

폴리우레탄 수지의 특성과 접착제 응용

Polyurethan Resin

문경명 · 송찬기 / 강남화성(주) 연구소

1. 접착의 이론

1-1. 접착제

접착이란 어떤 재료에 또 다른 하나의 재료를 접착시켜 서로 접합시키는 것을 의미한다. 접착제는 판지나 목공, 종이·포장, 섬유, 수송, 가축, 고무제품, 전기제품, 완구, 자동차, 가정용품 등의 다양한 용도에 사용되고 있다.

접착제는 대부분 액체상태로 도포하여 경화 또는 고화되어 접착성능을 발휘한다. 필름과 수지, 필름과 알루미늄 호일, 판지와 수지, 부직포와 필름 등을 접합시킬 때에는 접착제나 Anchor Coat제를 사용하면 접착성능은 증가한다.

1-1-1. 접착제의 분류

[표 1] 참조

1-1-2. 접착제와 피착제의 차이점

[표 2] 참조

1-2. 접착력

접착한 재료의 강도를 측정할 경우 박리하여

그 강도를 측정한다. 그렇게 하여 얻어진 값을 접착강도라고 한다.

종이끼리 접착제로 접착시켜 접착강도를 측정하는 경우 종이의 층간에서 박리하여 실제적으로 종지와 접착제와의 사이의 접착강도를 측정할 수 없는 경우가 있다.

알루미늄끼리 접착시켜 접착강도를 측정하면 알루미늄 호일 면과 접착제 사이에서 박리되는 상태와 접착제가 양쪽의 알루미늄 호일 면에 붙고 벗겨지는 상태를 관찰할 수 있다.

[그림 1]에서 a와 같이 피착제의 층간이나 접착제의 층간의 파괴에 의한 강도를 응집력이라고 하고, b와 같이 피착제와 접착제의 계면의 강도를 접착력이라고 한다.

이와 같이 접착강도는 응집력과 접착력으로 나뉘어지는데 실재는 확실히 구분되어 나타나지 않고 접착력과 응집력이 혼합하여 나타나는 경우가 많다.

피착제와 접착제 계면에 있어서 파괴, 이것을 접착파괴(또는 계면파괴)라고 한다.

이 경우의 파괴력은 접착제와 피착제의 계면 결합력 즉, 접착력에 의존한다. 피착제 또는 접

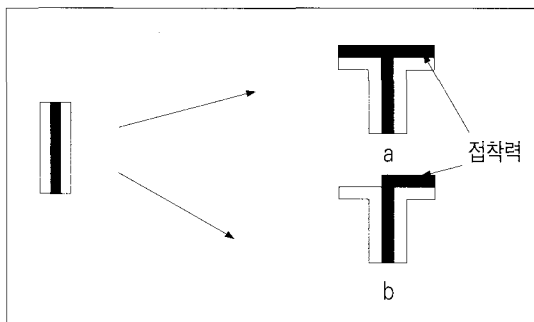
[표 1] 접착제의 분류

분 류	형 태	구 성 성 분
화학반응형	열이나 빛에 의한 경화제의 화학반응에 의한 고화	열경화 : 페놀수지, 오소수지 경화제 경화 : 에폭시 수지, 우레탄 수지 광경화 : 변성 아크릴계
용제휘발형	용매의 증발에 의한 경화	용제 : 고무계 수용성 : 전분, 폴리비닐 알콜계 수분산 : 폴리초산 공중합체, 아크릴계, 우레탄계, 고무계
Hot Melt형	냉각에 의한 고화	에틸렌·초산비닐 공중합체, 폴리아미드계, 폴리에스테르계
감압형	점착제	고무계, 아크릴계, 스티렌·이소프렌·스티렌(SIS) 등

[표 2] 접착제와 피착제의 차이점

구 분	접 착 제	피 착 제
점 성	도공시 점도가 낮다	도공시 점도가 높다
형 태	고화한다(고화하여 접착제의 기능을 발휘한다)	고화하지 않는다(점착이 있는 부드러운 상태 지속)
특 성	접착강도가 중요	점착력, Tack, 유지력이 중요
접 합 강 도	접착을 파괴하는데 큰힘이 필요	접착파괴시 큰힘 불필요
피 착 제	피착제에 대하여 선택성이 있음	피착제에 대하여 선택성이 적음

[그림 1] 접착강도



착제의 파괴는 응력파괴(내부파괴)라고 하며, 이 경우의 파괴력은 피착제 및 접착제의 응집력에 의존한다.

접착파괴와 응집파괴가 한꺼번에 발생하는 파괴를 혼합파괴라고 한다. 이 경우의 파괴력은 피착제와 접착제의 계면의 접착력과 양재료의 응

집력에 의존한다.

접착제와 피착제의 계면 접착력, 피착제와 접착제 양쪽재료의 응집력을 강화하면 우수한 접착강도를 얻을 수 있다.

1-3. 젖음

젖음은 접착제가 피착제에 잘 퍼지는 정도를 의미하며, 젖음은 접착강도를 얻기 위한 매우 중요한 요소이다.

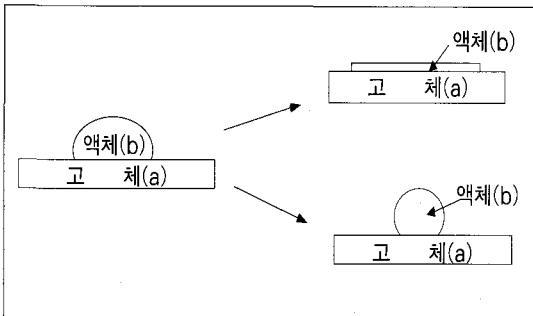
접착을 발생시키는데는 피착제의 표면이 잘 젖도록 해야 한다. 폴리에틸렌 필름과 같이 표면의 젖음이 나쁜 것에는 표면처리를 하여 접착을 시키고 있다.

폴리에틸렌 필름 위의 물방울에서 볼 수 있듯이 액체는 스스로 표면적을 가능한 한 작게 하려

[표 3] 주요 액체의 표면장력

액체	표면장력(dyne/cm, 20℃)	액체	표면장력(dyne/cm, 20℃)
에틸렌에테르	17.0	톨루엔	28.5
헥산	18.4	벤젠	28.9
메틸알콜	22.0	에틸렌글리콜모노에틸에테르	30.0
에틸알콜	22.0	아닐린	42.9
아세톤	23.7	포름아미드	58.3
초산에틸	23.9	글리세린	63.4
메틸에틸케톤	24.6	물	72.8
사이크로헥산	25.0	수은	48.0
초산	27.7		

[그림 2] 응집력



는 성질이 있다. 그것은 액체의 표면이 액체 내부로 향하려는 인력, 표면장력이 작용하기 때문이다. 이것이 응집력이다. 이 장력은 고체표면에서도 볼 수 있다.

고체표면에 액체를 떨어 뜨릴 경우 고체와 액체 사이에는 고체가 액체를 확장시키려는 힘(a)과 액체가 응집하려는 힘(b)이 작용한다.

a가 b보다 커지면 액체가 잘 퍼져 좋은 젖음 상태가 되고, 반대로 (a)가 (b)보다 작아지면 액체는 구형에 가까워진다.

표면장력은 단위길이당 힘(dyne/cm)으로 나타난다. [그림 2] 참조

1-3-1. 주요 액체의 표면장력

[표 3] 참조

1-3-2. 주요고체의 표면장력

필름의 표면장력을 높이는 방법에는 몇 가지가 있다. 예를 들면 모래를 뿌려 미세한 요철을 만드는 샌드브라스트법, 화염을 가해 고온 처리하는 flame 처리법, 코로나 방전에 의해 표면처리를 하는 코로나 방전처리법, 오존을 불어넣어 표면을 산화시키는 오존처리법, 그밖에 용제처리법, 열풍처리법, 전자선조사처리법 등이 있다.

필름의 표면처리법으로서는 코로나 방전처리법이 대표적이고, 압출코팅 공정에서 오존처리법을 채용하여 용융수지와 베이스 재료의 접착력을 향상시키는 경우도 있다. [표 4] 참조

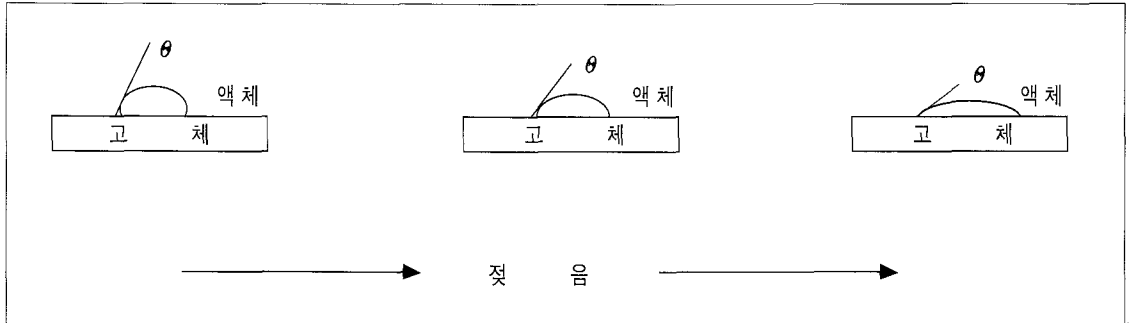
액체의 퍼짐 즉, 젖음의 정도를 액체와 고체의 접촉각이 만드는 각도로 나타내는 경우가 있다. 이를 접촉각(θ)이라고 한다.

접촉각이 작으면 작을수록 잘 젖는다고 할 수 있다. [그림 3] 참조

[표 4] 주요 고체의 표면장력

고체	표면장력(임계표면장력) dyne/cm, 20℃	고체	표면장력(임계표면장력) dyne/cm, 20℃
테프론	18.52	나이론	45~46
실리콘	20	에폭시수지	50
폴리에틸렌	31	목재	40~50
폴리프로필렌	32~33	납	약 410
폴리스틸렌	33	알루미늄	약 500
폴리초산비닐	36.5	아연	약 760
폴리비닐알콜	35~37	은	약 940
포리염화비닐	39	금	약 1120
폴리염화비닐리덴	40	동	약 1360
폴리에틸렌 테레프탈레이트	43	철	약 1720

[그림 3] 접촉각



1-4. 앵커효과(Anchor Effect)

접착제가 피착제 표면의 요철공간에 침입 고화하여 고정하는 역할을 하는 것을 앵커효과라고 한다.

△부가 상대인 □부에 탄성적으로 박혀 패스너와 같은 효과를 나타내고, 접착효과를 발생하는 경우도 있다.

이와 같은 접착은 종이, 면, 목재 등의 다공성 재료와의 접착에 있어 볼 수 있다.

앵커 접착은 접착제가 재료의 요철내부에 침

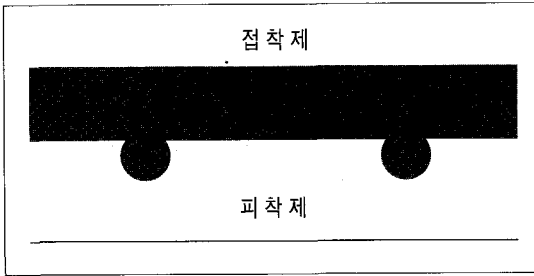
입 고화하여 발생하는 것이기 때문에 접착강도는 접착제나 피착제의 재질강도에 좌우되지만, 원래 종이, 면, 목재 등의 재료의 강도(응집력)가 작기 때문에 큰 강도는 기대할 수 없다.

[그림 4] 참조

이 접착기구는 요철부로 흘러 들어온 접착제는 구석까지 들어오지 않으면 충분한 효과를 기대할 수 없기 때문에, 우선 젖음이 중요하다.

젖음이 불충분할 시에는 미세한 구멍내에 기포가 남아 강도를 기대할 수 없다. 강도를 얻기

(그림 4) 앵커 접착



위해서는 접착제, 피착제 자체의 강도(응집력)를 향상시킬 필요가 있다.

1-5. 결합

접착제를 사용하여 얻어지는 접착강도는 표면에 근접한 접착제와 피착제간 분자간의 움직이는 2차 결합력(반 데르발스력)주체이며, 1차 결합력(화학결합)에는 이소시아네이트계(Urethane), 에폭시계의 접착제가 한정적으로 인정되고 있으며, 그밖에 수소결합력이 인정된다. [표 5]는 결합의 종류와 그 에너지를 나타내었다.

분자 중에 수산기등의 수소결합을 만드는 원자단을 포함하는 접착제 및 피착제의 경우에는 2차결합력에 의하여 큰 접착강도가 얻어지고, 수지에 수산기가 금속표면의 산화물 및 수산화물간에 수소결합이 생기게 한다.

1-5-1. 화학결합

화학결합은 접착제와 피착제가 화학결합력으로 결합하는 것이기 때문에 접착력은 매우 크다. 화학결합에는 다음과 같은 것이 있다.

- 공유결합
- 배위결합

(표 5) 결합의 종류 및 에너지

결합의 종류	원자간 거리(Å)	결합에너지(kJ/mol)
1 차 결합	1~2	50~200
수 소 결합	2~3	3~10
2 차 결합	3~5	0~2

- 이온결합
- 금속결합

1-5-2. 수소결합

수소결합은 두 원자 사이에 개재하는 수소원자(-H)에 의해 만들어진 결합으로, 수산기(-OH)의 수소원자가 가까이 존재하는 산소원자에 끌어당김으로서 형성하는 $-O-H \cdots O=$ (또는 $-O-H-O=$)로 나타내는 결합을 말하며, 이 결합에너지는 화학결합보다 훨씬 약한 결합이다. 수소결합에는 접착제 또는 피착제의 분자 중에 $-CONH-$, $-COOH$, $-OH$ 등의 극성을 지닌기가 있어야 하며, 이러한 기에 의하여 수소결합이 일어나 접착이 발생한다.

1-5-3. 반데르 발스 결합(Van der Waals Force)력

1) 영구쌍극자(전기 쌍극자)를 지닌 분자끼리 접근하면 플러스·마이너스가 서로 마주 보듯이 배향하여 분자끼리 서로 끌어 당긴다. 이를 배향 효과라고 한다.

- 영구쌍극자 : 자연상태에서 구성원자에 의해 플러스·마이너스에 해당하는 전하를 지닌 분극을 형성하는 경우(H_2O , NH_3 , HCl 등)
- 무쌍극자 : 대칭구조로 가진 분자로 극성을 형성하지 않는 경우(O_2 , N_2 , Cl_2 , H_2 , CH_4)

2) 유기

영구쌍극자를 지닌 분자가 무극성 분자에 접근하면 무극성 분자에 쌍극자가 유기한다. 이를 유기효과라고 하고, 이때 끌어당기는 힘을 유기력이라고 한다.

3) 분산

영구쌍극자를 지니지 않는 분자끼리 즉, 무극성 분자끼리 분자 중의 전자위치의 순간적으로 비대상에 의해 쌍극자를 유기시켜 분자 사이에서 끌어당긴다.

이를 분산효과라고 한다.

2. 접착제용 PU 수지의 개요와 특성

2-1. 개요

1개 이상의 이소시아네이트(NCO Group)를 갖고 있는 이소시아네이트류와 1개 이상의 수산기(-OH)를 갖는 알콜류를 적정조건하에서 반응시키면 고온의 열을 발산시키면서 [-NHCOO]_N의 구조를 가진 화학물질을 생성시키는데 이것을 우레탄 결합(Urethane Bond)이라고 하며, 1000개 이상의 분자가 결합된 것을 폴리우레탄이라고 한다.

(표 6) 접착제의 구성원료

구 성 원 료		원 료 명
NCO 성분	NCO Monomer	TDI(tolylene Diisocyanate) MDI(Diphenylmethane-4,4-Diisocyanate) HDI(Hexamethylene Diisocyanate) IPDI(Isophorone Diisocyanate) H ₁₂ MDI(4,4-Dicyclohexyl Diisocyanate)
	NCO 변성체	Urethane prepolymer CH ₃ CH ₂ -(CH ₂ OCONH-R-NCO) ₃ (TMP/NCO-R-NCO=1/3 부가물) R : TDI, MDI, HDI 등
OH 성분	저분자 Polyol	EG, DEG, 1,4BG, 1,6HD, TMP, NPG 등
	Poly ether Polyol	PEG(Polyethylene Glycol) PPG(Poly Propylene Glycol) EO/PO 공중합체 등
	Poly ester Polyol	Diol : EG, DEG, DPG, 1,4BG, 1,6HD, NPG 등 이염기산 : Adipic Acid, IPA, TPA, Sebacic Acid 등
	기 타	파마자유, 액상 Polybutadiene, 폴리카보네이트, 에폭시 수지, 아크릴 폴리올 등
첨가제	Coupling Agent	실란Coupling, 티탄Coupling 등
	점착부여제	테레핀 수지, Phenol 수지, 테레핀·Phenol 수지, Rosin Xylene 수지 등
	충진재	탄산칼슘, 산화티탄, 카본블랙 등
	안정제	자외선 흡수제, 산화방지제, 내열안정제, 가수분해 안정제
용제	MeOH, Ethy, Acetate, MEX, Toluene 등	



(표 7) 폴리우레탄 접착제 응용분야

용도	접착기공법	피착제	접착제 조성	요구기능
식품포장용	Dry Lamination 압출 Lamination	각종 플라스틱 Film (OPP, PET, 나일론), 시박, 종이	Polyether계 또는 Polyester계 PU 수지	상온경화형 도막의 유연성 Retort성, Boil성
바인더용 (자기tape용)	Roll Coating	PET, PEN (Poly ethylent aphate)등 플라스틱 Film	Polyester계 PU 수지	분산성 밀착성
구조용		FRP, SMC 금속, 무기계	Polyester계 PU 수지	속경화성 내후성
미장지용	Print Lamination	OPP, PVC/인쇄지	Polyester계 PU 수지 UV경화형 PU 수지	고광택 무황변 무용제
제화용	붓, Roll Coating	천연피혁, 천 합성피혁	Polyester계 PU 수지	열가소성, 유연성 저온접착성
목재용	Roll Coating	목재/목재, 금속 플라스틱, 무기재 합판/플라스틱	무용제형(1액, 2액) Polyester계 PU 수지	가사시간 조정 내수성
기타	Roll Coating	PVC철판	무용제형(1액, 2액) Polyester계 PU 수지	접착력 내수성

폴리우레탄 접착제는 전부터 식품포장용 Film을 중심으로 사용되고 있으나 목공용, 건축용, 자동차, 제화 등의 접착제로 사용이 확대되고 있으며 최근에는 폴리우레탄계 구조용 접착제와 반응형 Hot Melt 등으로 사용되고 있다.

폴리우레탄 접착제는 기본적으로 폴리이소시아네이트와 폴리올로 구성되어 있고 이것의 반응에 의해 형성되는 경화물로서의 폴리우레탄은 그 구조 중의 폴리에테르 또는 폴리에스테르의 Soft segment와 우레탄기 우레아기, 뷰레트기, 방향족기 등에 의하여 형성되는 Hard segment를 함유

하고 있다.

이와같은 기본적인 Polymer의 조성은 접착제로서의 접착성, 작업성, 내구성 등을 향상시키는 목적으로 각종 첨가제등을 첨가한다.

2-2. 특성

- 반응완결 후 접착층 형성피막을 연질에서 경질 탄성 피막까지 자유로이 조정할 수 있다.
- 가열경화 뿐만 아니라 상온경화 반응성 때문에 접착조작이 용이하고 작업성이 좋다.
- 1액, 2액 어느형으로도 제조법에 의해 선정

[표 8] PU 수지와 타수지의 성능 비교

구 분	우 레 탄 수 지	에 폭 시 수 지	비 닐 수 지	아미노알티드 수지	아미노 아크릴 수지
내 마 모 성	◎	△	○	△	×
내 알 칼 리 성	◎	◎	◎	×	○
내 산 성	◎	○	◎	×	○
내 수 성	◎	◎	◎	△	○
내 용 제 성	◎	◎	×	△	○
내 염 수 성	○	○	○	○	△
내 총 격 성	◎	○	△	△	△
항 변 성	문제있음	×	◎	◎	◎

주 : ◎, ○, △, ×, 문제있음 순으로 ◎가 우수

[표 9] 대표적 접착제의 특성 비교

구 분	폴리우레탄 접착제	아 크 린 접 착 제	초산비닐/염화비닐
접 착 강 도	○	○	△
내 세 탁 성	○	△	×
유 연 성	○	×	△
내 한 성	○	△	×
내 유 성	○	×	×
피 착 제 의 범 위	◎	△	×

주 : ◎ 우수, ○ 양호, △ 보통, × 불량

될 수 있다.

· 내수, 내약품, 내유, 내오존, 내열, 내한성 등 제반물성이 우수하다.

2-3. 접착제의 구성원료

[표 6] 참조

2-4. 폴리우레탄 접착제 응용분야

[표 7] 참조

2-5. 접착성능 비교

2-5-1. PU 수지와 다수지와 성능비교

[표 8] 참조

2-5-2. 대표적 접착제의 특성비교

[표 9] 참조

3. 폴리우레탄 수지의 반응기구

3-1. 우레아(UREA)결합의 생성

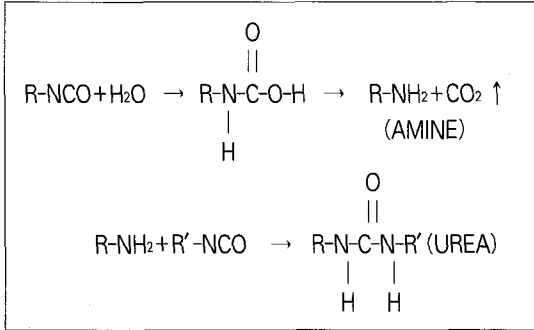
이소시아네이트(Isocyanate)가 물(H₂O)과 반응하여 아민(Amine)과 이산화탄소(CO₂)를 생성하고 아민은 다시 이소시아네이트와 반응하여 우레아(요소)를 생성한다. [그림 5] 참조

3-2. 뷰렛(BIURET)결합의 생성

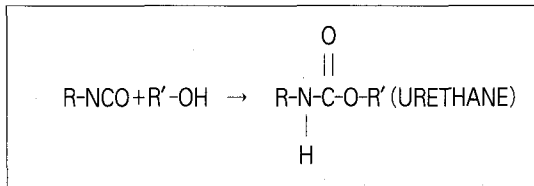
생성된 우레아와 이소시아네이트가 반응하여



(그림 5) 우레아 반응



(그림 7) 우레탄 반응



뷰렛을 생성한다. (그림 6) 참조

3-3. 우레탄(URETHANE)결합의 생성

이소시아네이트와 알콜이 적정조건하에서 반응하여 우레탄을 생성한다.

(그림 7) 참조

3-4. 알로파네이트(ALLOPHANEATE)결합의 생성

생성된 우레탄과 이소시아네이트가 반응하여 알로파네이트를 생성한다.

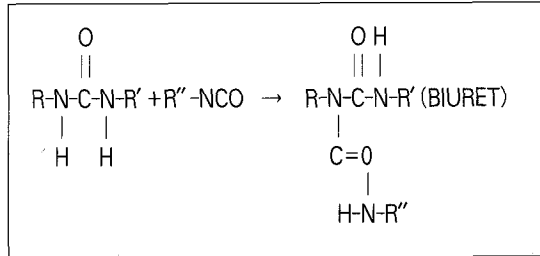
(그림 8) 참조

4. 폴리우레탄 접착제의 제조 공정

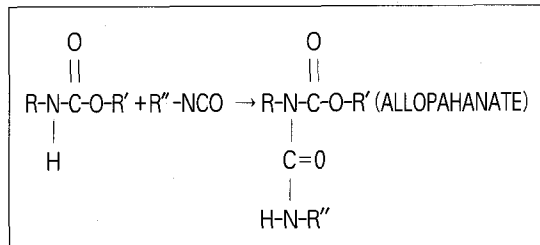
4-1. 2액형

(그림 9) 참조

(그림 6) 뷰렛 반응



(그림 8) 알로파네이트 반응



4-2. 1액형

(그림 10) 참조

5. 폴리우레탄 접착제의 응용

5-1. 식품포장용 접착제

5-1-1. 용제형(DRY LAMINATION용) 접착제

1) 개요

필름이나 시트 등의 BASE 재료 표면에 유기 용제에 녹인 접착제를 도포하고 열풍으로 용제를 증발 건조시켜 다른 재료와 접합시켜 냉각 후에 권취(WINDING)하는 방법이다.

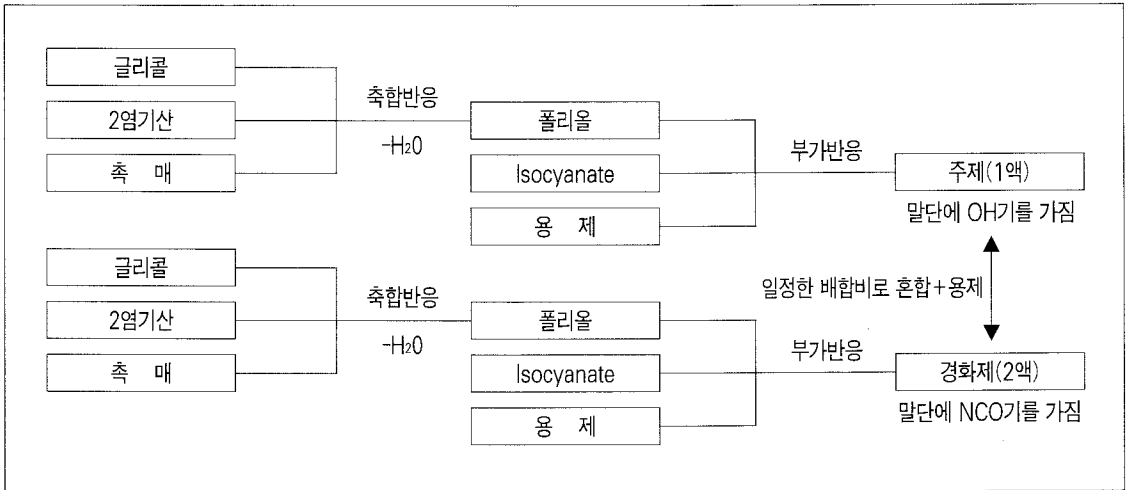
(표 10), (그림 11) 참조

2) 분류

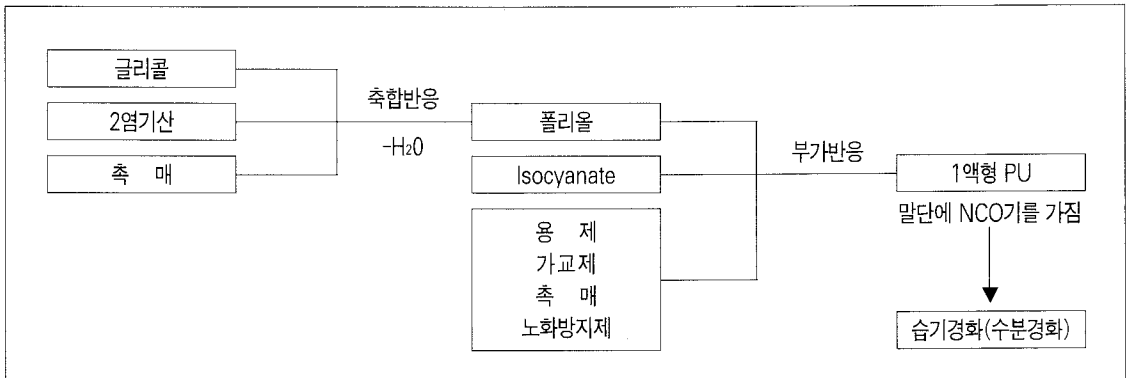
① 1액형(1액 반응형)

용제형 접착제에는 1액 반응형과 2액 반응형이 있다.

(그림 9) 2액형



(그림 10) 1액형



1액 반응형은 이소시아네이트기를 폴리리머 말단에 지닌 Poly Urethane Prepo-lymer를 사용하고, 공기 중의 수분 또는 필름 표면에 흡착하고 있는 수분과 반응하여 요소결합을 형성하여 경화한다.

1액 반응형은 건조상태 또는 필름표면의 수분 흡착이 낮은 경우, 또는 도포량이 많은 경우에는 경화가 불충분하여, 완전경화할 때까지 시간을 요한다.

② 2액형(2액 반응형)

2액 반응형은 고분자 말단에 수산기(-OH)를 지닌 주제와 이소시아네이트기(-NCO)를 지닌 경화제로 구성되어 있으며, 수산기와 이소시아네이트기의 반응에 의해 우레탄 결합을 형성하여 경화한다.

경화제는 각종 이소시아네이트의 미반응모노머를 제거한 형태로 사용된다.

2액 반응형 접착제에 안정된 접착력을 얻기

위하여 항상 정해진 주재와 경화제의 배합비율을 사용할 필요가 있다.

경화제를 정해진 비율보다 너무 많이 배합하면 경화 후에도 경화제가 접착제 중에 남아 접착력을 저하시키거나, 접착피막을 딱딱하게 하고, 저온특성이 저하한다.

반대로 경화제가 너무 적게 배합된 경우에는 주재가 접착제 중에 너무 많아 완전경화에 이르지 못하여 접착성, 내열성, 내용물 적성에 대하여 충분한 결과를 얻을 수 있다.

1액 또는 2액 반응형 접착제는 어떠한 경우에도 폴리에테르계보다 폴리에스테르계가 강도,

내열성, 내보일성, 레토르트성이 우수하다.

3) 특징

① 용제에 녹여 사용하므로 BASE 재료에 대하여 젖음성이 좋다.

② 셀로판, 종이, 플라스틱 필름, AL박 등 여러가지 재료에 적용·사용할 수 있다.

③ 안정된 반응과 강한 접착력을 얻을 수 있다.

④ 반응형이므로 주재/경화제 및 용제와의 혼합 후에는 가사시간(Pot Life)이 있다.

⑤ 고형분 도포량은 일반적으로 2.5~4.5g/m²

⑥ 우수한 내성을 지니고 접착제 성분의 선정에 따라 내유성, 내약품성, 내열성, 내열수성, 내한성, 내산성, 내압성 등을 얻을 수 있다.

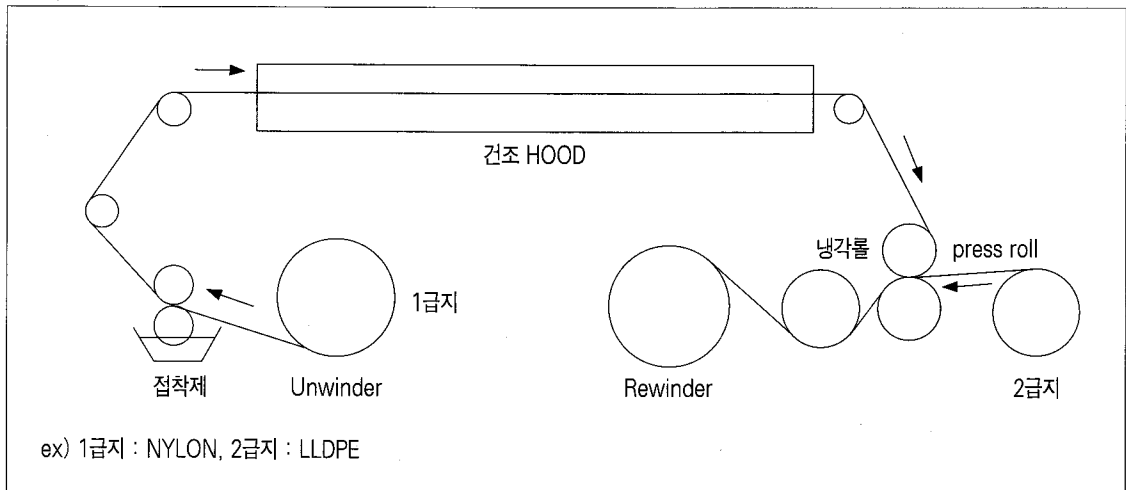
⑦ 반응형이므로 반응완결까지 시간을 요한다. 숙성에 의해 시간 단축이 가능하다.

⑧ 용제를 사용하므로 충분히 건조시킬 필요가 있다. 건조가 불충분한 경우에는 접착제의 잔류용제 문제가 발생한다.

[표 10] 용제형 접착제의 용도

용도	Film 구성
과자, 캔디	OPP/접착제/CPP
액체스프, 껌	PET/접착제/LDPE 또는 EVA
냉동식품, 식품가공품	Ny/접착제/LDPE 또는 EVA
Retort 식품	PET/접착제/AL/접착제/CPP

[그림 11] DRY LAMINATION 공정도



⑨ 용제를 사용하기 때문에 방폭, 배기·환기 시설을 필요로 한다.

4) 용도

레토르트 식품류(자장, 카레, 미트 등), 생면류, 주스류, 소스류, 냉동식품류 등

5-1-2. NON-SOLVENT LAMINATION용 접착제

1) 개요

무용제 라미네이션이라고도 하며 100% 고품분 우레탄계 무용제 접착제를 가열하여 점도를 낮춘 상태에서 BASE 재료에 도포하여 이것과 다른 BASE 재료를 가열롤에서 압착하여 권취(WINDING)한다.

무용제형 접착제의 특징은 접착제에 용제를 사용하지 않는 점이다. 용제를 사용하지 않기 때문에 용제를 휘발시키는 건조로가 필요없고, 방폭, 배기, 환기시설도 필요치 않지만 접착제 가열장치와 공급장치를 필요로 한다.

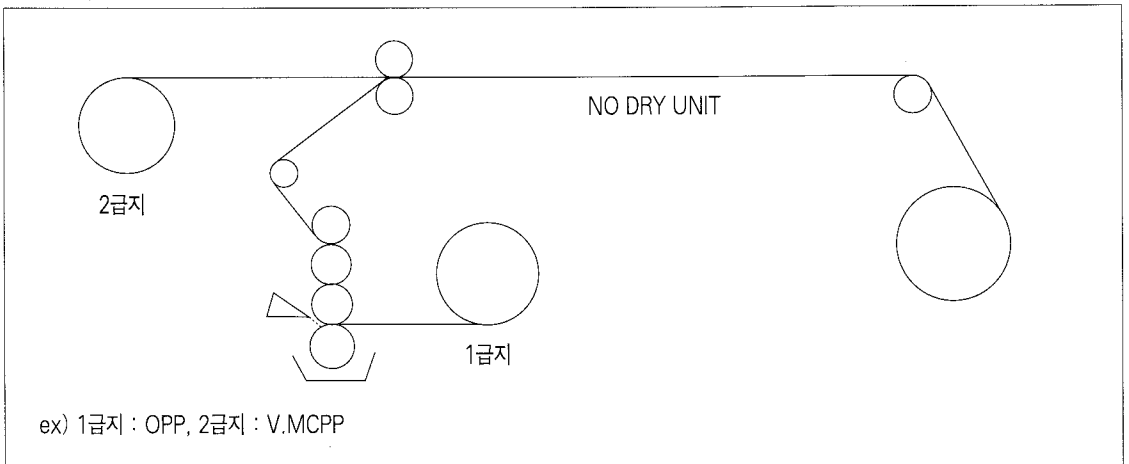
무용제형도 용제형과 같이 폴리우레탄계 접착제가 사용되고 있다.

무용제형 접착제의 조성 및 반응기구는 용제형 접착제와 기본적으로 같고, 1액형과 2액형이 있다. 무용제형 접착제는 100% 고품분으로 상온에서는 점도가 높기 때문에 70~100℃로 가열하여 저점도화하여 사용한다.

1액반응형은 요소결합을 형성하여 경화하고, 2액 반응형은 우레탄 결합을 형성하여 경화되면서 접착제로서 역할을 한다. 1액 반응형에서는 용제형과 같이 탄산가스를 부수적으로 발생하면서 반응한다. 따라서 외관상 발포가 나타나는 경우도 있지만, 2액 반응형에서는 발포가 작은 제품을 얻을 수 있다.

일반적으로 무용제형은 용제형에 비하여 분자량이 작고, 응집력이나, 초기접착력이 떨어지며, 내열성, 내내용물성적성도 떨어진다. 또한 무용제형이기 때문에 피착제에 대한 젖음성은 용제형에 비하여 떨어진다. [그림 12] 참조

(그림 12) NON-SOLVENT LAMINATION 공정도



2) 분류
 DRY LAMINATION용 접착제와 마찬가지로
 1액형과 2액형으로 구분한다.

- ① 1액형(1액 반응형)
 수분과 반응하여 UREA 결합을 형성하여 경화
- ② 2액형(2액 반응형)
 URETHANE 결합을 형성하여 경화

3) 특징

- ① 접착제의 점도를 낮추기 위해 예비 가열장치, 롤가열장치, 접착제 공급장치를 필요로 한다.
- ② 무용제이므로 용제에 의한 반응억제가 없다. 접착제의 가운데 의해 반응이 빠르고 가사시간(Pot Life)가 매우 짧다.

▶ POT LIFE(가사시간) : 접착제의 겔화, 경화 등이 일어나지 않고 사용하기에 적합한 유동성을 유지하고 있는 시간

- ③ 접착제의 분자량이 용제형에 비해 작기 때문에 응집력이 작고 특히 초기 응집력이 매우 작다.
- ④ 용제형에 비해 접착제의 BASE 재료에 대

한 젖음성이 떨어지므로 사용가능한 BASE 재료에 제약을 받는다.

- ⑤ 내열성, 내한성, 내내용물 물성이 우수하다.
- ⑥ 반응형이므로 제품의반응 완결까지는 시간을 필요로 한다. 숙성(Aging)에 의해 시간 단축이 가능하다.
- ⑦ 고형분 도포량은 0.5~2.0g/m²가 일반적이다.

4) 용도

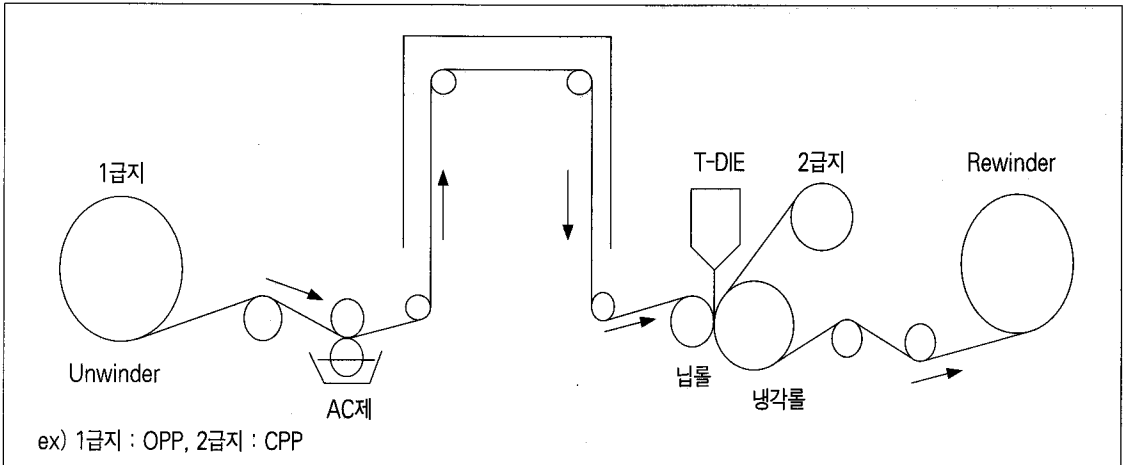
스낵류, 라면류, 빙과류, 미과류 등

5-1-3. 압출 코팅 · 라미네이션용 AC제

1) 개요

용융 압출 수지를 BASE 재료에 도공하기전에 BASE 재료위에 농도가 낮은 접착제를 도공하는데 이를 AC(ANCHOR COATING)제라고 한다. 압출수지로는 주로 폴리에틸렌(Low Densty Polyethylene)이 사용되는데, 폴리에틸렌은 무극성의 고분자로 접착이 잘되지 않는 수지이다.

(그림 13) 압출 LAMINATION 공정도



압출 다이(T-DIE)로부터 300℃ 이상의 고온에서 압출된 폴리에틸렌은 실제로 BASE 재료와 넘롤에서 압착될 때까지의 공간(에어갭, AIR GAP)에서 공기 중의 산소에 의해 표면이 산화되어 활성화된다.

그래서 BASE 재료와 용융 폴리에틸렌 사이에 AC제를 도공하여 양기재의 접착력을 향상시킨다. (그림 13) 참조

2) 분류

DRY LAMINATION용 접착제와 마찬가지로 1액형과 2액형이 있다.

AC제의 도포량은 약 0.1~0.35g/m² 정도의 아주 적은 양이 도공되어 라미네이트되고 고품분 농도는 5~15% 정도이다.

3) 특징

- ① 가사시간(Pot Life)가 비교적 길다.
 - ② 내습·내수성, 내열성, 내약품성, 내보일성이 우수하고 응용 범위가 넓다.
 - ③ 가장 범용적으로 사용된다.
- 4) 용도

액체스프, 스낵류, 냉동식품류, 주스류(분말, 액상), 된장류

5-2. 열가소성 폴리우레탄(TPU)

5-2-1. 개요

- ① 열가소성 특성을 가지고 있는 폴리우레탄 단성체
- ② 기계적 물성(내마찰성 등), 내약품성, 내유성 등이 우수하기 때문에 신발용 소재, 자동차용품 소재, 호스용으로 사용된다.
- ③ 다른 열가소성 고분자와의 블랜드 제품 개발 용이

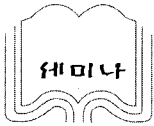
5-2-2. 제조

- ① 주요 구성성분 : Isocyanate, chain extender, long chain polyol
- ② Isocyanate는 주로 MDI가 사용되는데 황변성 개선을 위하여 HDI, IPDI가 사용되기도 한다.
- ③ Chain extender는 1,4big가 주로 사용되며, 사용용도에 따라 EG, 1,6HD 등이 사용된다.

(표 12) Polyol 종류에 따른 TPU 물성 비교

Properties	Polyester type	Polyether type
wear resistance	+	-
load bearing, compression set, etc.	+	-
low temperature flexibility	-	+
hydrolytic resistance	-	+
heat aging	+	-
swelling in oil, grease, solvent, water	+	-
O ₂ , O ₃ and UV stability	+	-
stability to energetic radiation	+	-
micro and fungus resistance	-	+

* + : favorable, - : un favorable



④ Long chain polyol은 주로 polyester계가 다양하게 사용되거나 경우에 따라 polyether계도 사용되기도 한다.

5-2-3. Polyol 종류에 따른 TPU 물성 비교

[표 12] 참조

5-2-4. Hot melt 접착제

1) 장점

- ① 단시간(초단위)에 접착이 가능하다.
- ② 각종 피착제(종이, 나무, 프라스틱, 섬유, 금속)에 양호한 접착성을 나타낸다.
- ③ 물이나 유기용제를 함유하지 않는 100% 고형분이기 때문에 화재, 중독의 위험이 없다.
- ④ 건조공정이 필요없다.
- ⑤ 열재활성으로 접착이 가능하다(피착제에 precoat하여 필요시에 재가열하여 접착이 가능하다.
- ⑥ applicator의 이용으로 생산성을 향상시킬 수 있고 자동화도 가능하다.

⑦ 보관, 운반이 용이하고 운반비용이 적게 든다.

2) 단점

- ① 열가소성 polymer를 주성분으로 하기 때문에 내열성에 한계가 있다.
- ② 반응성 접착제와 비교해서 접착력이 약하다.
- ③ 접착력, 내열성을 크게하면 고점도, 고가액이 된다.
- ④ 내유성, 내용제성이 좋지 않다.
- ⑤ 전용 applicator와 gun이 필요하다.

3) HMA의 분류

① 원재료에 따른 분류

EVA, PE, APP, EAA, BR, Polyamide,

Polyester, PU

② 형태에 따른 분류

pellet, block, film, bulk, powder, stick

③ 사용목적에 의한 분류

adhesive, sealant, pressure sensitive adhesive, coating, binder, packing

5-3. 2액 용제 타입 식품포장용 접착제 응용 물성 테스트 방법

5-3-1. 적용범위

이 방법은 2액(two component) 식품포장용 접착제의 응용물성을 측정하는 것에 대해 규정한다.

5-3-2. 기구

- 1) 코팅 bar(#8)
- 2) 코팅대
- 3) 피착제 film(OPP, PET, NYLON, CPP, VMCPP, VMPET, VMPET, LLDPE film 등)
- 4) HOT MANGLE
- 5) INSTRON 인장시험기
- 6) AUTO CLAVE
- 7) OVEN

5-3-3. 시험방법

1) 주제와 경화제 그리고 용제를 NV(%)=32의 배합비로 희석 배합한다.

2) 피착제 film을 가로(10cm)×세로(25cm) 정도의 크기로 자른다. 이때 A기재(1차기재)가 B기재(2차기재)보다는 작아야 한다.

3) 코팅 BAR(#8)로 A기재에 접착제를 도포한다.

4) 30초 정도 OVEN에서 건조시킨 후 HOT MANGLE을 이용하여 B기재와 접착시킨다.

이때 HOT MANGLE의 온도는 70℃로 SETTING하여 작업하고 특히 접착시 주름이 생기지 않도록 주의한다.

5) 접착시킨 기재는 INSTRON 인장시험기로 상온 경화 1HR 이내에서 초기접착 강도를 측정한다. (박리형태 : T형, PEELING SPEED : 100mm/MIN, 측정단위 : kg/15mm 또는 g/15mm)

6) 초기 접착 강도를 측정한 후 45℃ OVEN에서 경화시킨다.

7) 단위 시간별로 접착강도를 측정하되 측정 시료는 3개 이상을 취한다.

8) 측정값의 평균값을 접착강도로 한다.

9) BOIL용(예 : 우동포장지)의 접착강도는 물 100℃, 30분동안 열탕 살균 후 접착강도를 측정한다.

10) RETORT용(예 : 한약, 카레, 짜장포장지)의 접착강도는 AUTO CLAVE에서 130℃, 30분 동안 멸균 후 접착강도를 측정한다.

5-4. 산업용 접착제

5-4-1. 개요

산업용 폴리우레탄 접착제의 기본적인 제조공정은 식품포장용 접착제와 동일하며 종류 및 응용 분야가 방대하여 당사에서 적용중인 분야를 위주로 설명한다.

5-4-2. 분류

식품포장용 접착제와 마찬가지로 1액형과 2

액형이 있는데 사용상의 편리성 때문에 1액형이 주를 이루고 있다.

5-4-3. 용도

1) PVC WRAPPING용 접착제

대표적인 가공에는 Particle Board(혹은 MDF)에 PVC SHEET를 접착시키는데 도포량은 약 20g/m²정도이다.

초기접착이 강하여 휘어짐이 강한 피착제, 반발탄성이 강한 피착제에 적용 가능하다.

2) 강판용 접착제

합판(목재)과 강판(금속)을 접착시키는데 사용되며 도포량은 약 400~500g/m²정도이다.

3) HOT MELT형 접착제

HOT MELT형이라 건조 속도가 빠르며 PVC, PET FILM과 각종 섬유에 접착력이 우수하다.

4) 난황변 우레탄 코팅제

2액형으로 주로 라벨 코팅용으로 사용되며 무용제, 속경화, 저점도, 난황변의 특성이 있어서 작업 적성이 우수하다.

5) 스트린 인쇄 잉크용 Binder

스크린 인쇄 잉크용 Binder로 사용되며 색상, 광택도, 내후성, 내약품성, 내수성, 내마찰성 등이 우수하다.

5-5. 수분산 우레탄 수지

5-5-1. 개요

수성 우레탄 수지는 1960년경에 개발되기 시작하여 현재 선진국들의 환경규제강화(유기용제) 및 작업상의 위험성 증대 때문에 국내외에서 활발한 연구가 진행되고 있다.

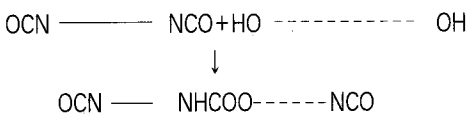


5-5-2. 분류

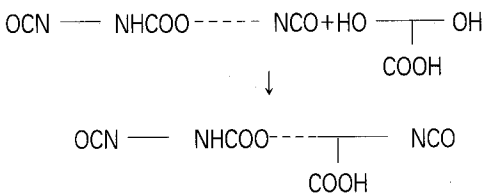
현재 국내외에서 연구되고 있는 수성 우레탄 제조방법은 크게 강제유화법과 자기유화법이 있다. 물성적인 측면을 감안할 때 자기유화법을 이용한 PUD 제조방법이 더욱 선호적이다.

1) 자기유화법 합성공정

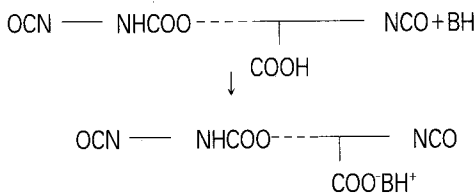
① Prepolymer 합성



② Ionomer 합성



③ Neutralization

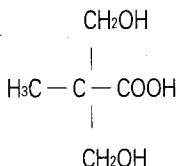


④ Emulsion화 : 물에 분산

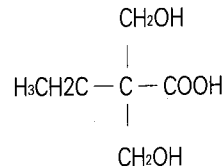
⑤ 쇠연장 : 다가 amine 첨가에 의한 고분자량화

2) ion site 종류 (Anion type)

① DMPA (dimethylol propionic acid)



② DMBA (dimethylol butanonic acid)



5-5-3. 용도

1) 합성피혁/섬유처리용

아직까지 물성적인 측면에서 용제형 우레탄 수지에 비해 떨어지지만 가교 기술 및 공법의 다양화로 인하여 용제형과 유사한 물성을 갖는 PUD가 시판되고 있는 추세다. 국내에서도 합성피혁용으로 사용이 가능한 PUD에 대하여 최근 피혁 및 수지업체에서 개발에 박차를 가하고 있다.

2) 접착제/Binder용

PUD의 가장 뛰어난 장점 중의 하나가 타 emulsion과의 상용성이 용제형보다 뛰어나다는 것이다. 따라서 여러 산업용 접착제 및 Binder 용도로서 PUD와 다른 emulsion과의 blending하여 적용하고 있다.

5-5-4. 장단점

1) 장점

① 고분자량을 가지고 있으면서 저점도화가 용이하다.

② 다른 고분자 에멀전과의 상용성이 우수하다.

2) 단점

① 가격이 비싸다.

② 내수성이 떨어진다(가교화를 통하여 개선).

③ 건조가 느리다(고형분을 높이는 방법의 개선). [ko]