중한 오투 친구들에게도 감사의 마음을 전합니다. 학교 동기들과 실험실 선배들에게도 감사의 마음을 전합니다. 지금까지 지나온 과정들이 그랬었지만 앞으로 나아갈 길 또한 저 혼자만의 힘과 능력으로는 어렵고 불가능하다고 생각합니다. 이 2년의 경험을 늘 되새기며 주변 사람들과 시너지의 효과를 내는 사람이 되도록 하겠습니다.



V. 참고 문헌

1. A. J. Kinloch, "Adhesion and Adhesives", Chapman & Hall, London, 1984
2. G. Oertel and M. Dollhausen, "Polyurethane Handbook". Hanser Publishers, Munich, 1985, pp. 548~5574. D.J. Arrowsmith Trans. Inst. Metal Finish 48, 88(1969)
3. K. Katio, Polymer, 9, 419 (1968)
4. A. Rantell, Trans. Inst. Metal Finish 47, 197 (1969)
5. L.E. Perrins and K. Pettett, Plastics and Polymers, 39, 391 (1971)
6. R.P. Wool, J. Polym. Sci. Polym. Letters, 20, 7 (1982)
7. R.S. Ragahava and R. W. Smith, J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed, 27, 2525(1981)
8. S.S. Voyutskii, Adhesive Age, 5, 30(1962)
9. R.M. Vasenin, Adhesive Age, 8, 21(1965)
10. P.G. de Gennes. "Microscopic Aspect of Adhesion and Lubrication" (J. M. Georges Ed), Elsevier, Amsterdam, 1982
11. R.P. Wool, Rubber Chem. Technol., 57, 307 (1984)
12. R.P. Wool. Rubber chem, Technol., 57, 307(1984)
13. B.V. Deryaguin, Research, 8, 70 (1955)
14. W. Possart and A. Roder, Phys. Status Solid A, 84, 319(1984)
15. S. M. Skinner, R. L. Savage, and J. E. Rutzler, J. Appl. Phys., 24, 439(1953)

16. G. H. Harrach and B. N. Chapman, *Thin Solid Films*, 13,157(1972)
17. W. G. Potter, "Epoxy Resins", Iliffe, London, 1970.
18. L. Pauling, "The Nature of The Chemical Bond" Cornell University Press, New York, 1960
19. R. N. O'Brien and K. Hartman, *J. Polym. Sci.*, C34, 293(1971)
20. E. P. Plueddmann, "Silane Coupling Agent", Plenum, New York, 1982
21. J. J. Bikerman, *Ind. Eng. Chem*, 59, 40 (1967)
22. T. Kajiyama and W.J. Mcknight, *Macromolecules*, 2, 254(1969)
23. E. N. Doyle, "The Development and Use of Polyurethane Products" McGraw-Hill Co.. Inc.. New York, 1984, pp.5,16,24~62,93,212,224~231.
24. C. Hepburn, "Polyurethane elastomers", Applied Science Publishers, London, 1982, pp.3~4, 27~48, 50
25. I. Skeist and C. S. Schollenberger, "Handbook of Adhesive", Van Nostrand Reinhold Co..Inc., New York, 1989. pp.359~380
26. G. Oertel and M. Dollhausen, "Polyurethane Handbook". Hanser Publishers, Munich, 1985, pp.548~557
27. Y. Minoura, S. Yamashita, H. Okamoto. and T. Matsou, *Rubber Chem. Technol.*, 52,920(1979)