

폴리우레탄의 접착제로서의 응용

유 증 선 · 천 제 환

1. 서 론

폴리우레탄은 1937년 독일의 O. Bayer 등에 의해서 개발되어 1940년대에 공업화되기 시작하였으며 우리 나라도 1950년에 폴리우레탄이 도입되어 다종, 다양한 제품이 생산되고 있다.¹⁻⁵ 폴리우레탄은 전세계적으로 산업의 기반이 되고 있으며 또한 이를 이용한 미래지향적인 응용제품에 대한 연구의 증가는 폴리우레탄 산업이 미래에도 중요사업으로 계속 성장할 것임을 시사해준다. 폴리우레탄은 분자중에 우레탄 결합을 갖는 구조로 디이소시아네이트와 폴리올과의 반응에 의해서 제조되며 중합과정에서 제어될 수 있는 하드·소프트 세그먼트의 함량, 분자량 및 분자량 분포, 제3성분의 도입에 의해서 기본 물성인 강인성, 마모성 등의 기계적 성질과 내노화성, 내유·내용제성의 화학적 성질이 결정되며⁶⁻¹⁰ 원료의 2차 가공에 의해서 표 1과 같은 여러가지의 제품이 만들어지고 있다.

폴리우레탄을 사용 용도에 따라 분류하면 크게 엘라스토머, 수지, 연질·경질 폼, 코팅제, 접착제 등 다양하게 분류될 수 있으나 본고에서는 접착제를 중심으로 에멀전형, 용제형, hot-melt형 접착제에 대하여 개략적으로 기술하고자 한다.

2. 접착 일반

2.1 정 의

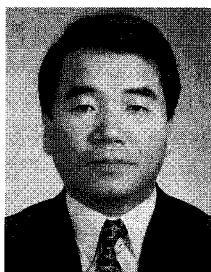
접착이란 접착제를 사용하여 이종 혹은 동종의 피착재를 붙이는 것이다. 접착제는 피착재를 접착시켜

주는 물질로 정의되며 고분자 화학과 계면화학을 기초로 하고 있다.

* ASTM(American Society for Testing Materials) 정의 ; A substance capable of holding material together by surface attachment.¹¹

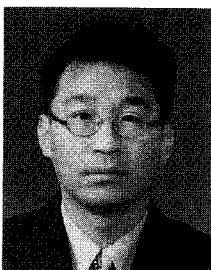
2.2 접착 강도

접착강도는 기계적 외력을 가하였을 때 파괴에 대한 저항력이며 전단강도나 박리강도를 말한다.¹² 측정에 의하여 얻어지는 접착강도는 기계적 외력 및 힘에 의하여 접착의 파괴가 일어난다. 기본적으로 접착파괴는 접착 부위 중 가장 약한 곳에서 일어나



유증선

1981 경희대학교 화학공학과
 1983 경희대학교 화학공학과(석사)
 1987 경희대학교 화학공학과(박사)
 1985~ 일본경도섬유대학 고무화학연
 1986 구소 객원연구원
 1989~ 한국신발피혁연구소
 현재 신발연구부장



천제환

1996 전남대학교 고분자공학과
 1998 전남대학교 고분자공학과(석사)
 1998~ 한국신발피혁연구소
 현재 신발연구부 연구원

Application of Polyurethane Adhesives

한국신발피혁연구소 신발연구부(Chong Sun Yoo and Jae Hwan Chun, Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Dang Kam-Dong, Pusan Jin-Ku, Pusan, Korea)

표 1. 폴리우레탄의 응용⁴

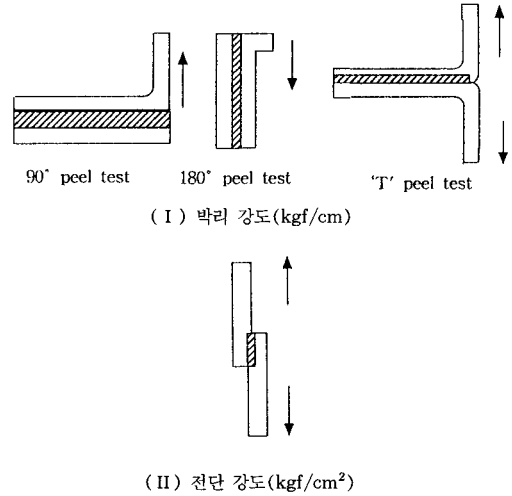
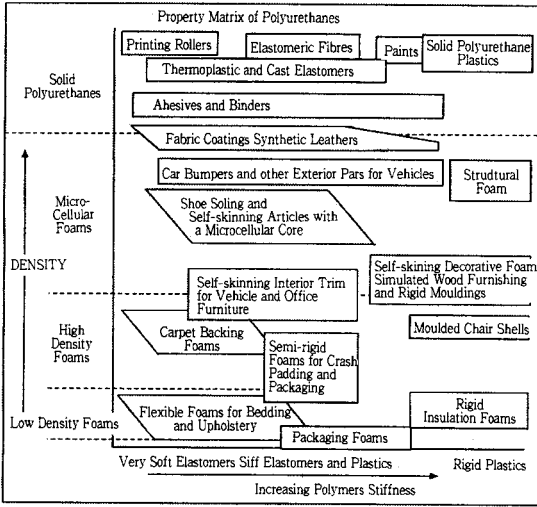
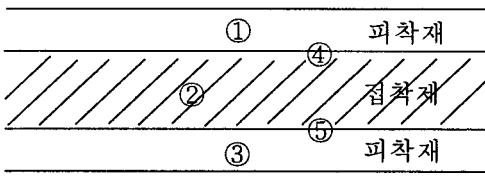


그림 2. 박리강도 및 전단강도.



① ③ : 피착재 파괴, ④ ⑤ : 계면 파괴, ② : 접착제 응집파괴

그림 1. 접착의 파괴 모델.

며 파괴가 일어나는 부분을 나타내면 그림 1과 같다. 접착제의 성능은 접착제 자체의 응집력과 계면에서의 응집력에 의존하며 접착력은 표면 처리 및 전처리 과정 (primer 사용) 등으로 개선할 수 있다.

접착강도의 시험법은 여러 가지가 있는데 그 중에 대표적인 전단강도와 박리강도를 그림 2에 나타내었다.

접착강도를 측정하는 표준방법은 KS 및 ASTM에 규정되어 있으며 박리시험은 유연한 물질이 단단한 물질에 접착되어 있을 때 또는 유연한 물질간의 접착력을 측정하는데 적당한 방법이다.

접착강도는 피착재질의 두께, 인장 속도, 온도 등에 영향을 받으며 접착제의 탄성율과 접착제의 두께에 따른 접착강도의 변화를 그림 3에 나타내었다.

그림 3에서 보는 바와 같이 접착제의 탄성율이 커짐에 따라 전단강도는 증대하지만 박리강도는 어느 정도의 탄성율까지는 증가하다가 그 이상이 되면 저하하게 된다. 또한 접착층의 두께가 두꺼울수록 전단강도는 증가하다가 감소하는 경향을 나타내지만

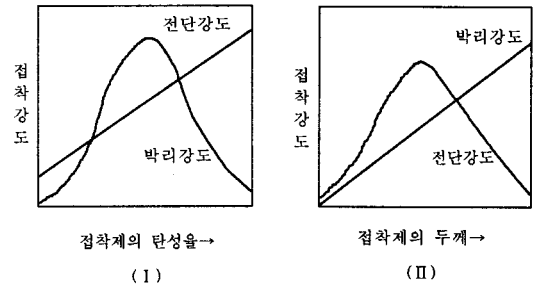


그림 3. 각종 접착강도와 변수와의 관계.¹³

박리강도는 접착층이 두꺼울수록 계속 증대하는 것을 알 수 있다. 이와 같은 상관관계는 접착제가 단일 폴리머로 제조되었을 때에 해당된다.¹² 그러나 실제로 단일 폴리머라고 할지라도 산업현장에서 사용되는 원리와는 다소간 거리가 있으며 피착재의 종류에 따라 피접착면이 균일한 경우는 접착제의 도포 두께가 얇을수록 접착강도는 증대되고 굴곡이 심한 경우는 앵커 및 파스너 효과에¹² 의해서 도포 두께가 두꺼울수록 접착강도가 증가하게 된다. 그러나 접착강도를 지배하는 가장 큰 요소는 화학 결합력으로서 접착제와 피착재간의 결합은 극성 또는 반응성 관능기의 존재 및 상호작용 정도에 밀접한 관계가 있다. 또한 접착제 조성물질간의 화학적 상호작용이 높을수록 강한 응집력을 나타내게 된다.

2.3 접착제 설계시 고려할 물성

접착제를 제조할 때, 접착력에 영향을 미치는 요인을 고려하여 설계하게 되는데 접착제의 접착성능은 크게 1차 성능과 2차 성능으로 나뉘어지며 1차

성능은 초기 접착력과 상태 접착력으로 확인할 수 있다. 또한 초기접착력은 접착제의 점도에 크게 영향을 받으며 일반적으로는 접착제의 점도가 낮은 경우 접착력이 증가하여 도포 안정성이 우수하지만 피착재 표면 상태에 따라 낮은 점도가 항상 유리한 것은 아니다. 점도가 너무 낮으면 도포 두께 조절이 어렵고 접착제가 피착재의 접착부위 외에 다른 곳으로까지 흐르기 때문에 작업조건이 나빠지며 피착재마다 접착두께가 달라질 수 있다. 또한 접착제의 점도가 높으면 피착재 표면에 젖음성이 충분하지 못하거나 피착재의 구석진 곳까지 퍼지지 못한 상태로 접착과정이 끝나 불완전한 접착으로 접착력이 크게 떨어질 수 있다.

상태접착력은 젖음성, 고분자 조성, T_g , 분자량, 건조 온도 등의 작업 조건에 영향을 받는다. 따라서 1차 성능은 접착제 제조시 가장 중요하게 고려하여야 할 물성이며 이외에 접착제에서 요구되는 사항은 여러 가지가 있는데 접착제로 조립된 제품의 사용시 환경변화에서 접착력을 유지하며 견딜 수 있는지를 우선 고려하여야 하고 이러한 물성은 접착제의 2차 성능에 해당되는 내열성, 내수성, 내알칼리성, 내후성 등으로 표현될 수 있다.

2차 성능은 접착 주체의 T_g , 분자량, 가교밀도, 고분자 조성에 영향을 받으며 접착제의 사용목적에 따라 특정한 구비 조건이 있을 수 있지만 일반적으로 다음과 같은 특징을 갖추어야 한다. 접착제는 작업성이 양호해야 하며 압착 후 고정성이 우수하여야 한다. 또한 상온에서 경화가 가능해야 하며 빛 또는 오염에 의한 변색이 적어야 한다. 완전 접착 후에는 내수·내열·내후성이 우수하여야 하며 접착제 보관시 장기간의 저장안정성도 확보되어야 한다.

3. 폴리우레탄 에멀전형 접착제

폴리우레탄 에멀전형 접착제는 유기용제를 사용하지 않기 때문에 유기용제에 따른 작업장 환경문제를 개선시킬 수 있어 환경친화적인 접착제라 할 수 있다. 그러나 용제형 접착제에 비해 제조 공정이 복잡하여 제조비용이 2배 이상 비싸지만 세계 각국의 환경보존 분위기의 확대와 이에 따른 규제확산에 의해 그 사용량이 현저하게 늘어나고 있는 추세이다. 국내에서 생산되는 폴리우레탄 에멀전형 접착제는 용제형 접착제에 상응하는 물성을 갖는 접착제가 생산

되고 있지만 방향족 이소시아네이트를 이용하고 있으며 따라서 빛과 자외선에 대하여 안정성이 떨어진다. 특히 MDI는 반응 중 반응속도가 빨라 반응기의 체어가 불가능하며 점도 조절이 용이하지 않기 때문에 에멀전형 접착제로서는 제조가 어려운 실정이고 TDI를 사용한 에멀전형 접착제와 IPDI 및 H_{12} MDI를 사용한 비변색형 접착제가 생산되고 있으나 IPDI와 H_{12} MDI는 원료가격 자체가 비싸기 때문에 고가의 원가를 갖는 단점이 있다.

3.1 폴리우레탄 ionomer 합성

폴리우레탄 에멀전형 접착제의 제조는 물에 분산이 가능한 salt 형성에 의한 폴리우레탄 ionomer로부터 이루어진다. 폴리우레탄 ionomer는 carboxylic acid나 sulfonic acid와 같은 cationomer를 폴리우레탄 주쇄에 생성하게 하거나 또는 anionomer를 형성하는 4급 암모늄 염기와 같은 양전하기를 사용하여 생성될 수 있다. 상업적으로는 음이온성기를 사용한 폴리우레탄 에멀전형 접착제가 주로 실용화되어 있으며 이온계 폴리우레탄 ionomer 합성 과정을 그림 4에 나타내었다.¹³⁻¹⁵

폴리우레탄 에멀전의 제조 방법으로는 강제 유화

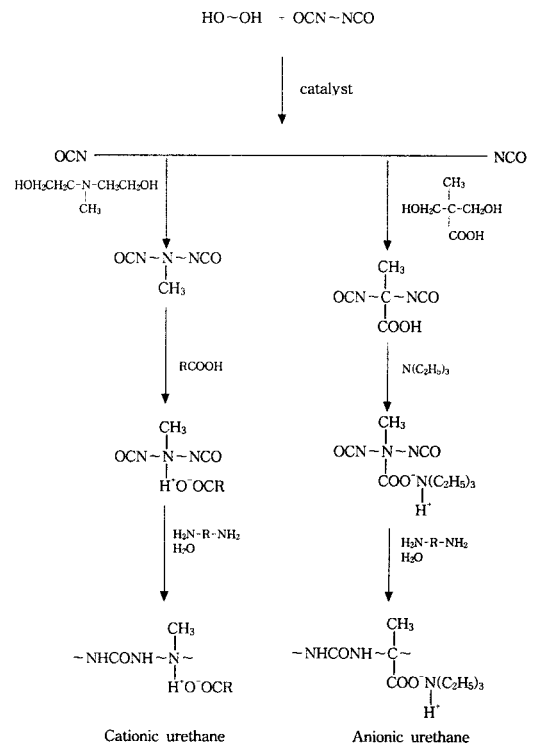


그림 4. 이온계 폴리우레탄 ionomer의 합성.¹⁴

표 2. 폴리우레탄 에멀전의 제조 방법과 특징²

	Dispersant Shear Force Process	Acetone Process	Melt Dispersion Process
Polyhydroxy Compound	Polyether (liquid)	Linear, variable	Variable
Diisocyanate	TDI	Variable	TDI, HDI
Glycols	Only small amounts	Variable	Mainly ionic
Product before Dispersion	Non-ionic NCO prepolymer	Polyurethane ionomers	Ionic biuret-prepolymer
Dispersant	+	-	-
Solvent	5~10% Toluene	40~70% Acetone	-
Shear Force Mixer	+	-	-
Temperature of Dispersion	~20 °C	~50 °C	50~130 °C
Procedure after Dispersion	Amine extension	Acetone distillation	Polycondensation
End-product	Polyurethane-urea	Polyurethane ionomer, polyurethane-urea ionomer	Polyurethane-biuret ionomer
Solvent Contents of Final Dispersion	2~8% Toluene	<0.5%	-
Particle Size	0.7~3 μm	0.03~500 μm	0.03~500 μm

법 (dispersant shear force process), 아세톤 process, 프리폴리머 혼합법 (pre-polymer mixing process), 용융분산법 (melt-dispersion process) 등이 있다(표 2). 이들 제조 방법중에 강제 유화법은 1953년 Dupont의 Maloney 등에¹⁶ 의해 개발된 공정으로 이소시아네이트 말단기를 갖는 프리폴리머를 합성한 후 소량의 유기용매를 투입하여 점도를 낮추고 강한 교반과 함께 유화제가 포함된 물속에 분산시키는 방법이다. 분산과 동시에 물속의 디아민에 의해 프리폴리머의 사슬연장과 가교가 일어나는데 물속의 디아민은 이소시아네이트와의 반응성이 물보다 훨씬 높기 때문에 먼저 반응하여 쇄연장제의 역할을 하게 된다. 강제 유화법의 단점은 에멀전의 안정성이 상대적으로 낮아 저장안정성이 떨어질 수 있

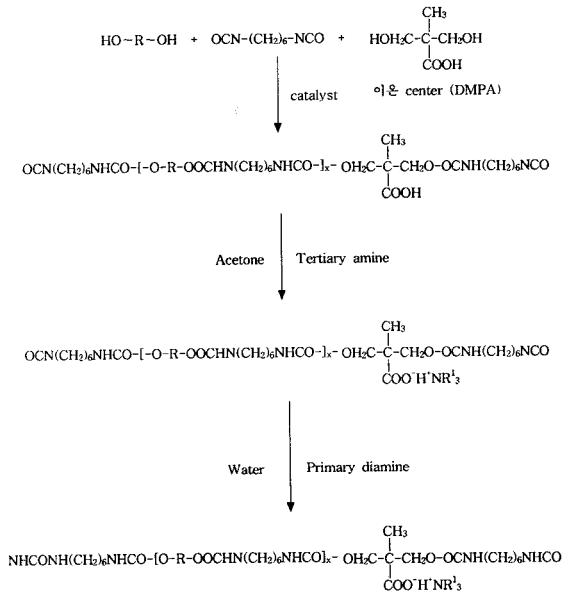
다는 것이다. 아세톤법은 유화제를 쓰지 않고 폴리우레탄 주쇄에 음이온이나 양이온기를 도입, 친수화시켜 자기 유화가 되도록 하는 방법으로¹⁷ 고점도의 폴리우레탄을 물에 분산시키는 과정을 용이하게 하고 물이 폴리우레탄 주쇄에 쉽게 확산되게 하기 위해 아세톤을 용제로 사용하였다가 후처리 과정 중 다시 회수하는 방식으로 1962년 독일의 Bayer사에서 개발된 방법이다. 이 방법에서는 주쇄에 있는 이온기의 농도를 조절하여 그 친수화 정도를 조절할 수 있으며 용액상에서부터 입자를 적절히 조절할 수 있으나 후처리 과정 중 사용된 40~70%의 아세톤을 감압 증류에 의해 회수하여야 한다.

3.2 폴리우레탄 에멀전 제조

폴리우레탄 에멀전 제조 방법은 one-shot process와 two-shot process로 나눌 수 있다.¹⁸ 이들 방법은 base material의 투입순서에서 차이를 보이는데, 전자는 폴리올과 이소시아네이트를 먼저 반응시킨 후 이온 center를 넣는 방법이고, 후자는 폴리올과 이온 center를 먼저 mixing시킨 후에 이소시아네이트를 넣는 방법이다. 본 절에서는 two-shot process를 기초로 한 프리폴리머 혼합법과 아세톤법을 이용한 폴리우레탄 에멀전 제조에 대해 소개하고자 한다. 폴리올과 중심 이온에 과량의 이소시아네이트를 첨가하여 말단이 이소시아네이트로 이루어진 폴리우레탄 프리폴리머를 제조하는데, 반응 초기에 중심 이온과 폴리올을 완전히 녹인 다음 이소시아네이트를 투입하여 반응을 진행시키며 제조된 프리폴리머를 중화하기 위하여 아세톤에 희석된 중화제를 55 °C 이하에서 적가하여 폴리우레탄 ionomer를 제조한다. 이 때 온도조건은 가능한 낮은 조건에서 진행해야 하는데, 이는 중화제로 사용한 물질이 고온에서 화학적 반응이 일어나 중심 이온과의 중화가 용이하지 못하여 유화에 악영향을 미치기 때문이다. 중화된 폴리우레탄 ionomer에 물을 천천히 적가하면서 유화시킨 후에 쇄연장을 위해 물에 희석된 쇄연장제를 천천히 적가하여 반응을 진행시킨다. 반응이 종료된 후 용매를 회수하기 위하여 감압하에서 증류하여 용매를 완전히 회수한 후 물을 첨가하여 solid content를 용도에 맞게 조절한 후 최종 생성물을 얻을 수 있으며 일련의 화학 반응을 그림 5에 나타내었다.

3.3 에멀전형 접착제의 조성에 따른 물성

폴리우레탄 에멀전은 폴리머 입자의 표면에 이온 성기가 존재하여 분산 입자를 안정화시키며 전기적



Where R= Polyether, Polyester
Polycarbonate, etc.

그림 5. 폴리우레탄 에멀전 접착제 제조 (이소시아네이트로 HDI를 사용하였을 때).

이중층을 형성함으로써 상호 인력에 의하여 입자의 안정성을 유지하게 된다. 또한 주쇄에 있는 음이온성기가 자기유화의 역할을 하기 때문에 음이온기의 농도에 따라 에멀전의 분산상태는 변화하게 된다. 분산된 입자의 크기는 이온성기의 함량에도 의존하게 되는데, 이온성기의 함량이 증가함에 따라 유화 입자상이 세밀하게 되어 이온기 주위의 물과 수화되는 용매화 효과가 커지게 되고 겔보기 부피가 증가하게 되어 점도가 증가하나 이로 인하여 내수성은 떨어지게 된다. 폴리우레탄 에멀전의 점도는 에멀전의 일반적인 경향과 같이 폴리우레탄의 분자량과 관계없이 고형분 함량, 평균 입자크기, 입자분포 등에 따라 달라지게 되는데 이온성기의 농도가 높고 고형분 함량이 증가하면 에멀전 사이의 이온결합에 의한 상호작용도 커져서 점도가 증가하게 되고 점도에 미치는 고형분의 영향도 커지게 된다.¹⁸⁻²⁰ 에멀전에서 이온성기는 분산 안정성 뿐만 아니라 접착력, 유연성, 형태 안정성도 좌우하게 된다. 폴리우레탄 에멀전형 접착제는 중심 이온의 친수성에 기인하여 용제형에 비해 내수성 및 내용제성이 다소 떨어지는데 이를 개선시키기 위하여 가교 구조를 도입하기도 하나 유리전이온도의 상승이 수반되어 도막 형성이 곤란해지므로 소수성 단량체를 공중합시키는 등 후처

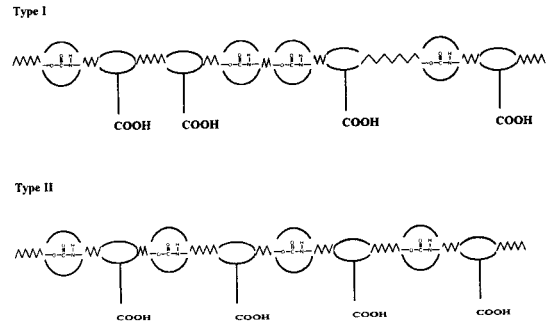


그림 6. 짧은 diol (사슬연장제) 과 DMPA의 단계적 반응에 따른 분자 model.

리에 의한 방법이 우선되고 있다. 또한 상호 침투형 (IPN) 고분자 망목구조, 라텍스 가교 고분자, UV 가교 등^{15,19-21} 여러 가지 방법이 시도되고 있지만 그다지 큰 개선이 되지 못하고 있는 실정이다. 따라서 이온성기의 함량을 소량 사용하면서도 분산상태가 양호하고 분자량을 충분히 크게 할 수 있는 system 을 도입하여 접착제의 내수성을 향상시키고자 하는 연구가 진행되어 지고 있다.

이 system은 짧은 diol과 중심 이온을 단계적으로 반응시켜 **그림 6**의 type II와 같은 분자 구조를 가지게 하는 것으로서 적은 양의 중심 이온으로도 균일한 입자상의 에멀전을 제조할 수 있게 되어 내수성 향상에 기여할 것으로 생각된다.

그림 6의 type I 구조처럼 되었을 경우, 유화를 원활하게 하는 중심 이온이 폴리우레탄 주쇄에 불균일하게 분포됨으로서 유화가 용이하지 못하고 또한 분산상태가 나빠지게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 중심 이온의 함량을 높이게 되면 상대적으로 친수성기가 증가하게 되어 내수성이 떨어지게 된다. 이에 반해 중심 이온의 함량을 적게 하여 유화시키면 분산상태는 나빠지지만 내수성 향상에 기여하는 것으로 알려져 있다.^{14,20-22} 에멀전의 분산상태가 양호하면서 내수성의 개선시킬 수 있는 최적의 이온기의 농도를 폴리머 주쇄에 함유하도록 조절하는 것이 가장 중요하며 또한 내수성의 개선을 위해서는 폴리올의 개질 및 소수성을 가지는 물질과 공중합, 후처리 방법 등에 대한 많은 연구가 필요하다.

4. 폴리우레탄 용제형 접착제

용제형 접착제는 산업의 발전에 크게 기여하였으

나 사용된 유기용제의 휘발 등으로 인한 대기오염 및 작업장 환경오염 등의 문제점을 지니고 있어 유해성 논란이 계속되어 왔으며 여러 나라에서 규제를 강화해 가고 있는 실정이다. 용제형 접착제에서 우수한 작업성과 접착성을 나타내기 위해서는 피착제 표면과 접착제와의 친화성이 매우 중요하며 이를 위하여 피착제와의 친화성이 우수한 유기용제를 사용하는 것이 보편화되어 왔으며 현재 각종 산업분야에서 범용적으로 사용되고 있는 많은 접착제가 용제형 접착제이며 아직까지는 용제형 접착제를 생산현장에서 배제하기 어려운 실정이다. 한편, 일부 분야에서는 향후에도 용제형 접착제가 여러 가지 장점 때문에 계속 사용될 것으로 생각된다. 용제형 접착제는 다른 타입의 접착제에 비하여 특히 wetting성이 우수하고 접착강도가 뛰어나며 용제의 빠른 휘발속도 때문에 작업공정이 짧아질 수 있는 장점이 있다. 다만 최근 접착제 시장의 동향을 살펴볼 때 용제형 접착제가 계속 감소해 가는 추세이며 이렇게 감소되어 가는 부분을 hot-melt 접착제, 수성 접착제 등이 대체해 나가고 있는 것으로 판단된다. 용제형 폴리우레탄 접착제로서 향후에도 다른 접착제로 대체가 비교적 어려울 것으로 예상되는 film laminate용 접착제를 예로 들어 서술하고자 한다.

4.1 Dry Laminate용 용제형 접착제 합성

Dry laminate용 접착제는 시장의 90% 이상을 폴리우레탄계가 차지하고 있는데 폴리우레탄 접착제는 유연 포장재료에 사용되는 aluminum박, cellulose 및 각종 플라스틱 필름 등과 강력한 접착력을 발현한다. Laminate용 접착제가 laminating fim에 접착할 때 접착강도가 발현되는 것은 접착제에 사용되는 폴리이소시아네이트 경화제의 분자량이 작은 것으로 여러 유기용제에 쉽게 용해되어 자기중합함으로써 3차원 고분자를 만들 수 있으며 접착제 주쇄에 우레탄 결합을 함유하고 있기 때문에 피착제와의 사이에서 2차 수소결합을 형성하고 특히 이소시아네이트기의 높은 극성과 반응성에 의하여 활성수소를 함유한 표면과 화학적 1차 결합을 이룰 수 있기 때문으로 추정된다.^{12,13,19}

이와 같이 물리, 화학적인 요소가 총합되어 있기 때문에 강력한 접착력을 가지게 되는데 dry lamination용 접착제는 다른 용도의 접착제에 비해 작업속도가 빠르고 또한 순간적으로 lamination이 되기 때문에 비교적 저분자량 타입이 사용되며 용매로도 ethyl acetate, ethyl alcohol 등 저비점 용매를 사

용하여 제조된다. 용제형 접착제는 폴리올과 과량의 이소시아네이트를 반응시켜 말단이 이소시아네이트화되어 있는 프리폴리머를 만들고 여기에 저분자량의 사슬연장제인 diamine 또는 diol을 반응시켜 중합도를 높이는 2단계 반응으로 제조한다. 반응중 적절한 점도 조절을 위해 용매를 사용하여 희석하게 되는데 주로 폴리우레탄에 상용성이 우수한 ethyl acetate을 사용하고 있다.

기존의 방법과는 달리 알콜 타입의 용매를 사용하여 접착제를 제조하였을 때는 다른 용매에 비해 휘발속도가 빠르며 독성이 적어 안정성이 확보되어야 하는 포장재료용으로 응용되고 있으며 상대적으로 환경 친화적이기 때문에 탈용제형 접착제와 함께 널리 보급될 것으로 생각된다. 하지만 알콜의 -OH기는 이소시아네이트(-NCO)와 반응하여 분자량을 원할하게 조절할 수 없기 때문에 접착력 및 기타 물성에 악영향을 미치고 또한 접착제의 분자량이 너무 클 경우에는 용매와의 상용성이 떨어져 접착제로의 사용이 어렵게 된다. 이와 같은 어려움 때문에 알콜을 용매로 하여 제조하는 폴리우레탄 process는 국내에 널리 알려져 있지 않으나 선진국에서는 많이 보급되어 있다.

알콜을 용매로 하여 제조된 폴리우레탄 용제형 접착제는 저분자량으로서 용매와의 상용성을 가지며 각종 필름에 우수한 접착력을 가질 수 있는 응집력을 가져야 하는데 이러한 물성을 얻기 위해서는 NCO/OH 몰비에 따른 폴리우레탄과 용매와의 상용성의 한계를 결정해야 되며 반응시간 및 온도 조건에 따른 공정제어, 쇄연장제 투입 전·후의 점도 조절에 의해 용매투입 시기 등을 결정하여야 한다.

4.2 용제형 접착제 제조

Dry laminate용 접착제에 사용되는 용매는 ethyl acetate, MEK, toluene, ethyl alcohol 등이 있으나 최근 인체에 유해한 잔류용제의 문제로 인하여 알콜 타입의 접착제 사용이 증가하는 추세에 있기 때문에 여기에서는 알콜을 용매로 하여 제조한 laminate용 폴리우레탄 접착제에 대하여 소개한다. 알콜 타입 접착제는 분자량 조절이 용이한 프리폴리머법을 이용하여 제조되며 각각의 laminate용 필름에 적합한 물성을 낼 수 있는 폴리올을 단독 혹은 조합하여 과량의 이소시아네이트와 반응시켜 말단이 이소시아네이트인 프리폴리머를 제조한다. 프리폴리머 합성 중에는 점도 조절이 용이하도록 NCO/OH 몰비를 조절해야 되는데 이는 용매로 사용되는 알콜을

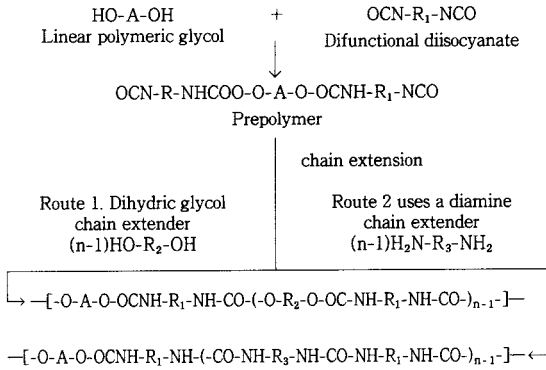


그림 7. 용제형 접착제의 반응 경로.²

투입하여 점도를 조절할 때 이소시아네이트와의 반응성 때문에 분자량 조절이 어려워지고 물성에 영향을 미치게 되기 때문이다. 또한 제조된 프리폴리머에 사슬연장제로서 diol 또는 diamine을 적가하여 반응을 진행시키며 시간별로 시료를 채취하여 분자량 및 점도를 측정하고 IR를 통하여 미반응 이소시아네이트를 확인하여야 한다. 또한 반응이 완료된 후 남아 있는 알콜에 의해서 점도 및 solid content를 조절하여 최종제품을 생성하게 되는데 일반적인 반응 경로를 그림 7에 나타내었다.

4.3 Dry Laminate용 접착제의 물성

Laminate용의 폴리우레탄 접착제는 비교적 낮은 점도에서 저비점 용매를 사용하기 때문에 잔류 용제가 적고 무취의 lamination 제품을 얻을 수 있으며 또한 경화 후 우레탄계 접착제 필름 도막이 내수성, 내열성, 내저온 특성 등의 각종 내성이 우수하여 다양한 포장용도에 적용이 가능하다. 또한 dry laminate용 접착제는 주로 2액형 접착제로 사용되는데 안전한 접착성능을 얻기 위해서는 주재와 경화제의 배합 비율이 중요하다. 경화제는 이소시아네이트계 경화제를 사용하며 경화제 함량이 많을 경우, 접착제의 도막 탄성율이 증가하여 접착력이 떨어지며 경화제의 함량이 적을 경우에는 접착제가 경화되지 않아 필름에 도포된 후 숙성과정에서 slip 현상이 일어나 접착력 등 기타 물성이 떨어지게 된다.

표 3에는 필름의 용도에 따른 폴리머 종류와 접착제의 도포량 및 온도 조건을 나타내었다.

접착 물성은 여러 가지 요소에 의해서 결정되지만 dry laminate용 접착제의 경우는 폴리올의 조성 매우 중요한 역할을 하게 되며 특히 폴리에테르 폴리올은 초기의 tack성 및 젖음성이 우수하여 연질용

표 3. Dry Lamination Film의 구성 및 용도²⁰

분 류	구성에	용 도	표준도포량
일반용	OPP/CPP	조미료, 라면 스낵	2.0~3.0 g/m ²
Boil용 (80~98 ℃, 15~60분)	Nylon/PE(CPP) PET/PE(CPP)	액체 soup, 냉동식품	3.0~3.5 g/m ²
투명 retort형 (120~135 ℃, 15~60분)	PET/CPP Nylon/CPP PET/Nylon/CPP	어묵, 햄버거, 스테이크용	3.5~4.0 g/m ²
Al retort형 (120~135 ℃, 15~60분)	PET/Al/CPP PET/Al/Nylon/CPP	카레, 식품용 업무용 조리	4.0 g/m ² 이상

필름에 적합하고 폴리에스테르 폴리올은 접착제 자체의 응집력이 크기 때문에 강한 접착력을 필요로 하는 lamination 필름의 접착에 적합하다. 또한 diamine으로 사슬연장을 하였을 때는 점도가 급격히 증가하여 반응중 분자량 및 점도 조절이 용이하지 않아 프리폴리머 합성중 NCO/OH비를 적절히 조절하고 또한 소프트 세그먼트 함량을 증가시켜 상대적으로 하드 세그먼트를 구성하는 이소시아네이트 및 diamine의 함량을 줄여 반응중 점도 조절을 용이하게 할 필요가 있다. 이와 같이 알콜을 용매로 하여 제조된 폴리우레탄 접착제는 식품포장으로 널리 이용되고 있고 잔류 용제가 전혀 문제가 되지 않기 때문에 이미 선진국에서는 FDA승인을 얻어 사용을 의무화하고 있으나 국내에서는 젖은 상태에 있는 식품포장에 국한되어 사용되고 있다.

5. 폴리우레탄 Hot-Melt 접착제(HMA)

접착 공정에서의 작업환경 개선과 작업인력 절감 및 자동화 측면에서 HMA의 중요성은 크게 증대되고 있다. HMA는 도포 후 경화되는 시간이 수초밖에 소요되지 않는 매우 빠른 경화속도를 가지기 때문에 공업용 접착제로서 큰 장점을 갖고 있으며 또한 무용제형으로 작업 환경에 미치는 영향을 최소화할 수 있는 이점도 갖고 있다. 그러나 주성분이 열가소성 수지이기 때문에 열경화성 수지 접착제와 같은 높은 접착력을 얻을 수 없으며 또한 온도 등의 작업환경에 민감하고 내열성과 내한성의 양립이 어렵다는 단점도 갖고 있다. 따라서 선진국에서는 이와 같은 문

제를 해결하고 접착 물성의 지속적인 유지를 위하여 반응성 HMA를 개발하여 접착제의 응용범위를 확장시킴으로서 구조용이나 준구조용 접착제로 응용하고 있다. 반응성 HMA는 가열·도포한 후 냉각, 고화시키는 단계에서 접착이 되며, 그 후 가교 반응을 진행시켜 내열성을 향상시킴으로서 기계적 물성을 강화하는 형태의 접착제이다. HMA의 가교를 진행시키는 방법으로는 먼저 가열에 의한 방법과 UV, EB 등의 에너지 조사에 의한 방법, 이온 결합에 의한 가교법, 습기와의 반응에 의한 가교 등의 방법이 상업화되어 있으며 현재는 습기 경화법이 가장 실용화가 앞선 부분으로 보고되고 있다.^{15,19-22} 본 절에서는 습기 경화형 폴리우레탄계 HMA에 대해 서술하고자 한다.

5.1 습기 경화형 HMA의 접착 메카니즘

말단이 이소시아네이트로 되어 있는 폴리우레탄은 수분이 사슬연장제 및 경화제로 작용하여 분자사슬 중에 있는 미반응 이소시아네이트 그룹과 반응함으로써 가교구조를 형성하게 된다. 이 때 이소시아네이트 그룹은 화학적 반응성이 매우 크므로 대기 수분에 의해서도 매우 빠른 속도로 우레아 결합을 형성하게 된다(그림 8).

이 때 electronic structure를 나타내기 위한 이소시아네이트 공명구조는 그림 9와 같다.

물(H⁺-OH⁻)과 반응하여 carbamic acid를 생성하고 생성된 carbamic acid는 불안정하여 쉽게 분해되어 CO₂ 가스를 발생하며 아민을 생성하게 된다. 아민은 다시 이소시아네이트와 반응하여 우레아 결합을 이루게 되고 계속해서 반응이 진행됨에 따

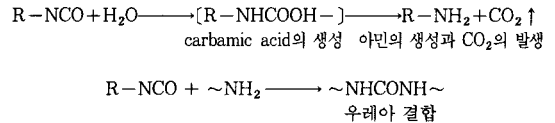


그림 8. 우레아 결합 형성.

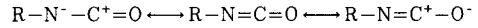


그림 9. 이소시아네이트 resonance structure.

라 중합도가 높아지고 우레탄 네트워크를 형성하게 됨으로서 고분자 자체의 기계적 성질이 증가되고 고분자 사슬의 극성이 커지게 된다. 사용되는 이소시아네이트가 2관능성이기 때문에 생성된 폴리머의 말단에는 반응성 이소시아네이트 그룹을 갖게 되고 이들 이소시아네이트에 의해 피착재와의 접착 성능이 증대된다. 이소시아네이트 terminated 폴리우레탄은 피착재의 활성 수소와 반응하여 bridge를 형성함으로써 계면결합력을 증가시키고 또한 접착제 자체의 응집력을 증가시켜 접착물성 전반을 향상시키게 된다. 그러나 피착재 표면에 활성 수소를 갖지 않거나 극성이 비교적 적은 PE, PP와 같은 재료의 접착에서는 비교적 낮은 접착력을 나타내는데 이의 개선을 위해서는 피착재 자체의 표면처리 연구가 활발하게 진행되고 있으며 표면처리 방법의 일례를 표 4에 나타내었다.

5.2 습기 경화형 HMA 제조

반응성 hot-melt 접착제는 주로 습기에 의한 가교성 hot-melt로 이소시아네이트기를 이용하는 경우가 대부분이다. 현재 상업화되어 있는 반응성 hot-melt 접착제는 우레탄계로서 기본 조성은 이소시아

표 4. 플라스틱의 표면처리 방법^{19,23}

처 리	원 리	필름 표면	효 과	예
1. 코로나 방전처리	1~30 KV의 전압을 가해 방전하여 표면을 활성화. 분자 전달	극성기(-CO, -COOH, -OH) 중결합	Wetting성·증가. 접착성. 인쇄성	PE, PP, PET
2. 프라즈마 방전처리	10 ⁻² ~10 mmHg의 클로방전. 코로나 보다 강한 처리. 분자 절단	가교, 라디칼, etching	가교성. graft화 표면가교	PET, PE, PVC
3. 자외선 처리	공기중에서 자외선을 조사함. 분자 전달	극성기 (-CO, -COOH)	접착성. Graft화	거의 사용되지 않음 (조사시간이 김)
4. 화학약품 처리	표면과 화학약품과 화학반응을 이용. 반응시간이 필요	극성기. 라디칼	접착성·도장성·인쇄성	PP, PE
5. 물리적 처리	표면에 물리적 요철을 만듦. Sandblast. 엠보싱처리	물리적 요철	앵커 효과	엠보싱 필름
6. 표면 도포성 (coating)	프라이머. 폴리머 용액을 도포 건조함	코팅 물질	접착성 특수한 효과	폴리염화 비닐 PP, PET

네이트기 말단의 우레탄 폴리머, 이소시아네이트기와 반응성 관능기를 가지고 있는 열가소성 수지, 접착부여 수지, 기타 첨가제(산화방지제, 촉매 등)로 이루어져 있다. 일반적으로 습기 경화형 폴리우레탄 HMA를 제조할 때 폴리올은 폴리에스테르 폴리올, 이소시아네이트는 MDI를 사용하여 프리폴리머가 합성된다.²⁴ 프리폴리머의 합성은 사용한 폴리올 및 이소시아네이트의 종류에 따라 물성이 크게 변화하며 반응조건에 따라 서로 여러 가지 물리적 특성이 크게 변화하게 되며 특히 반응에 사용된 폴리올은 폴리우레탄 접착제의 소프트 세그먼트를 구성함으로써 단성 변형에 큰 영향을 미치므로 접착강도 및 유연성 등의 물리적 성질을 좌우하게 된다. 또한 중합도의 변화에 따라 서로 접착력 및 경화속도 등에 영향을 주게 된다. 프리폴리머의 합성을 위해 이소시아네이트와 폴리올의 중합과정 중에 시간별로 시료를 채취하여 분자량, 점도, 접착강도 등의 물성을 측정하여 원하는 최적의 조건을 선택하고 습기경화형 HMA의 최적의 접착 system을 얻기 위해서는 폴리올의 종류, 폴리올과 이소시아네이트의 몰비, 반응시간과 반응온도, 이소시아네이트의 종류에 따른 변화를 고려하여야 한다. 일반적인 습기 경화형 폴리우레탄 HMA의 제조를 소개하면 이소시아네이트를 먼저 투입하여 맑은 용액 상태가 되도록 하며 이 때 이소시아네이트가 액상인 HDI나 IPDI를 이용하여 제조하는 경우에는 열을 가하지 않고 그대로 반응하는 경우가 일반적이다. Addition funnel에 의해서 dihydroxy compound를 적가하면서 반응을 진행하며 반응물은 반응열에 의해 급격한 온도 상승을 수반하기 때문에 가급적 상온에서 반응을 진행시킨다.

반응물은 반응이 진행됨에 따라 점도가 높아져 교반이 어려워지기 때문에 온도를 높여 균일하게 교반이 되게 하며 monomeric glycol과 폴리올이 고체이거나 고점도 물질인 경우는 상온에서 적가되지 않으므로 heating band를 이용하여 addition funnel을 최소한의 온도로 가열하여 적가를 원활하게 한다. Addition이 끝난 후 온도를 승온하여 반응을 진행시키고 반응이 끝난 후 생성물을 회수하여 N₂ 가스 분위기하에서 metal tube에 옮겨 샘플을 완전히 밀폐시킨 후 진공오븐에서 진공상태로 보관한다.

5.3 습기 경화형 HMA의 물성

습기 경화형 폴리우레탄 HMA에서 사용되는 base material인 이소시아네이트의 물리적 특성을 표 5에 나타내었고 각각의 이소시아네이트 특성을 고려하여 프리폴리머 합성 중 단독 및 혼합하여 사용할 수 있다. 예를 들면 monomeric glycol을 사용할 때는 이소시아네이트계중 상대적으로 반응성이 좋은 방향족 이소시아네이트인 MDI, TDI를 사용하여 경화 시간 및 가교 속도를 빠르게 하여 속경화성 접착제를 제조할 수 있는데 이는 폴리올에 비해 monomeric glycol이 상대적으로 하드 세그먼트 및 이소시아네이트 함량을 높게 하기 때문이다. 습기경화형 폴리우레탄 HMA에 접착력 향상을 위해 접착제에 배합되는 수지 및 기타 첨가제의 선정은 접착제의 사용온도 및 피착제의 종류, 접착제의 사용환경 등이 고려되어야 한다.

반응성 hot-melt 접착제는 우레탄계 접착제로서 다양한 접착제의 설계가 가능하며 접착성의 범위도 넓다. 반응성 hot-melt 접착제의 특징을 정리하면 표 6과 같다.

표 5. 이소시아네이트의 물리적 물성

Isocyanate	Molecular Weight	Boiling Point(°C)/ Pressure(torr)	Melting Point(°C)	Remark
TDI	174.2	120(10 torr)	13.6	장점 : Tack이 길다. 동결성이 양호. 도포성이 양호. 단점 : 일광을 받지 않아도 변색이 가능
4,4-MDI	250.3	171(1 torr)	41	장점 : 초기 접착 및 초기 고정성 양호. 일광을 받지 않은 상태에서는 변색성이 양호.
HDI	168.2	130(13 torr)	-	장점 : 일광 변색 및 열 변색이 양호. 동결성 및 초기 고정성, 도포성이 양호.
IPDI	222.3	153(10 torr)	-	단점 : 초기 접착력 및 제조되어진 폴리우레탄의 물성이 떨어짐

표 6. 반응성 Hot-Melt 접착제의 특징과 이점^{22,24}

특 징	이 점
가교반응 핫멜트형 1액형	내열성, 내용제성, 내크리프성 우수
100% 고형분 무용제	초기강도가 크고, 공정단축 가능 자동화 용이
표면도포 저온도포	물이나 용제의 건조 불필요
우레탄계	작업환경의 향상 공정의 간략화
	범용 플라스틱에도 도포 가능 접착성, 내한성 우수

표 7. 반응성 HMA 접착제의 용도^{19,25}

분 야	용 도
건재	합판, 단열패널, 욕조
가구, 복공	의자조립, 테이블, 칠판 등
전기	전기 담요, 전기 카펫, TV, 스피커
자동차	사이드 볼, 도어 트림, 시트, 내장
기 타	각종 필터, 제본, 제화, 섬유, 신발 등

습기 경화형 폴리우레탄 HMA는 도포 전 상온에서 열가소성 고체이며 말단에 free 이소시아네이트를 함유하고 있다. 또한 일반 HMA와 같이 가열하여 용융 상태에서 적용하고 냉각과 동시에 setting 이 되며 말단의 free 이소시아네이트 그룹이 공기중이나 피착재 표면의 수분에 의해 가교 경화반응이 일어나 우수한 내열성 및 내용제성을 보유한 접착제가 된다. 내열성, 내구성, 유연성 등이 요구되는 자동차 부품 부착, 고급가구, 패널작업, 고급서적 제본 등에 널리 응용되는데 일반적으로 표 7에 나타난 바와 같이 생산라인의 자동화, 무용제화 등이 요구되는 분야에서의 이용 확대가 기대된다.

6. 향후 전망

지금까지 폴리우레탄계 접착제 중 대표적인 에멀전형, 용제형, hot-melt 접착제에 대해 언급하였다. 간단히 요약하면, 용제형 접착제는 세계 각국의 환경보존 분위기의 확대와 이에 따른 규제확산에 의해 그 사용량이 현저하게 줄어들 것으로 보여진다. 하지만 용제형 접착제는 다른 타입의 접착제에 비하여 특히 wetting성이 우수하기 때문에 일부 분야에서는 향후에도 계속 사용될 것으로 생각되며 이와 더불어 기존의 용제형 접착제의 물성을 증가하는 수용성, 무용제형으로 물성의 고기능화를 위한 연구도

활발히 진행되고 있다.

하지만 국내의 접착제 회사의 경우 일부 분야에서는 우위를 점하고 있지만 전반적인 접착제 산업에서는 기술력 부족 및 영세성으로 인하여 선진국에 비해 접착제 관련 산업이 현저히 뒤쳐지는 것이 현실인데 이를 개선하기 위해서는 제품의 연구개발에 적극적인 투자가 필요하다. 향후의 접착제 산업은 무공해형 접착제로서 고성능, 고기능성 물성을 갖고 있어야 하며 접착제 유형으로는 수용성 접착제, hot-melt 접착제, 반응성·기능성 접착제가 주류를 이룰 것으로 예상된다. 수용성 접착제는 건조 시간 및 내수성 개선 등의 추가 연구가 절실히 필요하며, hot-melt 접착제는 앞으로 무용제화, 접착공정의 자동화 및 자원절약 등 산업계의 요구에 따라 점차 보급이 크게 확대될 전망이다. 이를 위해서는 반응성 hot-melt 접착제와 같은 새로운 형태의 접착제의 개발과 함께 이를 적용하기 위한 기기의 개발 또한 함께 진행되어야 할 것이다. 무엇보다도 중요한 것은 산업계의 기술개발을 위한 적극적인 투자 및 인식의 전환이 필요할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. G. Oertel, "Polyurethane Handbook", Hanser Publishers, New York, 1985.
2. C. Hepburn, "Polyurethane Elastomers", 2nd Ed., Elsevier Science Publishing Co., Inc., New York, 1992.
3. E. N. Doyle, "The Development and Use of Polyurethane Products", McGraw-Hill Book Company, New York, 1984.
4. G. Woods, "The ICI Polyurethane Book", 1987.
5. K. C. Frisch and D. Klemper, "Comprehensive Polymer Science", eds. by G. Allen and J. C. Bevington, vol. 5, chap. 24, Pergmon Press, New York, 1989.
6. A. K. Bhowmick and H. L. Stephenes, "Handbook of Elastomer", Marcel Dekker, 1988.
7. H. F. Mark, N. H. Bialkes, C. G. Overberger, and G. Menges, "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol. 13. John Wiley & Sons, 1988.
8. N. P. Cheremisinoff, "Elastomer Technology Handbook", CRC Press, 1993.
9. I. Goodman, "Development in Block Copolymer- I", Applied Science, 1985.
10. N. R. Legge, G. Holden, and H. E. Schroeder. "Thermoplastic Elastomer", 2nd ed., Carl Hanser Verlag, Munich Vienna, New York, 1987.
11. ASTM Glossary of ASTM Definitions, 2nd Ed.

- Americal Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1973.
12. “接着과 接着劑”, 日本規格協會, 1989; 特公昭 46-9076 (Bayer).
 13. “最新 플라스틱 技術”, 大阪市立工業研究所 & 日本 플라스틱 技術協會, 1988.
 14. H. X. Xiao, K. C. Frisch, G. S. Hsu, and H. A. Al-Salah “Advances in Urethane Ionomers”, eds, by H. X. Xiao and K. C. Frisch, p. 24, Technomic Pub. Company, Inc., 1995.
 15. “接着 handbook”, 日本接着學會編, 1980.
 16. U. S. Patent No. 3, 148173 (1964).
 17. G. P. No. 1, 184,946 (1962).
 18. S. H. Son, I. H. Kim, H. J. Lee, and J. H. Kim, *Polymer(Korea)*, **21**, 375 (1997).
 19. 杉谷 道雄, “接着의 技術”, 日本接着學會, 1992.
 20. 岩田 敬治, “폴리우레탄”, 日刊工業新聞社.
 21. 岩田 敬治, “最新 폴리우레탄 應用, 技術”, CMC, 1983.
 22. 芝崎 一郎, “接着百科(上)”, 高分子刊行會, 1975.
 23. 接着 및 粘着 技術 세미나, 韓國産業技術센터.
 24. “폴리우레탄 應用 技術의 新開發”, CMC, 1993.
 25. 新居桓夫, 接着, **33**(6), 269 (1989).