

습기경화형 폴리우레탄 핫멜트의 접착물성

장영욱[†] · 김재범 · 정경호* · 전영식** · 정진수***

한양대학교 화학공학과, *수원대학교 고분자공학과, **(주)서일화학,

***중소기업진흥공단 중소기업연수원

(1998년 9월 7일 접수)

Adhesion Properties of Moisture-Curable Polyurethane Hotmelt

Young Wook Chang[†], Jae Beum Kim, Kyung Ho Chung*, Young Sik Chun** and Jin Soo Jung***

Dept. of Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 425-791, Korea

*Dept. of Polymer Engineering, The University of Suwon, Suwon 440-600, Korea

**Seo-Il Chemical Co., Ansan 425-110, Korea

***Small Business Training Inst., Small & Med. Ind. Prom. Co., Ansan 425-130, Korea

(Received September 7, 1998)

요약 : MDI와 에스테르타입의 폴리올인 EBA, NBA, HA를 각각 반응시켜 이소시아네이트 말단기를 갖는 다양한 우레탄 프리폴리머를 합성하였다. 합성된 프리폴리머는 상온에서는 100% 고형분이었으며, 약 80°C로 가열하면 용융되어 도포에 적당한 흐름성을 나타내었고, 냉각하면 고화되고 습기와 반응하면서 서서히 경화되었다. 대기중의 습기와 반응하여 경화된 우레탄수지의 인장물성은 폴리올의 구조에 따라 특징적인 거동을 나타내었다. 접착력은 EBA, NBA, HA순의 큰 값을 나타내었으며, 이는 동일한 조건에서 가교된 우레탄수지의 파단에너지와 같은 경향을 나타내었다. 또한, 접착조인트의 파괴는 모두 접착제 자체에서 일어났으며, 시험속도가 증가함에 따라 증가하였다. 이로 미루어, 우레탄 핫멜트 접착제 자체의 강인성이 접착력을 결정하는 주요 요인임을 알 수 있었다.

ABSTRACT : Isocyanate terminated urethane prepolymers were synthesized by the reaction of 4,4'-dimethyl phenyldiisocyanate(MDI) and ester type polyols such as ethylene glycol/butanediol adipate(EBA), neopentylglycol/butanediol adipate(NBA) and hexanediol adipate (HA). All of the NCO-terminated urethane prepolymers are solid at room temperature, but they become mobile enough to be disposed onto a substrate upon heating about 80°C. Subsequently, they are solidified and cured through the reaction with moisture. Tensile behavior of the urethane hotmelt exhibits characteristic features depending on the type of polyol. The adhesive strength determined by single lap shear joint is higher in order of HA, NBA and EBA based urethane hotmelt, which can be correlated with the magnitude of breaking energy of the cured films. The failure mode are cohesive for all cases and the adhesive strength increases as the test

[†]대표저자(e-mail : ywchang@mail.hanyang.ac.kr)

is performed faster. This indicates that the strength of the adhesive joint is primarily dependent upon the bulk properties of the adhesives.

Keywords : urethane prepolymer, hotmelt adhesive, moisture curable, adhesive strength.

I. 서 론

자동차, 항공기, 전기전자 제품 등 조립산업분야가 급속히 발전함에 따라 접착제의 수요가 급격히 증가하고 있으며, 더불어 요구되는 물성도 매우 다양화되어 접착제의 합성 및 관련 물성에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.¹ 접착제로는 대개 고분자수지가 사용되고 있는데, 피착체에 도포된 후 고화되는 공정에 따라 화학반응형, 용제형, 핫멜트형 등으로 크게 구분될 수 있다. 이중, 핫멜트 접착제는 상온에서 용매가 포함되어 있지 않은 100% 고형분물질로써 열에 의해 용융되어 피착체에 도포된 후 냉각, 고화가 이루어지며 접착력을 발휘하게 되는 접착제이다. 이들은 여타의 접착제에 비해 무용제 타입이므로 환경문제가 없고 증발이 필요없기 때문에 접착공정이 간편하고 다양한 기재에의 접착이 가능하여 포장, 책제본, 전자, 자동차, 전기전자등 응용분야가 점차 넓어지고 있다.^{2,3}

핫멜트 접착제는 에틸렌-비닐아세테이트 공중합체, styrenic 블록공중합체, 폴리아미드나 폴리에스테르 수지 등을 주성분으로 하며 다양한 요구물성을 만족시키기 위하여 점착부여수지나 wax등의 첨가제등이 배합된 형태로 되어 있으며, 이들의 배합 및 점착특성에 관한 연구가 꾸준히 이루어지고 있다.^{4~6} 이들 핫멜트 접착제는 열가소성 수지로서 재가열접착이 가능하지만 내열성이 낮고, 고온에서 크립이 발생할 수 있으며, 내열성을 높이기 위하여 용융온도가 너무 높은 수지를 사용하는 경우에는 피착체의 열변형을 일으킬 수 있는 등 단점이 있다.

이러한 단점을 극복하고 핫멜트가 갖는 장점을 살리기 위한 한 방안으로 습기에 의해 경화가 가능한 반응



가교반응

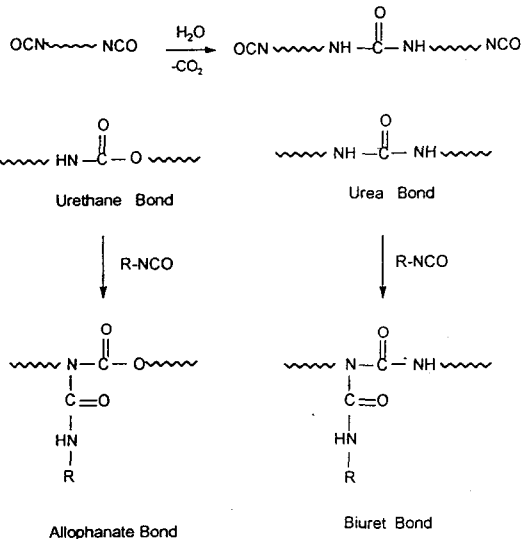


Fig. 1. Crosslinking mechanism of NCO-terminated polyurethane hotmelt with moisture.

형 우레탄 핫멜트에 대한 개발노력이 이루어지고 있다.^{7~9} 습기경화형 우레탄 핫멜트는 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머를 주성분으로 하며, 상온에서는 고형이고, 가열 용융시켜 피착체에 도포하면 냉각되면서 1차적으로 접착력이 발현되며, 그 후 시간이 경과함에 따라 점착로 공기중 및 피착체 표면의 수분과 말단의 이소시아네이트기와의 반응이 진행되어 가교가 일어남으로써 접착력이 증가하게 된다. 경화반응의 반응기구를 Fig. 1에 나타내었다.

한편, 반응형 핫멜트접착제에 관한 자료는 주로 특

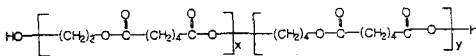
혀에서 발견되며 체계적인 기초연구의 수행은 거의 이루어지지 않은 상태이다. 따라서, 본 연구에서는 습기경화형 우레탄 핫멜트의 접착특성에 관한 기초연구의 일환으로써 일차적으로 디이소시아네이트를 다양한 타입의 폴리올과 반응시켜 양말단에 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머를 합성하고 이들 수지의 접착물성을 접착제 자체의 물성과 연관시켜 이해하고자 하였다.

II. 실험

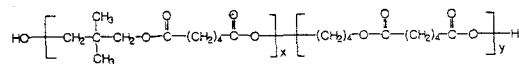
1. 원료물질

디이소시아네이트로서는 diphenyl methane-4,4'-diisocyanate(MDI, Sigma Aldrich)를 사용하였으며, 50°C에서 액체상태로 보관하여 사용하였다. 폴리올은 모두 에스테르타입인 ethylene glycol/butanediol adipate(강남화성, MW=2,000g/mole), neopentyl glycol/butanediol adipate(강남화성, MW=2,400g/mole) 그리고 hexanediol adipate(Inolex, MW=3,800g/mole)을 사용하였다. 폴리올은 1mmHg, 70°C에서 5시간 동안 탈수하고 질소분위기에서 보관하였다. 용매로 사용된 tetrahydrofuran(THF)은 4Å-분자체에 1주일간 담구어 탈수한 후 사용하였다. 실험에 사용된 폴리올의 분자구조를 Fig. 2에 나타내었다.

Ethylene glycol/butanediol adipate(EBA)



Neopentyl glycol/butanediol adipate(NBA)



Hexanediol adipate

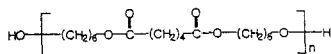


Fig. 2. Structures of polyols used.

2. 이소시아네이트 말단기를 갖는 우레탄 프리폴리머의 합성

THF용액에서 질소를 통과시키면서 우레탄반응을 진행시켜, 양말단에 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머를 합성하였다. 이때, 폴리올과 MDI의 물비는 1:2로 하였다. 반응온도는 60°C였으며 IR로 폴리올의 히드록실기가 나타나지 않을 때까지 반응을 진행하였다. 우레탄반응을 보다 균일하고 용이하게 진행시킬 수 있도록 고형분이 80%인 조건에서 용액중합을 하였다. 반응이 완결된 후 고진공하 70°C에서 약 3일정도 처리하여 용제를 제거한 후 수분과 공기에 노출되지 않도록 데시케이터에 보관하였다.

3. 우레탄 프리폴리머의 구조 및 물성분석

합성한 우레탄프리폴리머의 구조는 IR을 이용하여 관능기의 유무를 확인하고, 분자량은 겔투과 크로마토그래피(GPC, Waters 510)로 측정하였다. 이동상은 THF를 사용하였고 유속은 1ml/min로 하였다. 수지에 함유되어 있는 이소시아네이트기의 함량은 di-n-butylamine 역적정법을 이용하여 산출하였다.

4. 가교필름의 물성분석

합성한 우레탄프리폴리머 일정량을 teflon으로 코팅된 평활한 관위에서 서서히 가열하여 100°C에서 용융시켜, 준비된 mold안에 균일하게 퍼지면, 상온에서 냉각하여 고화시키고 상대습도 60% 정도의 대기 조건하에서 방치하여 약 1mm 정도의 두께를 가진 가교된 필름을 얻었다. ASTM D638-90에 따른 인장실험은 만능재료시험기(United Calibration Corporation Co., STM-10E)를 이용하여 상온에서 cross-head speed가 50mm/min인 조건에서 수행하였다.

가교된 우레탄수지의 용융온도와 유리전이온도는 시차열분석기(DSC, Shimadzu DSC-50)를 이용하여 조사하였다. 시료 10.0±1.5mg을 알루미늄팬에 넣고 -100°C~100°C의 온도범위에서 승온속도 10°C/min

로 질소분위기 하에서 측정하였다.

5. 접착력평가

접착강도는 ASTM D1002-72에 따라 single lap shear joint를 이용하여 측정하였으며, 접착기질로는 stainless steel을 이용하였다. 필름을 제조할 때와 같은 조건에서 접착두께를 약 $0.2 \pm 0.05\text{mm}$ 로 조절하고 일정한 접착력에 도달할 때까지 약 3일 동안 방치한 후 50mm/min의 crosshead speed로 만능재료시험기를 이용하여 접착강도와 접착에너지를 산출하였다. 사용된 접착시편의 크기를 Fig. 3에 나타내었다.

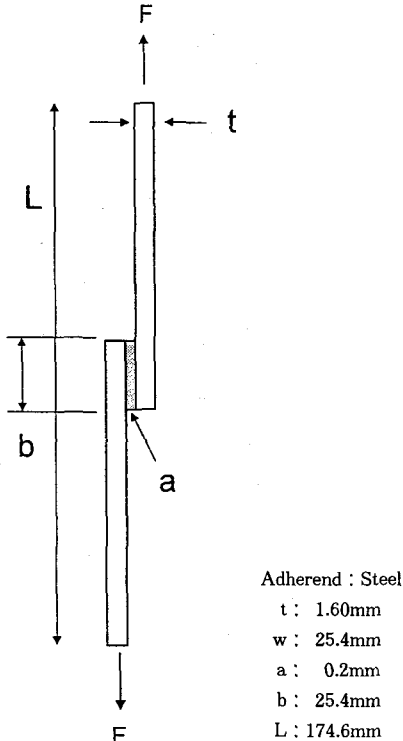


Fig. 3. A single lap shear joint.

III. 결과 및 고찰

1. 우레탄 프리폴리머의 구조분석

Fig. 4에 합성된 우레탄 프리폴리머의 전형적인 IR

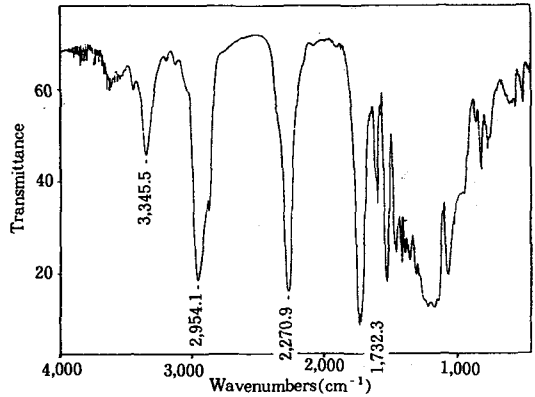


Fig. 4. IR spectrum of NCO-terminated polyurethane hotmelt.

Table 1. Molecular Weight of Urethane Hotmelts

	Reactant polyols	Mw	NCO %
Urethane A	Ethylene glycol-butanediol adipate (EBA)	23,000	2.02
Urethane B	Neopentyl glycol-butanediol adipate (EBA)	23,300	2.05
Urethane C	Hexanediol adipate (HA)	24,000	1.95

스펙트럼을 나타내었다. 이소시아네이트기를 나타내는 피이크가 $2,270\text{cm}^{-1}$ 에서 -C=O 와 N-H 신축진동을 나타내는 피이크가 $1,732\text{cm}^{-1}$ 와 $3,345\text{cm}^{-1}$ 에서 각각 확인되는 것으로 보아 이소시아네이트 말단기를 갖는 우레탄이 합성되었음을 알 수 있었다. 합성된 우레탄 프리폴리머를 사용한 폴리우레탄에 따라 각각 우레탄 A, 우레탄 B, 우레탄 C로 명명하였으며, 이들의 분자량과 측정된 이소시아네이트 함량(NCO %)을 Table 1에 나타내었다. 우레탄 프리폴리머의 분자량은 약 23,000~24,000 정도로 비슷하였지만, 우레탄 A의 경우 투명하며, 끈적한 반면, 우레탄 C의 경우는 불투명하고, 딱딱하며, 흐름성이 전혀 나타나지 않았다. 하지만, 가열하면 점도가 급격히 감소하여 80°C 정도로 가열하면 피착체에 도포가 용이한 정도의 흐름성을 나타내었다.

Table 2. Thermal Properties of the Moisture Cured Urethane Films

	T _g (°C)	T _m (°C)	ΔH _m (cal/g)
Urethane A	-42.6	not shown	not detected
Urethane B	-46.2	42.4	225
Urethane C	not shown	55.6	745

2. 우레탄 핫멜트의 열적특성

상온에서 65% 상대습도의 대기조건하에서 경화시킨 우레탄 필름의 DSC 분석결과를 Table 2에 나타내었다. Ethylene glycol/butanediol adipate(EBA)가 주성분인 우레탄 A는 유리전이온도만 나타나고 흡열 피크가 나타나지 않아 무정형인 것을 알 수 있으며, neopentylglycol/butanediol adipate(NBA)와 hexanediol adipate(HA)가 주성분인 경우(우레탄 B와 우레탄 C)는 반결정성 수지이며, 이중 우레탄 C가 T_m과 ΔH_m이 더 높은 것으로 보아 결정성이 더 큰 것을 알 수 있었다. 이는 우레탄 C의 제조에 사용된 에스테르 타입의 폴리올인 hexanediol adipate 자체가 우레탄 B의 제조에 사용된 폴리올인 neopentylglycol/butanediol adipate보다 결정성이 훨씬 크기 때문인 것으로 생각된다. 유리전이온도는 우레탄 A와 우레탄 B가 -45°C 근방으로 서로 비슷한 값을 나타내었다. 우레탄 C의 경우는 용융시킨 후 급냉하여도 유리전이온도가 명확하게 관찰되지 않았으며, 이는 우레탄 C의 결정화도가 크며 결정화속도가 매우 빠르기 때문이라고 생각되었다.

3. 우레탄 핫멜트의 인장물성

가교된 우레탄필름을 dimethyl formamide(DMF)에 넣고 7일동안 방치하여 본 결과 필름이 용해되지 않고 팽윤되는 것을 관찰할 수 있었다. 팽윤된 우레탄 시료의 무게를 측정하고 이를 진공하에서 충분히 건조시킨 후 무게의 변화로부터 겔함량을 다음 식을 이용하여 계산하였다.

$$\text{겔함량} = \frac{\text{최종 건조된 시편의 무게}}{\text{초기 시편의 무게}} \times 100(\%)$$

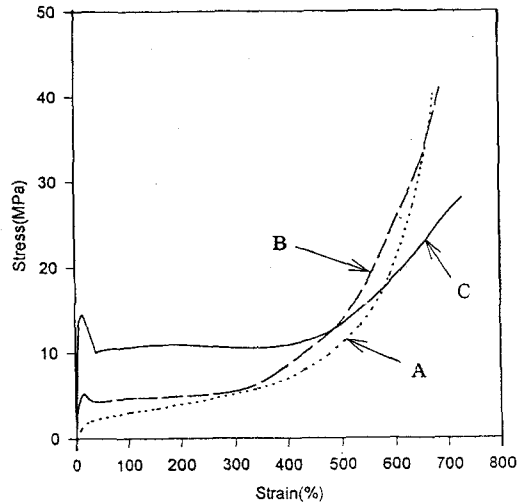


Fig. 5. Stress-strain behavior of moisture cured polyurethane hotmelt.

계산된 겔함량은 시료의 종류에 상관없이 95% 정도로 거의 비슷한 값을 나타내었다. 따라서, 제조된 우레탄수지는 모두 대기중의 습기와 잘 반응하여 가교구조를 형성하였으며 가교도는 거의 비슷할 것으로 생각되었다.

가교된 우레탄 필름의 응력-변형곡선을 Fig. 5에 나타내었는데, 이들은 분자구조에 따라 매우 독특하고 특징적인 거동을 나타내었다. 즉, 무정형인 우레탄 A의 경우는 투명하며 전형적인 고무탄성을 나타내었으며, 신율이 600% 정도에 도달하게 되면 불투명해지면서 강도가 급격히 증가되었다가 파단되는 현상이 관찰되었다. 이는 천연고무의 경우와 같이 응력이 가해짐에 따라 분자사슬이 가해진 인장응력 방향으로 배향되면서 결정화가 유도되기 때문인 것으로 판단된다. 반면, 결정성이 매우 높은 우레탄 C의 경우는 마치 폴리에틸렌과 같은 전형적인 플라스틱 변형을 나타내었다. 즉, 인장을 가하면 약 7% 정도의 신율에서 항복점이 나타나고, 곧바로 목(neck)이 형성되며 응력이 가해짐에 따라 점차 성장하는 냉연신(cold drawing)을 나타내었으며, 파단되기 직전 strain hardening을 나타내었다. 이보다 결정성이 낮은 우레탄 B의

Table 3. Tensile Properties of the Moisture Cured Urethane Films

	σ_y (MPa)	ϵ_y (%)	σ_b (MPa)	ϵ_b (%)	W_b (J)
Urethane A	—	—	42.1	682	2.2
Urethane B	4.8	7.6	42.5	690	2.5
Urethane C	14.6	8.2	28.5	725	3.1

경우는 초기에 우레탄 A와 비슷한 신율에서 항복점을 나타내며 플라스틱 변형거동을 나타내지만, 신율이 약 500% 이상이 되면 우레탄 A와 같은 탄성거동을 나타내었다.

가교된 우레탄수지의 상온에서 항복응력(σ_y) 및 신률(ϵ_y), 파단강도(σ_b) 및 파단신율(ϵ_b) 그리고 파단이 일어날 때까지의 응력-변형 곡선의 아래 면적, 즉, 파단에너지(W_b)를 Table 3에 나타내었다. 결정성이 높은 우레탄 C가 우레탄 B에 비해 항복응력이 높았으며, 파단강도는 파단직전 결정화가 일어나는 우레탄 A와 우레탄 B가 우레탄 C보다 높은 값을 나타내었고, 파단신율은 우레탄 C가 우레탄 A와 우레탄 B에 비해 약간 높은 값을 나타내었다. 또한, 파단에너지는 우레탄 C > 우레탄 B > 우레탄 A의 순이었으며, 우레탄 C가 우레탄 A에 비해 약 1.4배 정도 큰 값을 나타내었다.

4. 우레탄 핫멜트의 접착물성

Single lap shear joint를 이용하여 측정된 접착강도는 우레탄 C > 우레탄 B > 우레탄 A 순의 크기로 나타나는 것을 관찰 할 수 있었다. 대표적인 열가소성 핫멜트인 EVA를 사용하여 동일한 조건에서 시험한 결과를 Table 4에 함께 나타내었다. 이소시아네이트 말단을 갖는 우레탄 핫멜트를 사용한 경우에는 시험한 모든 조건에서 접착제 자체의 파단(cohesive failure)이 일어나는 반면, EVA를 사용한 경우 계면에서의 파괴가 일어나며 우레탄 핫멜트에 비해 현저히 낮은 접착력을 갖는 것을 관찰 할 수 있었다. 이는 EVA의 경우 접착계면이 물리적인 결합에 의해서만 이루어져 있는데 비해, 반응형 우레탄수지의 경우 피착체인 금

Table 4. The Lap Shear Adhesive Strength of Reactive Urethane Hotmelt and EVA

접착제	Lap shear strength(MPa)
Urethane A	3.35
Urethane B	4.12
Urethane C	7.56
EVA	1.41

속의 표면에 결합되어 있는 H_2O 와 우레탄말단의 이소시아네이트기 사이에 반응이 일어남으로써 계면에서 화학결합이 생성되어 계면결합력이 매우 크기 때문이라고 여겨진다. 또한, 제조된 우레탄 수지에 있어 이소시아네이트기의 함량이 비슷하였으므로, 피착제 표면이 같은 조건에 있다면 계면에서의 결합력은 동일하다고 생각된다.

한편, 접착조인트의 강도는 응력이 가해지는 동안 소비되는 역학적 에너지에 비례하여 커지게 되는데, 이때 접착계면에서의 결합력이 동일하다면 접착제 자체의 역학적인 물성이 접착조인트의 강도에 크게 영향을 미치게 될 것이다. Hamed와 Gent^{10,11}은 styrene-butadiene copolymer(SBR)과 styrene-butadiene-styrene triblock copolymer(SBS)를 polyethyleneterephthalate(PET)에 접착시킨 경우, SBS/PET의 접착력이 SBR/PET에 비해 큰 것은 SBS와 SBR이 화학조성이 동일하여 접착제와 피착제사이의 계면에서의 상호작용이 유사하지만, SBS가 SBR에 비해 자체적인 강도가 훨씬 크기 때문이라고 주장하였다. 최근 Chung^{5,6} 등이 보고한 폴리아미드계 핫멜트 접착제와 steel로 이루어진 접착조인트의 강도에 관한 시험에서도 유사한 결론이 도출된 바 있다. 본 실험의 경우에서도 측정된 접착력의 크기가 인장시험으로부터 얻은 파단에너지의 크기와 같은 경향을 나타내는 것으로 미루어 접착력이 접착제 자체의 물성에 의해 결정된다고 생각된다. 이와 같은 사실은 Fig. 6에 나타내어진 바와 같이 접착강도가 시험속도가 증가될수록 증가하는 사실로부터도 뒷받침된다. 즉, 강도의 시험속도의 의존성은 고분자재료의 전형적인 점탄성거동을 반영한 것으로서 측정속도가 증가할수록 고분자

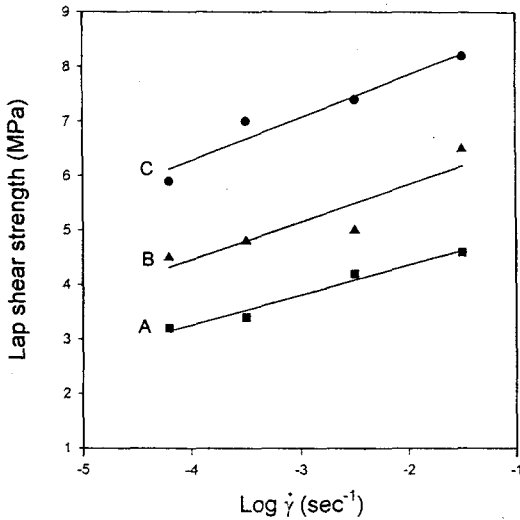


Fig. 6. Variation of lap shear strength with shear rate.

사슬의 완화가 일어날 충분한 시간이 없기 때문에 나타나는 현상이다. 따라서, 습기경화형 우레탄 핫멜트 접착제의 경우 접착조인트의 강도는 접착제 자체의 물성에 크게 의존하게 됨을 알 수 있었다.

IV. 결 론

MDI와 에스테르타입의 폴리올인 ethylene glycol/butanediol adipate, neopentyl glycol/butanediol adipate 그리고 hexanediol adipate를 사용하여 양말단에 이소시아네이트기를 갖는 우레탄 프리폴리머를 합성하였다. 합성된 우레탄 프리폴리머는 상온에서 흐름성이 없는 고체 상태였으며, 용융시켜 피착체에 도포하면 고화되면서 피착체 표면의 습기와 반응하여 계면결합이 생성되며 가교구조를 형성하게 됨으로써 접착력이 발휘되었다. 접착시편의 파괴가 접착제 자체에서 일어나며, 접착력이 시험속도에 따라 증가하는 것으로 보아 접착제 자체의 물성이 접착력을 결정하는 주요 요소임을 알 수 있었다. 검토된 우레탄 수지 중 폴리올로써 결정성이 높은 hexanediol adipate를 사

용하여 제조된 경우가 가장 우수한 접착력을 나타내었다.

감 사

본 연구는 1995년도 안산시 중소기업기술개발사업 연구비지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다. 본 연구에 참여한 김재범은 한양대학교 신소재공정공학원의 장학지원에 대하여 감사의 뜻을 전합니다.

참 고 문 헌

1. A. V. Pocius, "Adhesion and Adhesives Technology," Carl Hanser Verlag, New York, 1997.
2. P. Borg and J. Bouillier, *Adhesives Age*, July 31 (1986).
3. T. E. Baker, G. C. Fix, P. Gianas, and J. S. Judge, *Adhesives Age*, Feb. 25 (1980).
4. J. K. Rasmussen and H. K. Smith II, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2473 (1983).
5. Y.-S. Chun, Y.-K. Hong and K. H. Chung, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **7**, 194 (1996).
6. K. H. Chung, Y.-K. Hong and Y.-S. Chun, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **9**, 226 (1998).
7. K. C. Frisch, H. X. Xiao and R. W. Czerwinski, *Adhesives Age*, Sept. (1988).
8. D. J. Grillo and T. L. Housel, *J. of the Adhesive & Sealant Council*, **24**(2), 179 (1994).
9. F. C. Erler, *J. of the Adhesive & Sealant Council*, **24**(2), 159 (1994).
10. A. N. Gent and G. R. Hamed, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2817 (1977).
11. A. N. Gent and G. R. Hamed, *Rubber Chem. Technol.*, **55**, 483 (1982).