

폴리우레탄 접착제(Polyurethane Adhesives)

김형중

1. 서 론

지금으로부터 66년 전 1937년 Otto Bayer와 공동연구자들이 디(di-) 혹은 폴리이소시아네이트(polyisocyanate)와 폴리에스터(polyester)형 폴리올(polyol)로부터 폴리우레탄을 개발한 이래로 폴리우레탄 접착제의 상업화가 시작되었다고 볼 수 있다. 개발초기부터 1950년대 후반까지 폴리우레탄 접착제는 유리, 나무, 플라스틱, 가죽, 직물, 고무, 복합재, 세라믹, 그리고 금속/금속, 금속/플라스틱의 접착에 널리 이용되어 왔고 1961년에는 du Pont에 의해 그때 까지 사용되었던 유기용제형이 아닌 수분산화(waterborne) 폴리우레탄 접착제가 개발되었다.¹ 1970년대 초기에는 폴리우레탄 감압접착제(Pressure Sensitive Adhesives, PSA)가 개발되었고² 1978년부터는 높은 접착력이 요구되는 구조용 접착제로 2액형의 폴리우레탄 접착제가 주목을 받기 시작했다. 이후 점차 환경에 대한 인식이 달라지면서 친환경적인 접착제로서 다시금 수분산 폴리우레탄 접착제와³ 용제가 없는 핫멜트(Hot-Melt)형 폴리우레탄 접착제가⁴ 새롭게 시장을 형성하고 있다. 이렇게 오랜 역사를 가진 폴리우레탄 접착제가 우리나라에는 1950년대부터 기술이 도입되어 현재까지 다양한 조성과 형태로 여러 산업현장에서 활용되고 있다.

아래 그림 1과 같이 미국의 폴리우레탄 제품 유형별 수요량을⁵ 분석해 보면 2000년과 2002년에 각각 약 23.7%와 23.8% 정도를 차지하고 있어 최대를 기록하고 있고 양적으로 증가 추

세에 있다. 이런 점은 폴리우레탄 접착제가 폴리우레탄 산업계에서의 비중이 크다는 점을 반증하고 있고 국내에서도 비슷한 경향을 보이고 있어 앞으로 폴리우레탄계 접착제의 발전 가능성과 중요성을 짐작할 수 있다.

국내의 통계자료⁶로 보면 1991부터 1997까지의 전체 폴리우레탄 제품 유형별 생산량 중에 접착제가 차지하는 비중은 5.1%에서 8.4%로 증가하였으며 같은 추세로 본다면 2003년에는 약 10.5%가 넘을 것으로 여겨진다.

한편 한국과 산업구조가 비슷한 일본의 자료

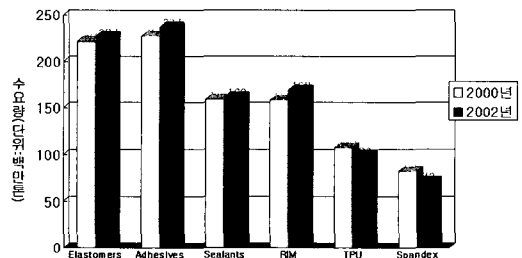


그림 1. 미국의 폴리우레탄 제품 유형별 수요량.



김형중

- 1976~ 한양대학교 고분자공학과 1980
- 1980~ 한양대학교 공업화학과(석사) 1982
- 1988~ University of Tennessee, 1993 고분자공학(박사)
- 1982~ 한국화학연구소 연구원 1987
- 1987~ 한국화학연구소 선임연구원 1997
- 1997~ 공주대학교 신소재공학부 현재 고분자공학전공 교수

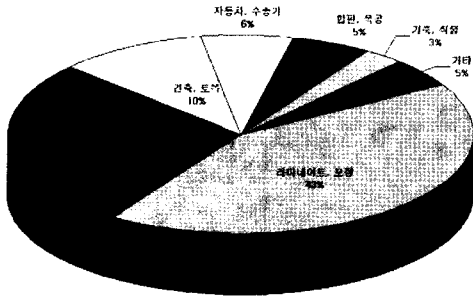


그림 2. 일본의 폴리우레탄계 접착제의 용도별 수요⁷⁾.

로서⁷⁾ 폴리우레탄 접착제의 용도별 통계자료를 살펴보면 그림 2와 같다. 라미네이트, 포장이나 전기, 건축, 토목분야에 전체의 80% 이상이 소비되고 있으나 비교적 오래된 자료로서 현재는 많이 달라져 있을 것으로 예상되고 특히 자동차 산업이나 직물분야에 많은 양이 소비되고 있어 급격한 증가 추세에 있는 것으로 알려져 있다.

아래 표 1은 국내에서 사용되는 모든 유형의 접착제의 생산량에 대한 조사 통계⁸⁾로서 폴리우레탄계 접착제가 차지하는 비중을 보여준다. 생산량으로 볼 때 전체 중에 약 6.5%를 차지하고 있는데 비교적 저렴하고 환경친화성에 문제가 있는 포름알데히드계를 제외하면 아크릴계에 이어 두 번째로 많은 생산량을 가지고 있고 잘 알려진 에폭시계보다 훨씬 많은 양이 생산되고 있는 것이다. 이와 같은 통계조사의 결과로 볼 때 현재 접착제 산업에서 폴리우레탄계 접착제가 차지하는 중요성에 비추어 앞으로 다양한 용도 개발에 따라 발전 가능성이 기대된다고 할 수 있다.

시중에서 '폴리우레탄 접착제' 혹은 '우레탄 접착제'라 부르는 것은 뒤에서 자세히 설명이 되겠지만 고분자량을 가진 폴리우레탄을 함유하는 접착제뿐만 아니라 고분자를 형성하기 전 단량체(monomer) 상태부터 예비중합체(prepolymer) 상태의 것들도 포함한다. 폴리우레탄 접착제는 접착성, 유연성, 저온에서의 성능, 높은 응집강도, 그리고 수요자의 요구에 맞추어 쉽게 조절

표 1. 국내 접착제 생산량 조사통계(2002년도)⁸⁾

| 대분류 | 소분류 | 생산량 (톤/년) | 비율 (%) |
|----------------|----------------|-----------|--------|
| 포름알데히드수지계 | 요소 - 포름알데히드수지 | 127,616 | 27.18 |
| | 멜라민 - 포름알데히드수지 | 27,598 | 5.88 |
| | 페놀 - 포름알데히드수지 | 17,639 | 3.76 |
| 용제형 | 초산비닐계 | 1,703 | 0.36 |
| | C R 계 | 11,520 | 2.45 |
| | 우레탄계 | 18,018 | 3.84 |
| | 기타수지계 | 11,769 | 2.51 |
| | 기타합성고무계 | 5,576 | 1.19 |
| | 합성고무계 | 2,129 | 0.45 |
| 수용성 (수분산성) | 초산비닐계에멀전 | 29,481 | 6.28 |
| | 초산비닐공중합계에멀전 | 7,633 | 1.63 |
| | EVA(VAE) 계 에멀전 | 8,343 | 1.78 |
| | 아크릴에멀전계 | 80,002 | 17.04 |
| | 기타 에멀전 | 8,705 | 1.85 |
| | 수성비닐우레탄계 | 2,274 | 0.48 |
| | 합성고무라텍스계 | 2,129 | 0.45 |
| | 천연물계 | 613 | 0.13 |
| | 기타수성형 | 4,989 | 1.06 |
| | 합성고무계 | 2,129 | 0.45 |
| 합-멜트 | EVA계 | 10,261 | 2.19 |
| | 고무계 | 6,330 | 1.35 |
| | 기타 | 2,935 | 0.63 |
| 반응형 (2액형, 1액형) | 에폭시계 | 8,149 | 1.74 |
| | 시아노아크릴레이트계 | 170 | 0.04 |
| | 폴리우레탄계 | 9,702 | 2.07 |
| | 아크릴변성 | 134 | 0.03 |
| 접착제 | 기타반응형 | 1,440 | 0.31 |
| | 아크릴계 | 42,504 | 9.05 |
| | 고무계 | 3,640 | 0.76 |
| 실란트 | 기타 | 190 | 0.04 |
| | 아크릴계 | 4,850 | 1.03 |
| | 실리콘계 | 50 | 0.01 |
| | 부틸계 | 131 | 0.03 |
| 기타 | 우레탄계 | 소량 | 소량 |
| | 기타 | 13,460 | 2.87 |
| 합계 | | 469,554 | 100 |

출처: 한국 계면활성제·접착제공업 협동조합 조사대상 66개업체, 자가소비생산량도 포함되어 있음.

되는 경화속도와 같은 특성으로 넓은 분야에서 시장을 형성하고 있다. 본 글에서는 이러한 폴리우레탄 접착제의 화학적 성질과 반응 그에

따른 접착성과 응용성 그리고 다양한 형태의 폴리우레탄 접착제의 종류와 제조방법 등에 대해 간략하게 기술하고 끝으로 현재 개발동향에 대해 설명하고자 한다.

2. 접착이론과 접착강도의 측정

2.1 접착의 일반 이론

접착이란 ‘동종 또는 이종물질간의 접촉면이 물리 혹은 화학적으로 결합되는 것’으로 정의될 수 있고 접착제란 두 물질간의 계면에 위치하여 접착을 시키는 물질을 말한다. 접착제는 접착상태를 유지시키며 접착의 세기, 즉 접착강도는 접착·접합한 것의 파괴강도로서 아래 그림 3과 같이 접착부위에서의 파괴현상에 따라 세 가지 형태로 다르게 나타난다. A, B, C는 파괴되는 각 부분을 표시하는데 A는 피착체의 응집력, B는 피착체-접착제 간의 상호작용, C는 접착제의 응집력에 의하며 그에 따른 강도를 나타낸다. 접착의 관점에서 보면 가장 바람직한 파괴현상은 A이며 각 파괴강도는 $A < B \leq C$ 가 되도록 접착제를 설계하고 또한 접착이 이뤄지도록 해야 한다.

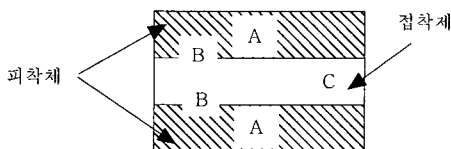
한편 접착강도는 접착제와 피착체 간의 계면 상호작용의 강도, 접착제와 피착체 자체의 응집력뿐만 아니라 젖음성(wettability), 접착제 층의 두께, 점액성의 역학적 성질 등 다수의 요인에 의해 좌우된다. 그중에 가장 중요한 요소인 접착제와 피착체간의 상호작용은 소위 1차결합이라 부르는 화학결합력과, 2차결합이라 부르는

물리적결합 즉 분자간력 혹은 van der Waals력으로 분산력과 수소결합력으로 나눌 수 있는데 화학결합의 공유결합 에너지가 2차결합 중 가장 큰 수소결합에너지 보다 10배 이상으로 우수한 결합력을 나타내기 위해서는 피착체와의 화학결합에 의한 것이 가장 바람직하다 할 수 있다. 미세현상적 접착이론은 접착제가 피착체 표면의 요철부위에 끼워지는 각지 끼기 효과(anchoring), 접착제 분자가 피착체 표면에 흡착되는 흡착 현상설, 접합 시 피착체 분자에 접착제분자가 확산되고 서로 상용(miscible)한다는 확산설, 그리고 정전기적 힘을 설명하는 전기적 효과설 등이 있으나 실제 접합에서는 이러한 접착이론의 단일 효과가 아닌 복합적인 효과에 의한다고 볼 수 있다. 따라서 최대의 접착효과를 누리기 위해서는 위와 같은 변수를 고려해야 하며 그에 대한 자세한 설명은 참고 문헌을^{9,10} 참조하기 바란다.

폴리우레탄계 접착제만을 볼 때 특히 주목해야 될 사항은 1차결합과 수소결합력이다. 뒤에서 언급할 폴리우레탄의 반응성과 수소결합 능력은 금속, 세라믹 물질과 같은 극성물질이나 수산기(-OH)나 카르보닐(C=O) 작용기를 가진 재료와의 접합에 있어 직접반응에 의한 공유결합이나 수소결합을 통해 더욱 강력한 계면 접착력을 발휘하도록 하기 때문이다. 반대로 폴리우레탄의 사용 한계는 위와 같은 사항을 고려하면 예측 및 분석이 가능하다 하겠다.

2.2 접착강도와 측정

접착강도를 측정하는 자세한 방법은 문헌을^{9,11} 참조하기 바람여 여기서는 간단한 방법과 고려되어야 할 사항을 적어 본다. 접착강도를 측정하는 가장 보편적인 방법이고 자주 사용되는 시험법은 전단강도와 박리강도이다. 각 강도의 표준 측정방법은 KS, ASTM, JIS 등에 규정되어 있으며 대체로 박리강도 시험은 유연한 재료가 단단한 재료 혹은 유연한 재료에 접착되어 있을 때 적당한 시험방법이다. 그림 4는



- A: 재료파괴
- B: 계면파괴
- C: 접착제파괴(응집파괴)

그림 3. 접착계면에서의 파괴모델.

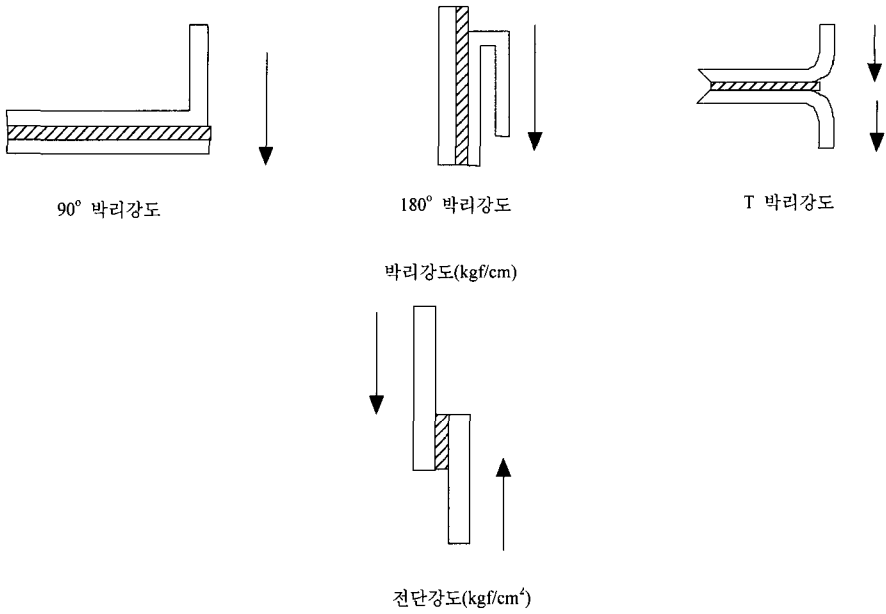


그림 4. 박리강도와 전단접착강도 시험법.

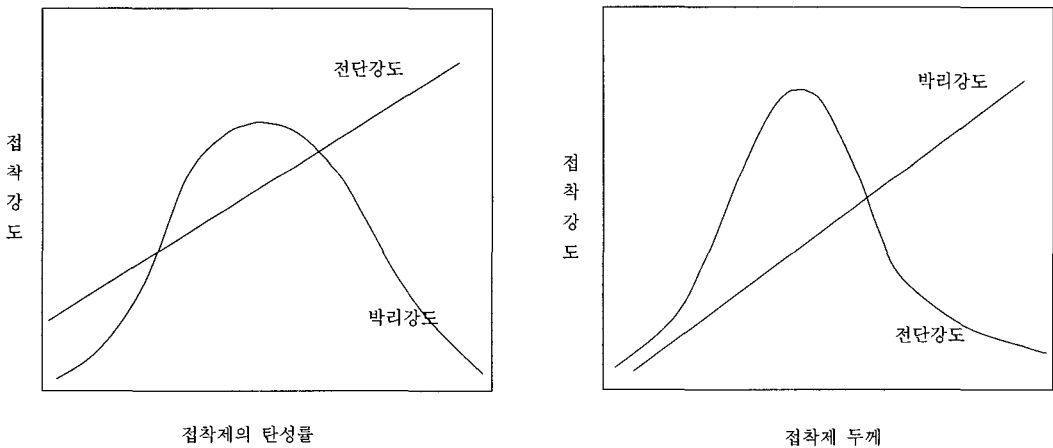


그림 5. 접착강도와 접착제 변수와의 관계¹².

박리강도와 전단강도의 시험방법에 대한 그림이다. 일반적으로 접착강도는 피착체질의 두께, 인장속도, 온도 등에 영향을 받으며 특히 접착제의 탄성률(modulus)과 접착제의 두께는 접착강도에 큰 영향을 미친다. 한편 그림 5에서 보는 것처럼 접착에서 탄성률이 커지면 전단강도는 직선적으로 증가하지만 박리강도는 최대점을 지나 감소하고 접착층의 두께가 증가 할수

록 박리강도는 직선적으로 증가하나 전단강도는 어느 정도 두께의 최대점을 지나 감소하는 경향을 보인다. 하지만 이러한 경향은 실제 현상에서는 잘 들어맞지 않는 경우가 많고 특히 피착체의 표면이 어느 정도 균일하면 접착제의 두께가 오히려 얇을수록 강도가 증대하기도 한다. 하지만 역시 무엇보다도 접착강도를 지배하는 가장 큰 요소로는 접착제와 피착체 간의 화학

결합력과 분자간력이고 접착제 자체의 가교, 결정화, 조성물질 간의 물리화학적 상호작용에 의한 강한 응집력을 통해 결정된다고 보면 된다.

2.3 접착제 설계 시 고려되어야 할 사항

접착제를 사용할 때 가장 먼저 고려 할 사항은 피착체를 충분한 강도로 접착시킬 수 있는 접착제인가를 선정하는 것이고 선정 후 목적에 맞도록 접착제를 합성 조제하고 설계하는 과정이 병행되어야 할 것이며 실제 사용조건에서 시험을 통해 확인이 이뤄져야 한다. 물론 경제성도 고려되어야 할 사항 중 하나이다. 하지만 접착성능과 사용조건 만을 고려할 때 접착제를 적용해 조립된 제품이 접착력을 유지하는데 필요한 1차적 성능과 이후 여러 환경변화에서도 접착력을 유지하는데 필요한 2차적 성능으로 나눌 수 있다. 1차적 성능은 초기 접착력과 상태(혹은 상시) 접착력으로 성능을 판단 할 수 있는데 초기 접착력이란 접착제 적용 후 보통 1시간 미만의 시간에 나타나는 접착력이며 상태 접착력은 보통 24~48시간 후 접착제가 최고의 접착력을 발휘하는 시간 후의 접착력을 말한다. 초기 접착력은 피착체의 고정과 이후 작업안정성 면에서 중요하며 용제형의 경우 용제의 건조시간에 의존하고 핫멜트형과 같은 비용제형의 경우 특별한 건조시간이 없어 용착 후 고화되는 시간 이후 바로 접착력을 발휘하므로 초기와 상태 접착력의 차이가 크지 않다. 또한 반응형의 경우는 반응시간에 따라 접착력이 증대되기 때문에 반응시간의 조절로 초기 접착력이 조절이 가능하다. 또한 초기 접착력은 많은 경우에 도포되는 양과 표면 젖음성에 영향을 받게 되는데 접착제 용액의 점도에 따른 흐름성과 고형분량에 직접 연관됨으로 이들을 조절하는 적절한 조제방법과 첨가제의 사용도 고려해야 한다. 상태 접착력은 젖음성과 접착고분자의 조성, 유리전이온도(T_g), 분자량, 건조온도, 가교와 같은 구조변화 등에 영향을 받게 된다. 2차 성능은 접착 후의 환경변화에 따라

제품의 사용기간 동안 접착력을 유지하는 성능인 내열성, 내수성, 내후성, 화학안정성, 내변색 오염성뿐만 아니라 작업환경 및 사용조건에 따른 특정 구비조건도 해당된다. 즉 환경친화적인 환경이 요구되거나 긴 가사시간, 그리고 장기간의 저장안정성 등도 포함되며 이러한 점들은 접착제 성능에 직접적이지는 않지만 때로는 선정과 설계에 있어 결정적인 면으로 작용하기도 한다.

3. 폴리우레탄 접착제의 화학과 응용

3.1 폴리우레탄 화학

폴리우레탄(polyurethane)이라 함은 분자의 화학구조상 반복단위 내에 우레탄 결합(-NH-CO-O-)을 가지는 모든 고분자 물질의 통칭으로 때로는 요소 결합(-NH-CO-NH-)을 같이 가질 수도 있다. 이러한 우레탄결합은 여러 기본적으로 이소시아네이트(isocyanate, -NCO) 작용기와 히드록시(hydroxyl, -OH) 작용기 사이의 반응으로 형성된다. 아래 그림 6은 이소시아네이트 화합물의 여러 반응을 적은 것으로 활성수소를 가진 화합물 즉 물, 히드록시화합물(알코올, 폴리올), 아민, 카르복실산(carboxylic acid)등과 반응하고 때로는 2량체와 3량체를 형성하기도 한다. 이와 같이, OH기 이외의 여러 작용기와 NCO 작용기와의 반응을 통해 다양하게 조작되고 변형된 폴리우레탄의 제조 방법이 있을 수 있고 실제 접착제에도 응용되고 있다. 좀더 구체적으로 폴리우레탄은 교과서적으로 설명될 때 둘 이상의 이소시아네이트기를 가진 화합물과 분자량이 수 백에서 수 만 사이이고 2개 이상의 히드록시기를 가진 폴리올(polyol)이라 부르는 화합물 사이의 반응으로 형성된다고 말한다. 하지만 출발 물질의 종류, 반응 작용기를 가진 중간물질인 예비중합체(prepolymer) 내의 작용기 수와 형태, 분자량, 그리고 반응 첨가 물질에 따라 최종 생성되는 폴리우레탄은 매우 다양하게 나타날 수 있다. 결국은 접착제로 사용

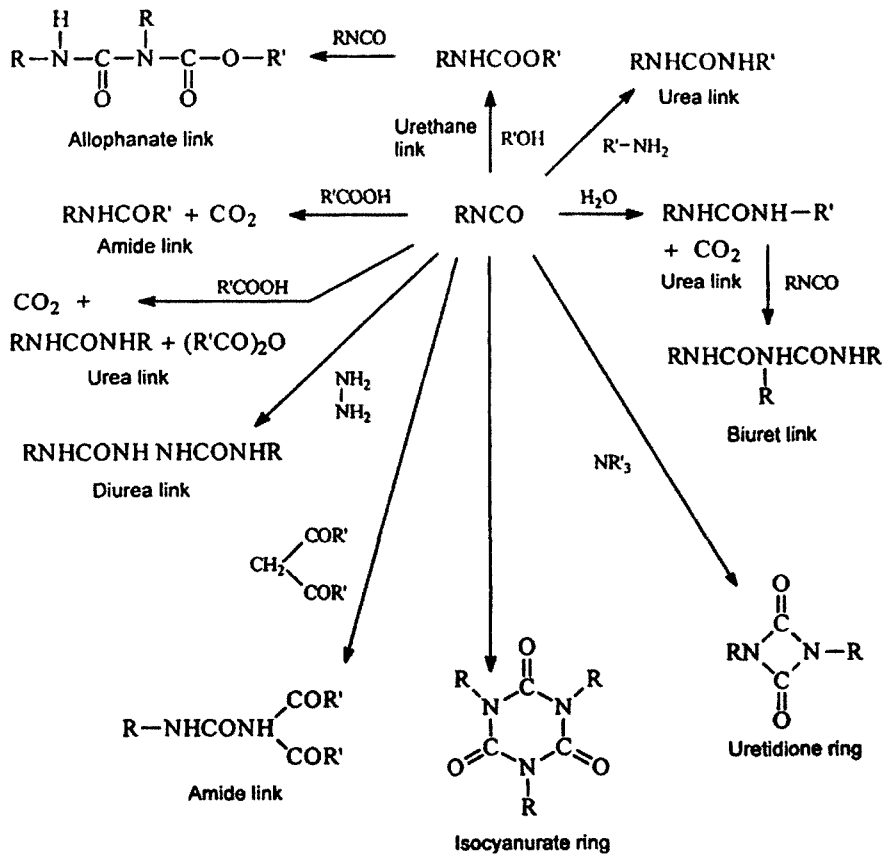


그림 6. 이소시아네이트 화합물의 가능한 여러 반응.

되는 폴리우레탄 즉 폴리우레탄 접착제는 고분자화 된 폴리우레탄뿐만 아니라 출발 물질인 이소시아네이트 화합물과 폴리올을 직접 사용하기도 하며 기타 이소시아네이트의 반응을 유도 할 수 있는 화합물 등을 통해 피착체 사이에서 고분자화 할 수 있는 것도 포함한다.

특히 활성수소를 가지는 피착체와는 이소시아네이트 작용기가 반응함으로써 화학적 결합에 의한 강력한 접착을 발휘하는 특성을 나타내기도 한다. 따라서 폴리우레탄 접착제의 이해를 위해서는 폴리우레탄을 생성하는 여러 주요 반응과 출발 물질 즉 모노머의 종류와 그들의 화학적 성질을 알아야 할 필요가 있다.

3.1.1 반응

폴리우레탄 접착제가 접착력을 나타내기 위

해서는 반응에 의해 고분자화 되거나 아니면 고분자형태로 사용되어야 한다. 또한 접착력과 기계적 성질의 향상, 기타 내화학성, 내열성 등의 향상을 위한 가교화가 거의 예외 없이 필요하다. 이러한 과정에서 일어나는 반응은 앞에서 설명했듯이 이소시아네이트의 다양한 반응성으로 인해 복잡하면서도 많은 변형이 가능하다. 아래의 반응들은 폴리우레탄 접착제라 칭하는 모든 접착제에서 제조 시 혹은 도포 후에 일반적으로 일어나는 반응으로 이들 반응의 복합적인 진행으로 가교되지 않은 선형 혹은 가교(경화)된 폴리우레탄 접착이 완성되는 것이다.

3.1.1.1 NCO기 말단 예비중합체(prepolymer) 생성반응

그림 7은 디이소시아네이트와 폴리올과의 반

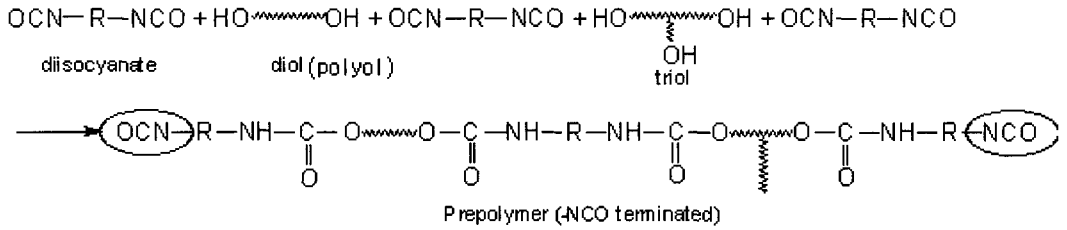


그림 7. NCO기 말단 예비중합체의 생성반응.

응으로 말단에 이소시아네이트기를 가지는 예비중합체가 형성되는 반응으로 보통 폴리올에 대한 디이소시아네이트의 몰비 즉 [NCO]/[OH]는 2~3이 되도록 조정되며 만약 폴리올이 디올 형태가 아닌 트리올이 되면 겔화(gellation)가 진행된다. 하지만 수 % 미만 소량의 트리올을 작용기의 비가 2 미만이 되도록 첨가하면 일부 트리올에 NCO기가 3개 붙은 예비중합체가 됨으로서 이후 빠른 시간 내에 경화가 완성되도록 할 수 있다. 한편 예비중합체들의 분자량은 OH기를 함유하는 화합물의 분자량에 따라 결정되는 것이 보통이며 그에 따른 예비중합체의 점도변화는 현장 적용성에 큰 영향을 미치므로 적절한 선택이 요구된다. 만약 높은 분자량을 필요로 하는 핫멜트 형이라면 폴리올은 분자량이 4,000 이상이 되어야 한다.

3.1.1.2 쇄연장 반응과 가교화 반응(아민에 의한)

말단에 NCO기를 가진 예비중합체는 아직 고분자량을 가지지 못하고 있다. 이 상태에서 적절한 쇄연장제 예를 들어 저분자량의 디올이나 디아민과 반응시킴으로서 고분자량의 폴리우레탄을 형성하게 된다. 아래 그림 8과 같은 반응은 2개 이상의 NCO기를 가진 예비중합체를 디

아민으로 쇄연장 하는 경우인데 이때 예비중합체를 1액으로 하고 쇄연장제로 3작용성을 가진 트리올이나 트리아민을 촉매와 기타 첨가제와 혼합하여 2액으로 하는 2액형의 빠른 반응성 접착제를 제조할 수 있다. 즉 쇄연장과 동시에 가교된 고분자량의 중합체가 바로 얻어지게 됨으로서 빠른 경화와 접착력을 가지게 되는 것이다.

3.1.1.3 예비중합체로부터 선형 쇄연장제(디올)에 의한 고분자량 폴리우레탄 생성반응

그림 9는 고분자량을 가지고 열가소성의 단순 용제형 폴리우레탄 접착제를 제조할 때의 반응이다. 이 반응에 있어 예비중합체의 [NCO]와 디올의 [OH] 혹은 디아민의 [NH₂]비가 정확히 1:1이 되면 고분자량의 선형 열가소성 폴리우레탄이 만들어지게 된다. 디올 대신 디아민을 사용하면 낮은 온도에서도 빠른 반응을 진행시킬 수 있으나 온도상승에 따라 그림 11과 같은 부반응이 일어나 반응물의 겔화가 일어날 수 있다. 때때로 접착 직전에 용제를 함유하는 선형의 폴리우레탄에 적당량(5% 이내)의 고반응성 폴리이소시아네이트를 혼합하여 그림 8과 같은 반응에 의해 가교 경화성의 접착제가 되

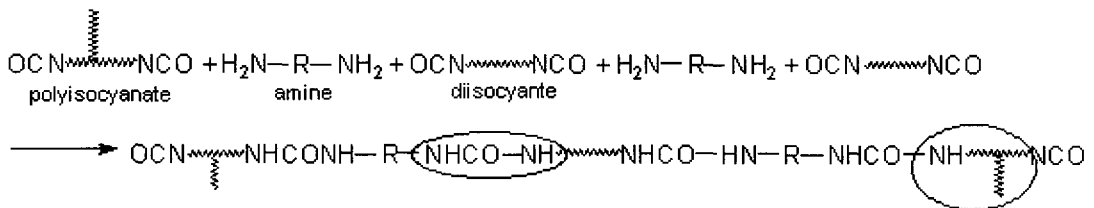


그림 8. 디아민에 의한 쇄연장 반응과 가교화 반응.

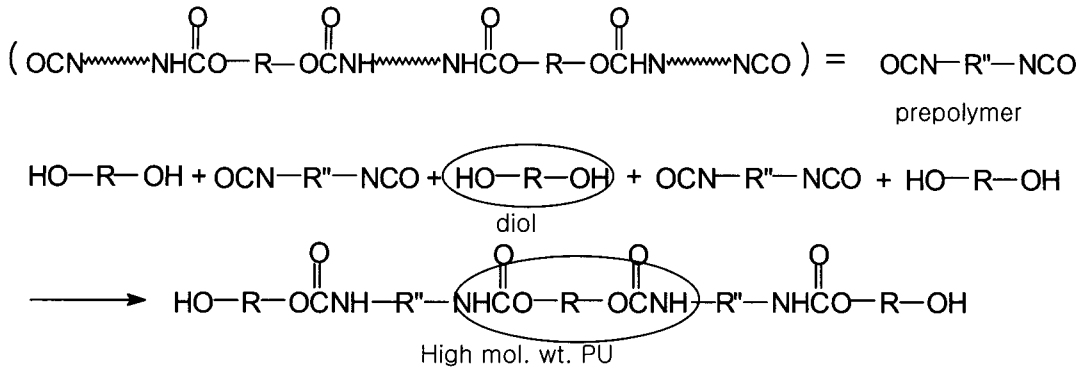


그림 9. 예비중합체로부터 쇠연장에 의한 고분자량의 선형 폴리우레탄 생성반응.

계 할 수도 있다.

3.1.1.4 수분(H₂O)에 의한 가교(경화)반응

습기경화형 폴리우레탄 접착제의 경화때 일어나는 반응이다. 그림 10과 같이 NCO기를 가진 예비중합체가 공기중의 수분과 반응하여 카르바미산(carbamic acid)를 형성하고 쉽게 분해하는 이들이 분해하여 아민(NH₂)기를 생성함과 동시에 CO₂를 발생시킨다. 이런 과정은 과량의 이소시아네이트와 물을 이용하여 우레탄 발포체(foam)를 제조할 때와 같으나 반응하는 이소시아네이트에 비해 수분의 양은 공기 중에서 접착제로 확산하는 정도로 기포 발생이 접착력 저하로 이어질 정도는 아니다. 이어서 아직 수분과 반응하지 못한 이소시아네이트는 생성된 아민과 반응함으로써 가교경화반응을 일으키게 된다.

3.1.1.5 뷰렛(biuret)과 알로파네이트(allophanate) 반응에 의한 가교 반응

뷰렛과 알로파네이트 결합은 각각 그림 11과 같이 이미 형성된 요소(urea)결합과 우레탄결합의 -NH- 활성수소에 이소시아네이트가 반응하여 형성하는 결합이다. 보통 이소시아네이트기는 1차 아민 보다 2차 아민의 활성수소와 반응하기 어려우나 비교적 높은 온도와 장시간 경과에 따라 뷰렛반응과 알로파네이트 반응이 일어나게 된다. 이런 반응은 예비중합체나 선형의 고분자폴리우레탄을 생성하는 반응에 있어 부반응으로 나타날 수 있으나 2액형이나 일액 습기경화형 접착제에 있어서 가교경화를 위한 중요한 반응이다.

3.1.2 이소시아네이트의 반응성

표 2는 이소시아네이트가 활성수소를 가지는 여러 작용기와의 상대적인 반응속도를 요약한

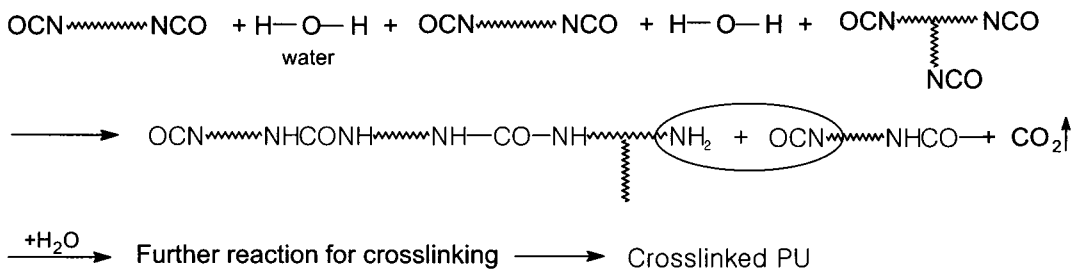


그림 10. 수분에 의한 경화(가교)반응.

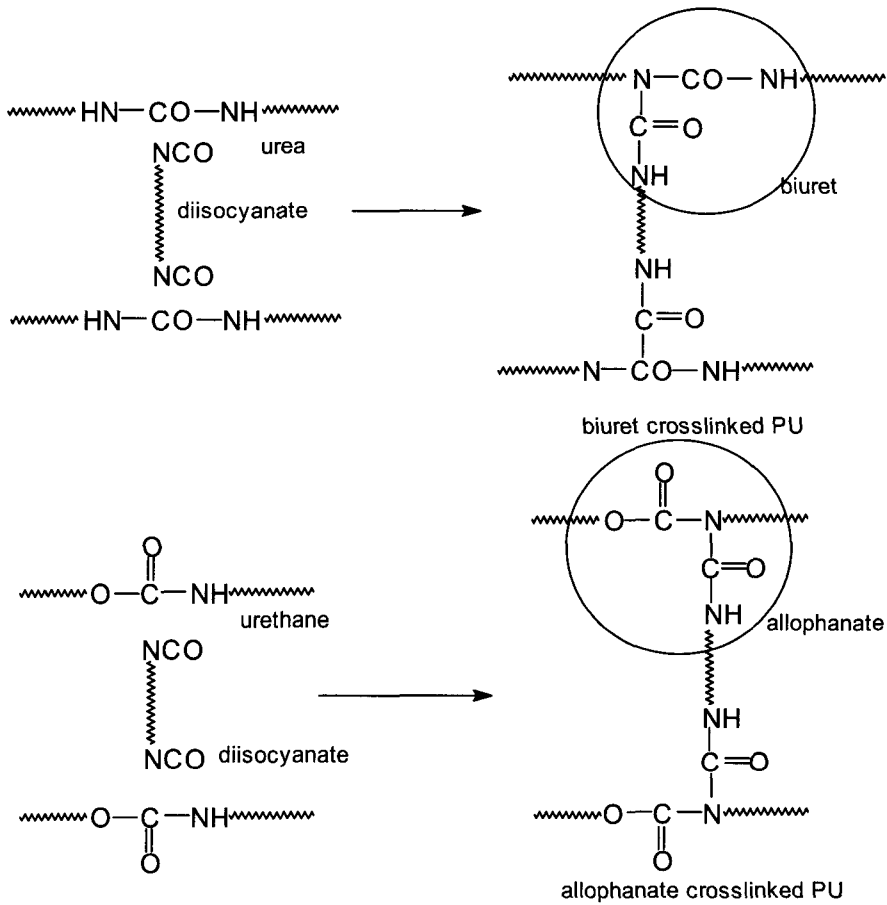


그림 11. 뷰렛(biuret)과 알로파네이트(allophanate)반응에 의한 가교 반응.

표 2. 이소시아네이트와 여러 활성수소화합물과의 상대적 반응속도 비교

| Active Hydrogen Compound | Structure | Relative Reaction Rate |
|--------------------------|------------------------|------------------------|
| Aliphatic amine | R-NH ₂ | 100,000 |
| 2nd aliphatic amine | (R) ₂ -NH | 20,000~50,000 |
| 1st aromatic amine | Ar-NH ₂ | 200~300 |
| Primary hydroxyl | R-CH ₂ -OH | 100 |
| Water | H-O-H | 100 |
| Carboxylic acid | R-COOH | 40 |
| Secondary hydroxy | (R) ₂ CH-OH | 30 |
| Urea proton | R-NH-CONH-R | 15 |
| Tertiary hydroxyl | (R) ₃ C-OH | 0.5 |
| Urethane proton | R-NH-CO-OR | 0.3 |
| Amide | R-CO-NH ₂ | 0.1 |

것으로 폴리올, 쇠연장제, 우레탄 고분자, 기타 첨가제나 경화제로 사용되는 화합물들이 이소시아네이트와 반응할 때 반응속도를 비교 할 수 있다. 이러한 상대적 반응 속도는 폴리우레탄 접착제를 설계하고 제조할 때 우선적으로 고려해야 하며 특히 가사시간이나 경화시간의 조절을 위해서도 중요하다.

표 3은 다음 장에 소개하는 여러 디이소시아네이트의 활성수소에 대한 상대적 반응성 비교로서 반응에 필요한 디이소시아네이트의 선택에 주요한 지표로 활용할 수 있을 것이다. 지방족인 IPDI, HDI, HMDI가 방향족인 MDI나 TDI보다 반응성이 떨어짐을 알 수 있다.

표 3. 여러 디이소시아네이트의 활성수소에 대한 상대적 반응성 비교

| Diisocyanate | 상대적 반응성 |
|--------------|---------|
| MDI | 1.00 |
| NDI | 0.37 |
| CHDI | 0.28 |
| IPDI | 0.15 |
| HDI | 0.14 |
| H12MDI | 0.13 |

NDI : naphthalene diisocyanate, CHDI: 1,4-cyclohexane diisocyanate

3.2 원 료

3.2.1 이소시아네이트(Isocyanates)

3.2.1.1 디이소시아네이트(diisocyanates)

디이소시아네이트는 폴리우레탄의 기본적인 출발물질이며 이들은 크게 방향족과 지방족으로 나뉜다. 활성수소를 가지는 화합물과의 반응에 있어 방향족이 지방족보다 훨씬 빠른 반응성을 가지고 최종 생성된 폴리우레탄에서도 강한 응집력으로 더 큰 탄성률을 나타내며 가격도 상대적으로 낮아 많은 경우에 방향족을 사

용한다. 하지만 황변성을 가지기 때문에 미관상 필요에 따라 지방족 이소시아네이트 들이 쓰이기도 한다. 또한 지방족 이소시아네이트들은 유연성에서 앞서기 때문에 저온에서도 좋은 탄성을 나타낸다. 그림 12는 대표적인 디이소시아네이트 들의 화학구조이다.

3.2.1.2 폴리이소시아네이트(polyisocyanates)

폴리우레탄 접착제에 반응성을 부여하거나 특히 가교를 통한 경화반응을 유도하기 위해서는 분자 내에 2개 이상의 이소시아네이트 작용기가 필요한데 그림 13과 같은 방향족 구조를 가진 polymeric MDI(polymethylene polyphenylisocyanate, Crude MDI), T.M(Triphenyl methane p,p',p"-triisocyanate), Desmodur RF(Tris(4-phenylisocyanate)thiophosphate, Desmodur L(Trimethyl propane-1-methyl-2-isocyno-4-carbamate), Hylen DP(Diphenyl ether 2,4,4'-triisocyanate) 등이 사용되고 있다. 역시 방향족 이소시아네이트 들의 반응성이 지방족 이소시아네이트에 비해 좋아 빠른 경화성을 가짐으로 많은 경우에 더 선호되고 있다.

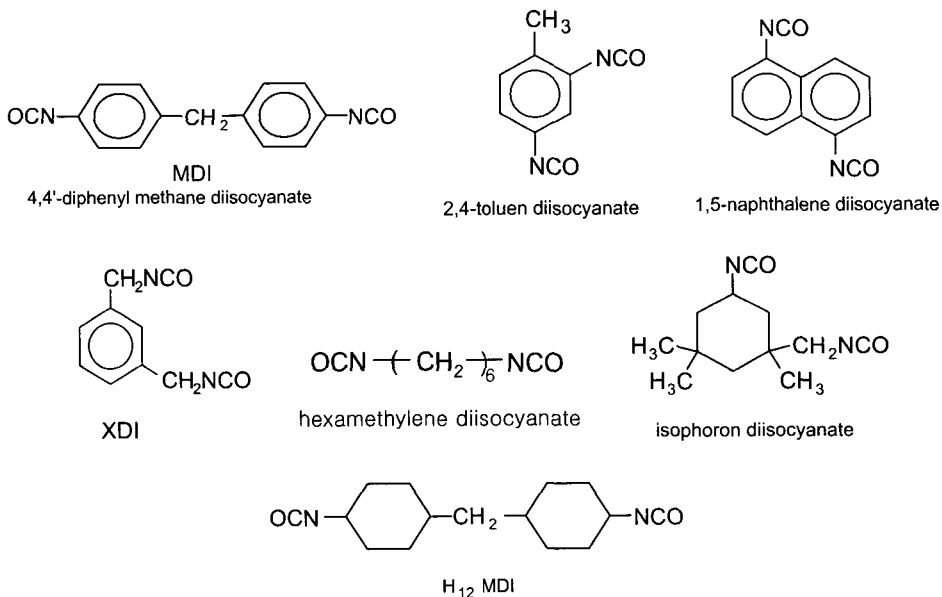
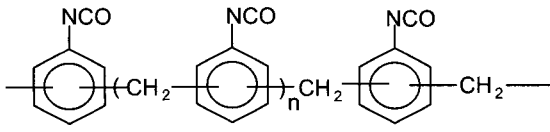
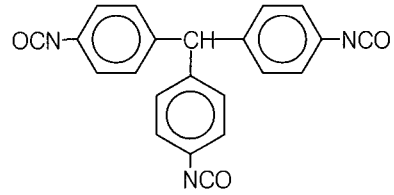


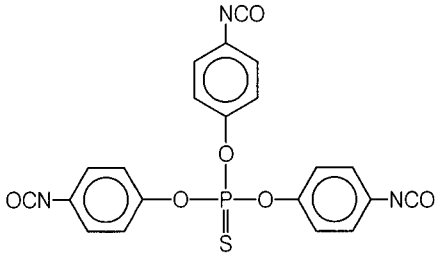
그림 12. 대표적인 디이소시아네이트의 화학구조.



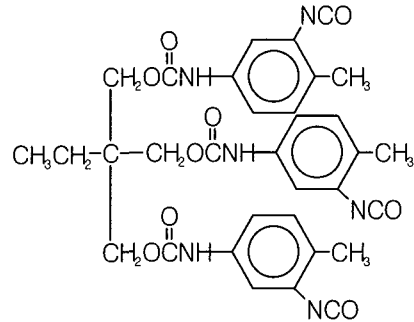
polymeric MDI, polyisocyanate
(CAS isocyanic acid, polymethylene polyphenylene ester)



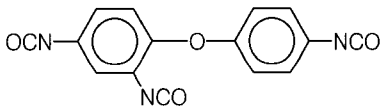
T.M



Desmodur RF

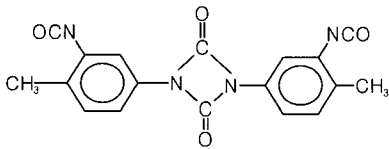


Desmodur L

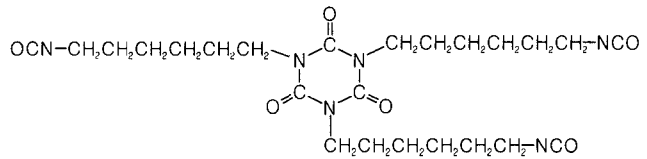


Hylen DP

그림 13. 폴리우레탄 접착제에 사용되는 여러 폴리이소시아네이트의 화학구조.



TDI Dimer



HMDI Trimer

그림 14. TDI 이량체와 HMDI 삼량체의 구조.

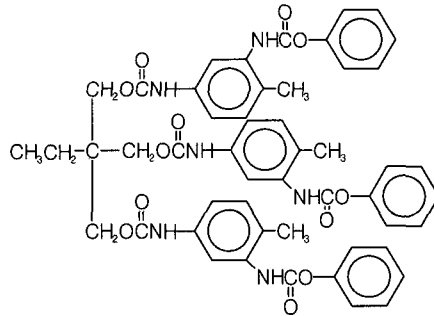
3.2.1.3 디이소시아네이트 이량체(dimers)와 삼량체(trimers)

이소시아네이트 화합물들은 적절한 촉매와 온도에서 이량체 혹은 삼량체를 형성한다. 이들을 각각 uretidione과 isocyanurate라 부르는데 지방족의 경우 이량체를 형성하지 않는다. 이들은 촉매와 가열에 의해 다시 이소시아네이트 화합물로 환원이 가능한데 이와 같은 성질을

이용하여 가열에 의한 빠른 반응성을 나타내는 잠재성 경화제로 응용할 수 있다. 또한 수분산형의 접착제의 경화제로도 사용되고 있다. 그림 14는 TDI와 HMDI의 이량체와 삼량체의 화학 구조이다.

3.2.1.4 블록화된 이소시아네이트(blocked isocyanates)

이소시아네이트는 아황산염, 페놀, 락탐(lactam),



Desmodur AP(Desmodur L + Phenol)

그림 15. 이소시아네이트의 블록화와 화학구조.

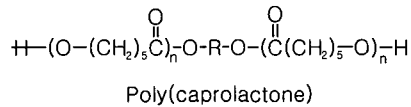
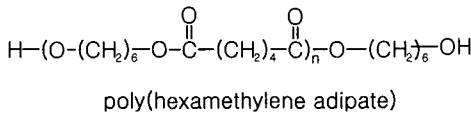
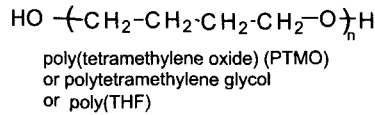
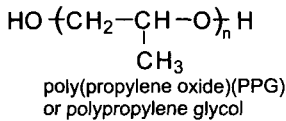


그림 16. 대표적인 폴리올의 화학구조.

아세트아세테이트, 옥심(oxime) 등과 반응하여 이소시아네이트의 반응성이 없는 화합물을 형성한다. 이러한 일련의 화합물들을 블록화된 이소시아네이트로 부르고 이들을 적절한 온도에서 촉매와 함께 분해할 경우 다시 이소시아네이트화 함으로서 잠재적인 반응성을 가진 이소시아네이트로 이용할 수 있다. 분해온도는 bisulfates는 40~50℃, 페놀은 170~180℃, acetoacetate는 ~140℃, 옥심은 120~140℃, lactam은 180℃ 정도이며 자세한 사항은 문헌13을 참고하기 바란다. 그림 15는 bisulfate에 의한 블록화반응과 페놀로 블록화된 Desmodur L의 구조이다.

3.2.2 폴리올(Polyol)

폴리올은 많은 종류가 있으나 우선 폴리테르(polyether)형과 폴리에스터(polyester)형으로 대별된다. 폴리테르형에서 접착제용도로 가장

많이 사용되는 것은 폴리프로필렌 글리콜(PPG)와 폴리테트라메틸렌 글리콜(PTMG)로서 PPG는 비결정성이며 PTMG는 결정성을 나타낸다. 반면에 대부분이 결정성을 가지고 있는 폴리에스터형은 기초 출발물질인 디올과 디카르복실산의 종류가 무척 다양하여 많은 종류가 만들어 질수 있으나 보편적으로 탄소수가 2~6개 정도인 디올과 4~10 정도의 디카르복실산으로부터 만들어진다. 특히 폴리에스터형은 강한 결정성으로 인해 최종 접착제가 강한 응집력을 나타내는 반면 저온에서도 좋은 탄성을 나타냄으로서 그와 같은 특성을 이용하는 용도로 많이 사용된다. 핫멜트형의 접착제에서는 폴리에스터형 폴리올이 우선적으로 사용된다. 이밖에 폴리에스터형으로 카프로락톤(caprolactone)을 개환중합한 폴리카프로락톤은 우수한 기계적 성질을

가지는 폴리우레탄 접착제에 유용하나 가격이 비싼 것이 단점이라 할 수 있다. 폴리올의 경우 같은 반복단위를 가지고 있더라도 분자량과 분자량의 분포에 따라 형성된 폴리우레탄이 다른 물성을 나타내기 때문에 변화가 있을 수 있다. 한편 OH기를 분자 당 3개 이상 가지는 변성 폴리올도 응용되고 있는데 이는 빠른 가교결합을 유도하는데 있어 유리하기 때문이다. 아래 그림 16은 대표적인 폴리올의 화학구조이다.

3.2.3 쇠연장제(Chain extender)

쇠연장제는 NCO기를 말단에 가지는 예비중합체로부터 고분자량의 폴리우레탄을 형성하는 목적으로 사용된다. 보통 탄소수가 2~6개 정도의 지방족 디올(diol)이나 디아민(diamine) 혹은 MOCA와 같이 방향족의 디아민이 이용되는데 방향족 디아민의 경우 지방족보다는 반응성이 떨어지나 낮은 증기압을 가져 저장안정성과 취급이 편리한 장점을 가질 수 있다. 그림 17은 대표적인 쇠연장제의 화학구조이다.

3.2.4 촉매(Catalyst)

촉매는 불록된 이소시아네이트를 이용한 접착제의 반응뿐만 아니라 1액형 폴리이소시아네이트 혹은 NCO-말단 우레탄 예비중합체 모두의 경우에 사용될 수 있다. 트리에틸렌 디아민(DABCO) N-메틸 몰포린 등 그림 18과 같은 3차 아민과 유기금속화합물 예를 들어 dibutyl tin dilaurate(DBTDL), dibutyl tin acetate, stanneous octoate는 비교적 많이 쓰이는 촉매들이며 특히 이소시아네이트의 종류에 따라 차이가 있으나 유기금속화합물은 아민계열 보다 더 강력한 촉매효과를 나타내는 것으로 보고^{14,15} 되고 있다. 하지만 1액형의 경우 촉매에 의해 저장안정성이 저하될 문제를 고려하여 사용량과 여부를 결정해야 한다.

3.2.5 용매(Solvents)와 첨가제(Additives)

용제형 폴리우레탄에 사용되는 유기용제로는 메틸에틸케톤(methyl ethyl ketone, MEK)과 같은 케톤계와 초산에틸(ethyl acetate)과 같은 알킬에스터, 염화메틸렌과 삼염화메탄과 같은 염소화 알킬 등이 있으며 때로는 젖음성 향상

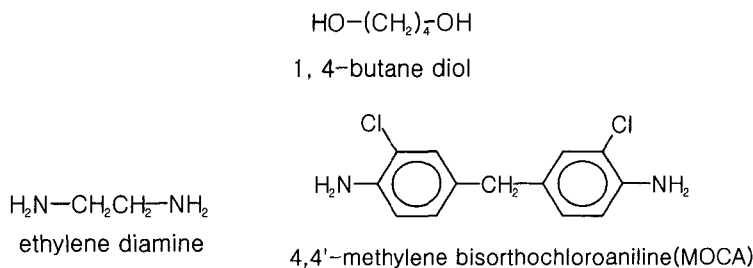


그림 17. 대표적인 쇠연장제의 화학구조.



그림 18. 트리에틸렌 디아민과 DBTDL의 화학구조.

과 경제적 이유로 인해 상대적으로 저렴한 톨루엔(toluene)이나 자일렌(xylene)등이 첨가되기도 한다. 하지만 이들 유기용제는 인체에 유독하기 때문에 사용상 제약이 있을 수 있다. 또한 용제형의 경우 점도(흐름성) 조절제로 셀룰로오스 아세테이트 혹은 부틸레이트, 초산비닐 공중합체가 첨가되기도 한다. 충전제(filler)로는 탄산칼슘, 클레이(clays), 실리카, 탈크 등 보편적인 무기 충전제가 사용되며 첨가혼입되기 전에 충분히 건조되어야 하는 것이 필수적이다. 한편 접착제에 요변성(thixotropic)을 주기위한 첨가제로 변성 castor유 유도체뿐만 아니라 Cab-O-Sil과 같은 미세 실리카와 폴리우레아가 있다. 가소제의 사용은 실질적으로 접착력의 저하를 유발하기 때문에 주의하여야 하며 낮은 강성도와 연성을 증대시킬 목적으로 사용되기도 한다. 야외에 노출이 될 경우에는 자외선(UV)의 산화·분해에 대한 안정화를 위해 안정제를 사용해야 하는데 무기안료인 TiO_2 , ZnO_3 등과 색이 문제되지 않을 때는 카본블랙도 자외선 안정화 효과가 크며 산화안정제로는 일반적으로 많이 쓰이는 hindered 페놀이나 hindered 아민(HALS), benzotriazole, benzophenone과 같은 항산화제가 유용하다.

4. 폴리우레탄 접착제의 종류와 특징

4.1 분류와 형태

폴리우레탄 접착제는 성분 수(1액형, 2액형), 매질(용매 혹은 물), 경화여부(열가소성, 열경화성), 접착제의 형태(액체, 필름, 분말)등에 따라 분류되기도 하는데 아래 표 4는 일반 공업적 응용에 따라 상업화 된 폴리우레탄 접착제를 분류한 것이다. 폴리우레탄 접착제는 보통 경화라고 불리우는 가교반응을 통해 더 강한 응집력에 따른 접착력과 내열성, 내화학성, 치수안정성 등을 가져올 수 있는데 이런 가교반응은 가열, 첨가되는 가교 반응제 혹은 공기 중의 수분에 의해 진행되며 그러한 가교반응을 일으키는 방법의 차이와 반응물의 조제 형태로 나

표 4. 폴리우레탄 접착제와 실란트(sealant)의 분류

| 물리적 형태 | 1액형 | 2액형 |
|---------|----------|-----|
| 액체 | | |
| 용제형 | TP or TS | TS |
| 비용제형 | TS | TS |
| 수분산 | TP or TS | TS |
| 고체 | | |
| 핫멜트 | TP | - |
| 반응형 핫멜트 | TS | - |
| 분말 | TP or TS | - |

TP: 접착 후 접착성분이 열가소성(Thermoplastic), TS: 경화 가교성(Thermosetting)

낼 수 있다.

또한 폴리우레탄 접착제는 고분자량을 가진 폴리우레탄을 용제에 녹이거나 용제 안에서 중합한 단순용제형 혹은 용제 없이 중합하고 고체상태로 용융시킨 후 핫멜트처럼 사용하는 비반응성의 것과 저점도의 예비중합체(때로는 용제함유) 혹은 고분자의 폴리우레탄과 가교반응이 가능한 혼합물(2액형은 후에 혼합)과 같은 반응성의 것으로 크게 구분된다. 실제의 경우 단순히 접착제 분자의 응집력에만 의존하는 비반응형 보다는 반응형의 경우가 접착 강도 면에서 유리하고 응용의 폭이 넓다. 하지만 반응형, 비반응형 모두 이소시아네이트와 만 미만의 분자량을 가진 올리고머 형태의 폴리올 혹은 폴리아민의 반응으로부터 비롯된다.

반응형태로 봐서 공기 중의 습기에 의해 경화 되는 시스템의 경우 용제형, 100%액체 반응물(비용제형), 고체 용융형(핫멜트) 있지만, 이들의 경화시스템은 둘 이상의 반응 가능한 성분으로 나누어 놓고 최종 사용 시 혼합시킨 후 도포 접착하고 가열을 통해 경화하는 방법을 취할 수 있다. 전자의 경우를 보통 1액형이라 부르고, 후자의 경우를 2액형 혹은 다액형으로 부르는데 실제 많은 응용분야에서 보면 비록 1액형이라 하더라도 가열 경화를 하거나 2액형에서도 습기경화에 의한 접착제들이 많이 있어 정형화된 분류법은 아니다. 다만, 직물 혹은 플

표 5. 폴리우레탄 접착제의 종류별 반응물과 구성

| 반응형태 | 종 류 | 반 응 물 | | | | | | | 액형 | 접 착 공 정 | |
|-------|-----------|----------------|----------------|--------|------|------|------------------|--------|---------|-----------------------|------------------------------------|
| | | diisocyanate | polyisocyanate | polyol | 촉매 | 쇄연장제 | 용제 | 경화제 | | | |
| 비반응형 | 단순용제형 | 1 | - | 1 | 1 | 2 | 1 | - | 1 | 도포 건조 후 열 융착 | |
| | 핫멜트형 | 1 | - | 1 | 1 | 2 | - | - | 1 | 열 용융하여 도포후 접착 | |
| | 수분산형 | 1 | - | 1 | 1 | 2 | H ₂ O | - | 1 | 건조 후 가열 접착 | |
| 반 응 형 | 열(상온) 경화형 | 예비중합체형* | 1 | ① | 1(1) | 1(1) | (1) | 1(1) | 1(1a,b) | lor 2 | 도포 후 (용제형은 건조시키고) 접착 후 가열 혹은 상온 경화 |
| | | (변성)고분자형 | 1 | - | 1 | 1(1) | 2 | 1 | 1(1a,b) | lor 2 | |
| | 습기 경화형 | 예비중합체 (용제형포함)형 | 1 | ① | 1 | 1(1) | ②(1) | 1(1) | (1b,c) | lor 2 | 도포 건조 후 접착, 적습도 유지 필요 |
| | | 핫멜트형 | 1 | ① | 1 | 1 | ② | - | - | 1 | 용융 도포 후 압착 |
| | 수분산형 | 1 | - | 1 | 1 | 2 | - | (1b,c) | 2 | 경화제 혼합 후 도포, 건조,가열 접착 | |

번호는 합성 시 첨가 순서, ○는 첨가 할 수도 있음을 표시, () : 2액형의 경우 경화제 성분에 포함되며 최종단계에 주제와 혼합사용

a: 블록화된 di- 혹은 polyisocyanate, b: 이isocyanate 이량체(dimer) 혹은 삼량체(trimer), c: 기타

*2액형의 경우 저분자량의 예비중합체, 1액형의 경우 고분자량의 예비중합체

라스틱 필름 등 대면적 라미네이트 용 폴리우레탄 접착제로는 용액상의 용제형 혹은 수분산 형태가 무용제형, 액체 습기 경화형 혹은 2액 형계 보다 보편적이다. 수분산 폴리우레탄은 특성상 수분의 증발이 필수적이기 때문에 충분히 수분이 빠져 나갈 수 있는 다공성 재질의 접착에 적합하나 기타 용도에서는 접착력 면에서 용제형 보다 떨어지기 때문에 용제형 보다는 아직 보편적이지 않다.

표 5는 폴리우레탄접착제의 종류별 반응물과 구성을 간략히 정리한 것이다.

4.2 폴리우레탄 접착제의 특징

폴리우레탄이 좋은 접착제가 될 수 있는 이유는 다음과 같은 것을 들 수 있다.

1. 대부분의 피착체 표면에 대한 효과적인 젖음성 (PE와 PP같은 낮은 표면 에너지를 가지는 것들은 젖음성을 위해 사전처리 해야 함)
2. 피착체와 쉽게 수소결합이 가능
3. 작은 분자 크기로 인해 다공질 피착체에 잘 스며들

4. 활성 수소를 가지는 피착체와 공유결합을 형성

이러한 폴리우레탄 접착제의 장·단점을 표 6에 정리해 보았다.

표 6. 폴리우레탄 접착제의 장·단점

| 장 점 | 단 점 |
|---|---|
| - 우수한 접착력 | - 제한된 열안정성 |
| - 극성 고분자 표면에서 화학반응 | - polyether 주쇄의 산화가 가능 (항산화제로 성능개선) |
| - 우수한 가교성: 높은 접착강도 | - 가수분해 안정성 |
| - 높은 강도와 유연성 | - polyester형 < polyether형 (안정제 혼합으로 개선) |
| - 가교화 가능 | - 사용조건에 대한 제한 온도 및 습기에 민감(습기 반응형) |
| - 탄성접착 가능(segmented structure) | - 프라이머(primer)사용이 필요할 때 있음 |
| - 빠른 경화(가교) | |
| - 촉매로 시간조절 가능 | |
| - 좋은 저온 특성 | |
| - Hard segment 양 조절 가능, 낮은 T _g | |
| - 다양한 형태로 제조 가능 | |
| - 용제형, 무용제형, 수분산형 | |
| - 가격 대 성능 비 우수 | |

표 7. 폴리우레탄 접착제들의 형태와 특징

| 형 태 | 특 징 |
|--------------------|--|
| 2액 반응형 (예비중합체형) | 저분자량 폴리이소시아네이트, 이소시아네이트 예비중합체 혹은 혼합물을 1액으로 폴리올 혼합물은 2액으로 구성, 혼합하여 도포하고 접착면에서 우레탄 가교결합형성, 보통 상온경화 |
| 1액 반응형 | 비교적 큰 분자량의 폴리이소시아네이트 예비중합체이며 습기 또는 열에 의한 잠재성 반응물(경화제)의 분해로 가교반응진행, 가교결합은 뷰렛이나 알로파네이트 혹은 요소결합을 형성 |
| 2액 용제형 | 위 2액형 반응에 점도조절과 젖음성 향상을 위해 용제를 혼합한 것 |
| 1액 용제형 | a. 위 1액 반응형에 점도조절과 젖음성 향상을 위해 용제를 혼합한 것 b. NCO기를 가지지 않는 고분자량의 우레탄고분자물질로 단순용제형 |
| 핫멜트형 (반응형 포함) | 고분자량의 선형 폴리우레탄으로 반응형의 경우 적당량의 NCO기를 함유함으로써 습기에 의한 경화가교반응, 용융 후 고화(결정화) 되는 과정을 통해 접착력유지 |
| 수분산 (에멀전)형 | 고분자량의 비반응성 폴리우레탄 분자의 수분산(혹은 에멀전)형태로 경화를 위해 수분산이 가능한 경화제를 혼합 후 사용 |

가장 보편적인 폴리우레탄 접착제의 형태와 특징을 정리해 보면 표 7과 같다.

5. 주요 폴리우레탄 접착제의 제조법

5.1 용제형 접착제

용제형 접착제라 함은 유기용매(제)에 고분자성분을 용해하여 놓은 상태 즉 용액상의 접착제를 말하며 가장 오래된 형태의 접착제라 할 수 있다. 현재에도 가장 많이 사용되고 있으나 유기용매의 유독성으로 대기오염과 증발 건조에 따른 열악한 작업환경을 야기할 수 있어 구

미 선진국에서는 이미 제조와 사용을 규제하고 있는 형편이다. 하지만 작업성이 좋고 점도조절이 용이하며 빠른 휘발속도에 따른 공정시간 조절, 그리고 표면 젖음성과 침투성에 따른 피착체와 접착제간의 상용성을 증진시켜 강한 접착력을 발휘하기 때문에 용도에 따라서는 비용제형 혹은 수분산형으로 완전 대체는 어려워라 예상되고 있다. 특히 포장용 필름 등의 라미네이트를 위한 드라이 라이네이트용 접착제는 90%이상이 용제형 폴리우레탄이다. 용제형이란 용어가 용제를 함유하는 모든 접착제를 말할 수 있겠지만 여기서는 고분자량을 가지고 있거나 적어도 자체 응집력만으로도 접착성능이 어느 정도 유지될 수 있는 분자량을 가지고 용제에 용해되어 있는 것으로, 주로 접착공정 직전에 가교경화를 위해 폴리이소시아네이트와 촉매 등을 혼합하는 2액형이거나 비교적 고분자량의 습기경화성 예비 중합체 형태의 1액형을 말한다. 그림 19는 2액형으로 사용되는 용제형 폴리우레탄 접착제의 합성 과정이다.

이소시아네이트기/히드록시기(NCO/OH) 비는 2~3 정도로 조절되며 반응 촉매를 반응물의 0.1~0.5wt% 정도 사용할 수도 있다. 이소시아네이트는 방향족인 MDI와 TDI가 주로 사용되고 내황변성이 문제될 때는 지방족 이소시아네이트로 HMDI나 IPDI로 교체될 수 있으나 반응성이 상대적으로 낮아 반응시간이 길어진다. 쇠연장제는 예비중합체 완성 후 보통 폴리올과 같은 비율로 넣어지는데 저분자의 디올이나 디아민이 통상 이용된다. 반응온도는 이소시아네이트 종류에 따라 달라지지만 예비중합체의 형성 때는 보통 80℃ 미만에서 행지며 이때 20~50wt% 정도의 용액으로 반응시키면서 습식법¹⁶ 혹은 IR을 이용하여 반응물 내 이소시아네이트 작용기가 일정하게 유지될 때 쇠연장제를 첨가한다. 쇠연장제로는 저분자의 디올이나 디아민이 보편적인데 디아민의 경우 높은 반응온도에서 뷰렛반응과 같은 부반응을 일으킬 수 있어 상온 이하의 낮은 온도에서 반응시킨다. 용제로는 주

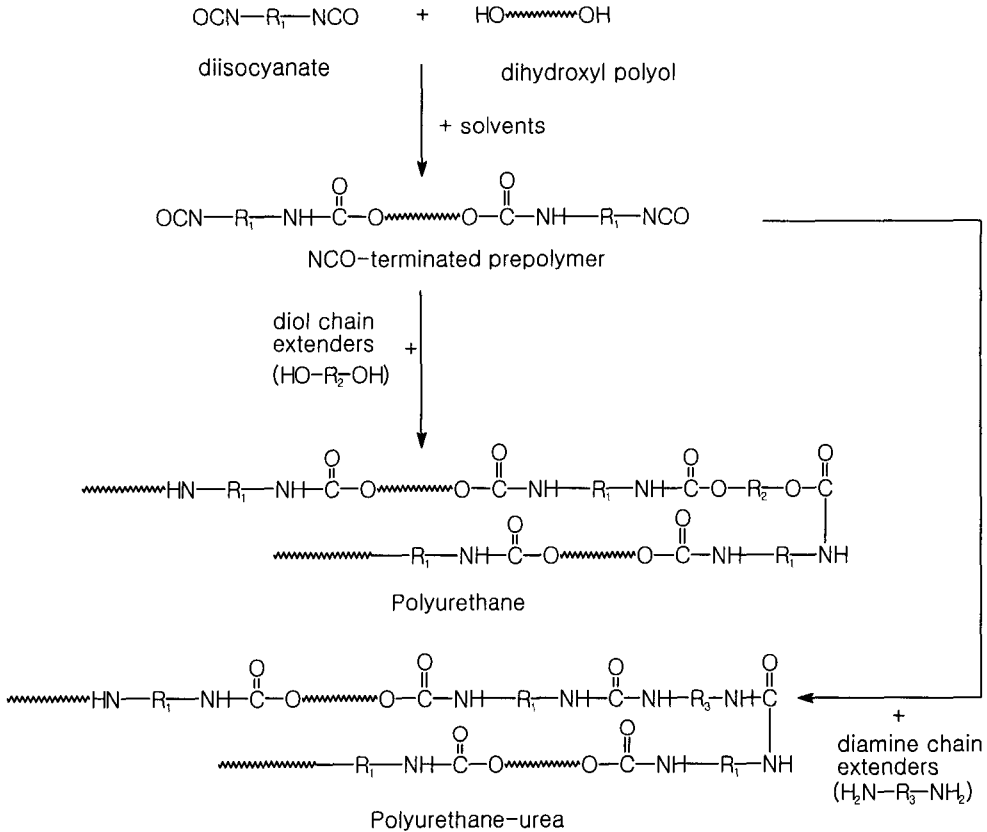


그림 19. 용제형 폴리우레탄 접착제의 반응 과정.

로 MEK, 아세톤, 에틸아세테이트가 많이 사용되나 반응매인 톨루엔도 증량과 최종점도 조절, 젖음성 향상을 목적으로 혼합될 수 있다. 그리고 반응은 습기를 차단하기 위해 건조된 질소 분위기 하에서 진행한다.

5.2 반응성 핫멜트(Reactive Hot-Melt, RHM)형 접착제

폴리우레탄 반응성 핫멜트 접착제에 대한 특허는 1990년대에 접어들어 갑작스런 증가를 보이는데 매년 20편 이상이 출원되고 있을 정도로 많은 관심이 집중되고 있다.¹⁷ 반응성 핫멜트형 폴리우레탄 접착제는 반응성을 기준으로 하면 잠재성 반응물의 열분해에 의한 것도 있을 수 있지만 기본적으로 1액형의 습기경화형 폴리우레탄 접착제를 기준으로 한다. 즉 핫멜트

형 접착제처럼 용제가 없고 가열하여 도포한 후 압착이 가능하며 고화(결정화)에 의해 초기에 빠른 응집 접착력을 발휘하고 시간이 경과됨에 따라 공기 중의 습기에 의해 가교반응이 진행됨으로서 더욱 강한 접착력을 발휘하는 성질을 가지는 접착제이다. 그림 20은 여러 접착제의 접착 후 경과시간에 따른 접착강도의 변화를 비교한 것으로 반응성 핫멜트는 일반 핫멜트 접착제의 빠른 초기 접착력과 반응성 접착제의 높은 접착강도를 모두 가지는 장점이 있다. 한편 초기에 응집력으로 접착력을 발휘하기 위해서 핫멜트 접착제는 비교적 높은 분자량을 가져야 하는데 보통 평균분자량이 수만에서 십만 정도에 이른다. 또한 이러한 분자량에서는 용융점도가 상대적으로 작은 예비중합체형의 반응성 접착제에 비해 상당히 높기 때문

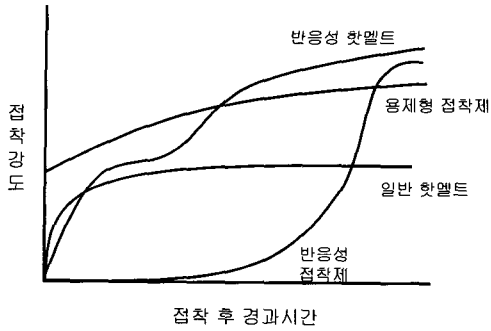


그림 20. 여러 접착제의 접착 후 경과시간에 따른 접착강도의 변화.

에 술 도포, 스프레이나 롤 코팅과 같은 기존의 접착제 도포방법으로는 어렵고 특별한 어플리케이터(applicator)가 필요한 단점이 있어 연구에 의해 적용가능 용융점도와 최적 분자량과의 상관관계를 찾아내는 것이 이러한 형태의 접착제를 개발하는데 가장 중요한 점 중의 하나이다.¹⁸

습기경화의 원리는 도식적으로 설명한 그림 21과 같이 반응 가능한 예비중합체의 NCO기가 공기중의 수분과 반응하여 아민(amine)화 되고 이 아민기가 다른 분자쇄의 미반응 NCO와 반응하여 요소(urea)결합을 형성하여 다른 NCO기와 이런 반응기들이 연속적으로 가교반응을 일으키도록 하는 것과 분자쇄에 결합되어 있는 유기실란이 공기 중의 수분과 가수분해하면서 새로운 가교를 형성하는 두 가지 형태가 있으

며 그중 전자의 것이 대중을 이룬다.

제조방법은 그림 19와 같은 용제형 접착제를 제조하는 방법과 유사한데 다만 용제를 사용하지 않고 폴리올과 디이소시아네이트를 벌크상태에서 반응시키고 이 두 반응물의 비를 $[NCO]/[OH]$ 가 2~3사이가 되도록 하여 그림 22의 (I)과 같이 NCO작용기가 어느 정도 남아있는 상태의 고분자량의 예비중합체를 형성한다. 이때 중합체의 NCO기 함량은 3~10wt%으로 하는 것이 좋은데 너무 높으면 습기에 의해 과도한 CO_2 발생에 의해 접착제 내에 기포를 형성할 수 있고, 낮으면 충분한 가교가 이루어지지 않아 접착력과 내열성이 떨어지게 된다. 또한 사용되는 폴리올은 폴리에스터형 폴리올과 같이 결정성을 가지는 평균분자량이 4,000~ 8,000사이의 것이 바람직한데, 이러한 폴리올의 사용은 예비중합체의 분자량을 높이고 이들이 어느 핫멜트형 접착제처럼 강한 초기접착력을 발휘하도록 빠른 결정화에 의한 고착성을 주는 데 중요하다. 실제로 이러한 반응성 핫멜트 접착제는 접착 후 30분 이내에 3~5kgf/cm 이상의 박리강도를 나타내고 1시간 이내에 피착체를 SBR로 할 경우 재료파괴가 일어난다.¹⁸

습기경화형 폴리우레탄 접착제의 경우 화학적 변화는 그림 22와 같은 반응 기구를 가진다. 먼저 NCO기를 가진 PU분자들이 열에 의해 용융되어 공기 중에 노출되고 피착체에 도포되

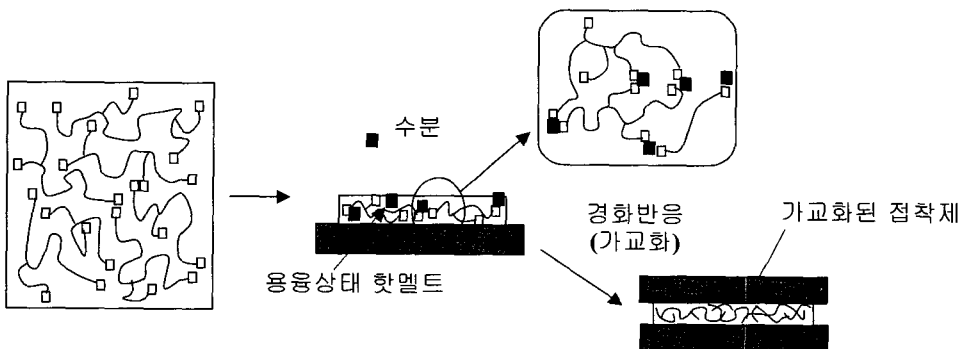


그림 21. 습기경화형 반응성 핫멜트 접착제의 접착과 경화 모식도.

쇄들이 물과의 친화성으로 분산이 되도록 한 것이다. 그림 23 (I)은 이온성 작용기가 많아 분자쇄가 물에 완전히 용해되는 형태이고 (II)는 (I)보다 친수성 작용기가 적어 물과 친화성이 상대적으로 작아지나 자기유화에 의해 직경이 50nm~500nm 정도의 입자인 콜로이드성의 분산체(colloidal dispersion)를 형성하는 것이며 (III)은 적절한 계면 활성제에 의해 (II) 보다 큰 입자의 미셀을 형성하는 에멀전 입자가 물에 분산되어 있는 것이다. 폴리우레탄 수분산 접착제는 (II) 혹은 (III)의 형태를 가지는 것이며 위에서 더 설명이 되겠지만 대부분이 (II)의 형태를 가지도록 제조되고 있고 고형분의 함량은 ~65wt% 정도이다.

수분산 폴리우레탄 접착제의 제조에 사용되는 이소시아네이트는 MDI와 같은 방향족보다 IPDI나 HDI 같은 지방족 이소시아네이트가 보편적인데 방향족의 경우 반응속도가 빨라 전반적인 반응 조절에 따른 수분산이 어려운 점이 있기 때문이다. 이런 연유로 수분산 접착제가 다른 형태의 접착제에 비해 가격이 상승되는 단점이 있다. 수분산 폴리우레탄 접착제는 분산(제조)방법에 따라 강제 유화법(dispersant shear force process), 아세톤 법(acetone process), 예비

중합체 혼합법(prepolymer mixing process), 용융 분산법(melt dispersion process)로 분류 할 수 있다. 하지만 강제 유화법의 경우 1953년 Du Pont²⁵에 의해 개발된 방법으로 NCO기를 말단에 가지는 예비중합체를 소량의 유기 용매에 희석시켜 점도를 낮춘 다음 유화제(surfactant)를 함유한 물을 첨가하면서 강한 교반으로 분산시키는데 분산과정에서 수용성 디아민을 첨가하여 쇠연장 반응을 일으키도록 한다. 이때 아민의 반응이 물 보다 우선하기 때문에 고분자량을 가지는 에멀전형 중합체가 얻어지게 되는데 유화제의 사용에 의해 내수성이 떨어지고 에멀전 자체의 안정성 문제로 현재는 거의 사용하지 않는 방법이다. 이에 비해 나머지 방법들은 자기유화를 위해 이온성 작용기가 도입된 분자쇄를 합성하는 방법이며 분산을 위해 주쇄에 도입되는 작용기(ionic center)의 성질에 따라 음이온, 양이온, 비이온성이 있으나 분산 안정성 면에서 유리한 음이온성이 가장 많이 제조되어 사용되고 있다. 이때 작용기들은 음이온의 경우 주로 카르복실산을 3차 아민으로 중화한 염(-COO⁻(R)₃)이나 황산 염(-SO₃⁻Na⁺)이며 양이온은 4차 암모늄 염(-N(R)₃⁺Cl⁻)이고 비이온성은 측쇄의 에틸렌 옥사이드(-CH₂CH₂O-) 올리고머이

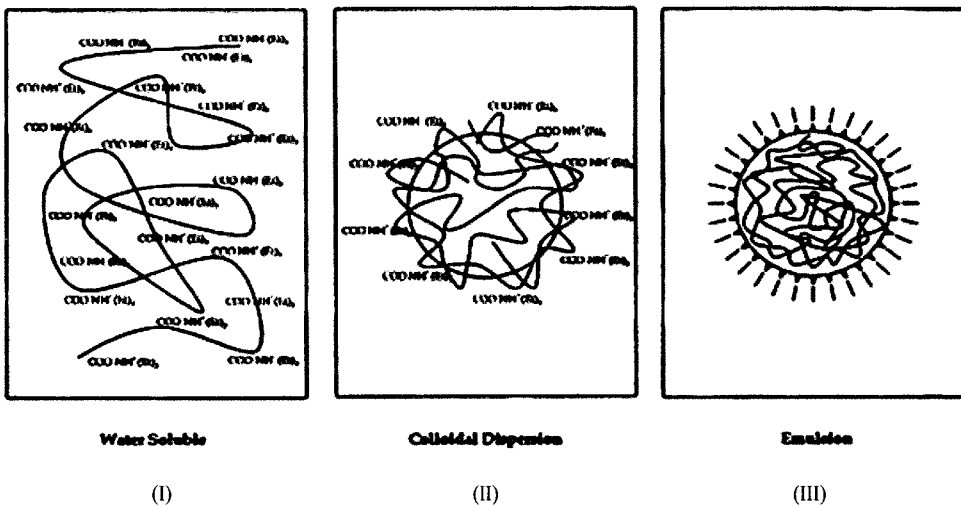


그림 23. 수용성, 수분산, 에멀전 형성체의 모식도²⁴.

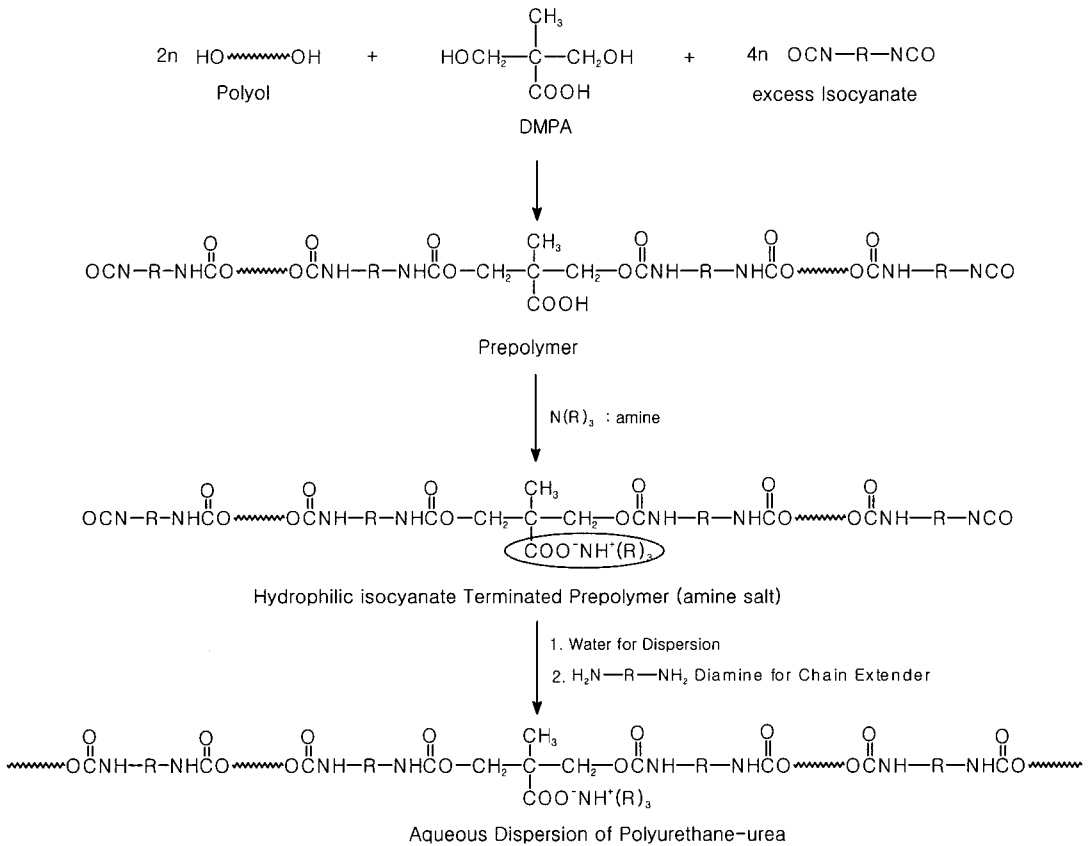


그림 25. 예비중합체 혼합공정에 의한 음이온성 수분산 폴리우레탄 접착제의 제조과정.

점도는 분산체의 분자량보다도 이온성 작용기의 농도, 고형분의 함량, 평균입자의 크기, 입자의 분포에 따라 달라지며 일반적으로 작용기의 농도와 고형분의 증가에 따라 증가한다. 한편 이온성 작용기는 접착력과 유연성 그리고 내수성에도 영향을 미치는데 수분산형이 아니 접착제에 비해 특히 내수성과 내용제성의 저하를 방지하기 위해 UV 가교화와 아크릴레이트와 같은 소수성 모노머와의 공중합에 의한 방법¹⁸이 발표되고 있다. 그리고 낮은 이온성 작용기 농도와 높은 응집접착력을 위한 고분자량의 분산체를 제조하는 과정에서 발생할 수 있는 불안한 분산성은 분자쇄에 이온성 작용기의 균일한 분포를 도모하는 방법으로 가능성이 제안되고 있다.²⁸

수분산성 폴리우레탄 접착제도 많은 다른 접

착제의 조제에서와 마찬가지로 초기 고정성을 위해 수분산성 점착제(tackifier)를 혼합하며 또한 강한 접착력과 내열성의 유지를 위해 수분산성의 경화제를 혼합하여 가교 반응을 유도한다. 이때 사용되는 가교제로는 다가 아지리딘(polyfunctional aziridines), 폴리카보디미드(polycarbodiimides), 메라민-포름알데히드(melamine formaldehydes), 디이소시아네이트의 이량체나 삼량체인 수분산 가능 폴리이소시아네이트 등이 있는데 각각의 경화온도는 상온, 83℃ 이상, 123℃ 이상, 상온이다. 하지만 아지리딘 경화제는 독성 때문에 스프레이 공정에는 사용하지 않으며 멜라민-포름알데히드는 경화과정 중에 발암성의 포름알데히드가 발생하기 때문에 통상 저온 경화성이 좋은 폴리이소시아네이트가 자주 사용된다. 수분산 폴리우레탄 접착제는 수

분산 상태이기 때문에 낮은 점도로 스프레이와 같은 방법으로도 도포가 가능하고 다른 수분산 형태의 접착제, 예를 들어 아크릴계 에멀전이나 클로로프렌 라텍스 같은 것들과 특별한 처리 없이 혼합사용이 가능하여 다양한 물성발현에 따른 사용범위를 넓일 수 있는 장점이 있다. 더불어 입자가 고분자량으로서 강한 응집력을 가진 접착성능을 발휘할 수 있으며, 유독성 용제의 함유가 거의 없는 안전한 접착제로 유기용제(VOC)의 사용이 제한되고 있는 최근의 경향에 맞추어 각광을 받고 있는 접착제 형태이다. 이들은 피혁, 신발접착용, 가구용 접착제(PVC/MDF 목재), 섬유, 종이 laminating용, PVC/PVC 접착용 등에 널리 쓰이고 있다.

6. 폴리우레탄 접착제의 조성 and 응용

6.1 조 성

폴리올과 디이소시아네이트 반응 생성물은 그 혼합비([NCO]/[OH] 비)에 따라 여러 종류의 폴리우레탄을 제조할 수 있다.²⁹ 일반적으로 접착제, 도료, 실란트 및 습기 경화형 폴리우레탄 제조를 위해서는 방향족 디이소시아네이트를 사용할 경우 최종 [NCO]/[OH] 혼합비가 1.5~1.8 사이에서 조정되고 지방족의 경우 1.2 이하이다. 폴리우레탄의 종류와 혼합비에 따른 상관관계를 표 9에 수록하였다.

6.2 응 용

많은 부분 폴리우레탄접착제는 폴리우레탄 실란트(sealants), 바인더(binders), 코팅제(coatings)와 유사한 화학적 조성을 가지고 있고 사용범위와 분야도 크게 다르지 않다. 초기의 폴리우레탄을 접착에도 응용하고자 하는 시도는 주로 탄성체(elastomers)를 섬유와 금속에 접착하고자 하는 시도가 주였으며 이후 금속, 플라스틱, 고무, 유리, 세라믹과 나무 등 수소결합이 가능한 극성 물질 혹은 활성수소를 표면에 가진 재료에서 탁월한 접착력을 발휘함에 따라 그 사용폭을 넓혀 이제는 건축, 자동차 및 수송용, 신

표 9. 각종 폴리우레탄의 최종 [NCO]/[OH]비

| Classification | | Ratio([NCO]/[OH]) |
|---------------------------------|--|--|
| General For | | 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) |
| | | 1.08 (OH+NH ₂) |
| | | 1.37 |
| | | 1.38 |
| | | 1.11 (OH+NH ₂) |
| Two component Urethanes | Two-package, Amine-cured Urethane | 1.05 (OH+NH ₂) |
| | Two-package, Polyol-cured Urethane | 1.04, 1.05, 1.06, 1.07 |
| | Twin-prepolymer systems | 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 Adhesive for Rubber, Leather, and Plastics | 2.0 |
| | Contact Adhesives | 2.0 ①1.1:0.2 ②0:0.8 |
| Caulking Compound | One component, Caulking Compounds | 1.67 |
| | | 1.25 (OH+NH ₂) |
| | Two component, Urethane Caulking Compounds | ①2.0:0.8 ②0:1.1 ③2.0:0.6 ④0.5:1.6 |
| 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 |

발, 종이, 섬유, 테이프 포장, 그리고 전자산업에도 응용되고 있다. 특히 자동차와 같이 동적인 구조물에서 안정된 접착이 요구되고, 금속과

표 10. 폴리우레탄 접착제의 사용분야와 요구 성능

| 용도 분야 | 접착제 적용방법 | 피착체 | 접착제 조성 | 요구 성능 및 기술 |
|---------------------------|--------------------------------|---|---|-------------------------------------|
| 식품 포장용 | Dry laminates 압출 lamination | 각종 플라스틱 필름(OP, PET, Nylon 등), Al foil, 종이 | 폴리에스테르, 폴리에테르계 polyol, 대부분 2액형 | 상온 경화형, 유연성, 내식품성, 무용제화, 속경화성, 친환경성 |
| 바인더 용 (자기 tape, 잉크 등) | 롤 coating | PET, PEN 등 플라스틱 필름 | MDI/폴리에스테르계 PU | 분산성 밀착성, 강인성, 내마모성, 고밀도화 |
| 구조용 (자동차, 건축 토목) | 디스펜서 | FRP, SMC, 금속, 도로포장(파쇄고무 바인더) | MDI/폴리에테르계+기타 폴리올(무용제형, 2액형) | 속경화성, 내후성, 접착신뢰성 |
| 미장지용 | print lamination | OPP, PVC/인쇄지 | 지방족 이소시아네이트/폴리에테르계 PU 혹은 아크릴/폴리아이소시아네이트, UV경화형 PU | 고광택성, 무황변성, 무용제화, 수분산화, 핫멜트 형 |
| 가죽, 직물용 | 붓칠 도포, 롤 coating | PVC, 천연 및 합성피혁, 면포 | MDI/폴리에스테르 폴리올(결정성) | 내가소제성, 유연성, 저온접착과 내열강도 |
| 목재용 (집성목, 파티클보드, 건축시공) | 롤 coating, 솔질도포, 디스펜서 | 목재/목재, 금속, 플라스틱, 무기재료 | 1 혹은 2액형 (MDI/폴리에테르계), 혹은 수분산성, 무용제 핫멜트형 | 가사시간의 조절, 내수성(비등 테스트) |
| 기타 (극저온용, 핫멜트) | 롤 coating, 디스펜서 | 합판/우레탄폼, 스틸렌폼/금속 | 2액 무용제형 (MDI계/폴리에테르, 기타 폴리올) | LNG단열용(내암모니아, 메탄 gas, 내수성) |

플라스틱, 고무 등 이종재료가 다량 사용되는 제품에서의 사용증대는 괄목 할만하다. 다음 표 10은 폴리우레탄의 접착제가 사용되는 분야와 용도 및 요구 성능을 요약해 놓은 것이다.

표 11은 반응성 핫멜트 접착제의 주요 응용 분야와 용도 그리고 피착재료에 대해 정리한 것이다.^{30,31} 이들은 높은 초기접착력과 강한 상태접착력을 발휘하고 아울러 내열성, 내구성, 내용제성, 유연성도 가지기 때문에 금속과 세라믹 등 무기질 재료와 플라스틱을 접착하는 건축재, 전기제품 조립, 자동차, 제화용에서 특히 주목받고 있다.

6.3 피착체에 따른 표면처리와 접착제의 선택³²

폴리우레탄은 분자구조상 수소결합을 가지고 극성을 나타내는 우레탄 결합에 의해 대부분의 극성 표면을 가진 물질 즉 금속, 세라믹의 접

표 11. 반응성 핫멜트 폴리우레탄 접착제의 주요 응용분야와 용도

| 응용 분야 | 용 도 | 주요 피착체 |
|--------|---------------------------------------|---|
| 건축 재료 | 판넬(문, 외벽, 욕실), 단열 판넬, 합판 | 도장금속, 스텐레스, 석재 보드, 파티클 보드, 히니콤 코아재, 알루미늄, 나무, PS 혹은 PU 발포체 등 |
| 자동차 | 램프, 사이드 판넬, 내장 물, 계기판, 콘테이너 판넬 | PP, ABS, PC, PVC, SMC, 나일론, 유리, 고무, (도장)금속, 직물(카펫트), 발포체, 하드보드 등 |
| 가구, 목공 | 책상, 부엌 가구, 미장 판 | 나무, 금속, PVC, ABS, 멜라민 라미네이트, 하드 보드 등 |
| 전기, 전자 | 조명구, 케비넷, 스피커, 기판 | 금속(구리, 납, 알루미늄), PC, 나무, 종이, ABS 등 |
| 기타 | 제본, 제화, 필름, 필터, 방한 기구, 수술용 장갑 및 멸균 봉대 | 종이, 가죽, 합성피혁, SBR, 우레탄 고무, 부직포, 유리섬유 매트, 나일론 직물, 우레탄 필름, 표면처리 PE, PVC, PC 등 |

착에는 좋은 성능을 발휘한다고 알려져 있다. 그리고 셀룰로오스계, PVC, 나일론, 아크릴, 에폭시수지, 페놀수지와 같은 극성 고분자나 폴리우레탄 고무, 클로로프렌 고무(Chloroprene Rubber, CR), 네오프렌 고무(Neoprene Rubber) 등은 물론 적절한 표면 처리를 통해 천연고무, 스티렌-부타디엔 고무(Styrene-Butadiene Rubber, SBR), 부틸고무(Butyl Rubber, BR), Ethylene-Propylene Rubber(EPR) 등과 같은 탄성체들의 접착 혹은 이들 고무와 금속간의 접착에 양호한 접착력을 발휘하는 것으로 보고 되고 있다.^{33,34} 하지만 올레핀 폴리에틸렌(PE)나 폴리프로필렌(PP)와 같은 폴리오레핀 플라스틱이나 실리콘고무, 테프론과 같은 불소고분자나 고무 등에는 UV나 플라즈마 처리 등과 같은 특별한 처리를 통해 접착이 가능하나 아주 일반적이지는 않다. 따라서 폴리우레탄이 이중 물질간의 접착에 있어 우수한 접착력을 발휘하지만 필요에 따라서는 적절한 표면 처리를 통해 향상된 접착력을 얻을 수 있다. 표 12는 피착체의 일부가 플라스틱일 경우에 행하는 유용한 표면처리 방법에 대해 요

약한 것이다.

7. 폴리우레탄 접착제의 향후 동향

앞으로 폴리우레탄 접착제의 개발과 사용에 있어 동향을 살펴보면 우선 전 세계적인 환경보존 분위기에 부응하여 유독성 용제의 사용이 없는 환경친화적인 접착제 일부 분야를 제외하고 기존의 용제형을 대체해 나갈 것이라는 점이다. 이는 경제적으로 경쟁력이 떨어져 사용을 기피해왔던 반응성 핫멜트형(습기경화형)이나 저분자 반응형(블록화 이소시아네이트 이용), 수분산된 접착제, 그리고 톨루엔 등의 유독성 유기용제 대신 저독성의 알코올 등이 사용된 저독성 접착제 개발과 적용이 가속화될 것으로 전망한다. 특히 수분산형은 기존 용제형 접착제의 접착공정을 크게 변화시키지 않고 현장 적용이 가능하기 때문에 현재 사용분야를 확대해 가고 있다. 하지만 용제형 보다 떨어지는 접착력과 내수성 향상 및 건조시간 단축 등의 과제를 해결해야 하는 추가 연구가 필요한 실정이다. 현재 국내 자체의 연구개발에 의해 개발된

표 12. 접착력 향상을 위한 플라스틱의 표면 처리방법

| 처리 방법 | 원 리 | 처리 후 표면 | 효 과 | 적용 예 |
|------------------|--|----------------------------------|--------------------|------------------|
| 코로나 방전 처리 | 1~30kV의 전압으로 방전하여 표면을 활성화. 분자전달 | 극성기(-CO-, -COOH, -OH) 증가 | 젖음성 향상, 접착성, 인쇄성 | PE, PP, PET |
| 플라즈마 방전 처리 | 10 ² ~10mmHg의 진공 혹은 상압에서 그로우방전. 코로나방전 보다 강한처리방법, 분자전달 | 가교, 라디칼, etching, 극성기 증가(산소 분위기) | 가교성, graft화, 표면 가교 | PET, PE, PVC, 고무 |
| 자외선 처리 | 자외선 조사 분자전달 및 분해 | 분해, 라디칼, 극성기 증가 | 접착성, graft화 | 일반적이지 않음 |
| 화학적 약품처리 | 표면을 화학약품처리. 반응에 시간 필요 | 극성기, 라디칼 | 접착성, 도장성, 인쇄성 향상 | PP, PE, EVA |
| 물리적 처리 | sandblast 등으로 표면에 미세요철 발생시킴. 엠보싱처리 | 물리적 요철 | 앵커링 효과 증진 | 모든 재료에 가능 |
| 표면 도포성 (coating) | 프라이머 혹은 상용성의 고분자를 도포 건조함 | 코팅물질 표면 | 상용성에 따른 특수 접착 효과 | PVC, PP, PET, |

수분산 우레탄접착제는 그리 많지 않으며 또한 성능도 외산제품에 비해 떨어져 비싼 가격에 사용을 기피하고 있어 이러한 점에 있어서도 성능이 개선된 수분산 접착제의 개발이 시급한 형편이다.

또 다른 경향으로는 고기능화에 의한 다양한 사용분야를 개척해 가는 것으로 우레탄반응 이외의 반응에 의한 반응성의 향상과 아크릴이나 에폭시 등으로 변성화된 폴리우레탄 접착제들의³⁵ 연구가 최근 활발히 진행되어 전통적인 이용분야의 한계를 극복하려 하고 있다. 이러한 고기능화와 그에 따른 반응성의 다양화는 이제 까지 적절한 표면 처리와 프라이머의 개발에 머물렀던 폴리우레탄 접착제가 가지는 피착체의 범위를 아울러 넓힐 수 있어 기대되는 면이 많다.

마지막으로 경제적인 접착공정을 위한 접착제의 개발이 가속화 될 전망이다. 현재 많은 부분이 자동화 되고 있지만 전통적인 전처리(세척)-도포-건조-압착-후처리와 같은 과정을 완전 탈피하지 못하고 있어 이들 공정이 제품생산에 소요되는 경비와 시간은 경제성을 현저히 떨어뜨린다. 접착공정을 과감히 생략하면서도 기존 방법에 의한 접착력과 동일한 접착력을 발휘하는 반응성 핫멜트형 접착제는 무용제형이고 강한 초기 접착력에 의해 접착공정의 자동화에 가장 적합한 것으로 평가 받고 있으나 자동화에 필요한 기기가 현재까지는 비교적 고가이고 개발된 기기가 접착제의 성질에 따라 원활하게 운용되는 탄력성이 떨어지기 때문에 이를 해결하는 것도 하나의 과제라 할 수 있다. 하지만 이러한 모든 과제들에 대한 연구개발과 투자는 관련 산업계의 기술개발 의지에 달려 있고 아울러 정부에서의 적극적인 지원이 병행되어 현재 국내의 폴리우레탄 접착제 산업이 하루 빨리 우수한 기술력을 확보하여 기술종속에서 벗어나기를 바라는 마음이다.

참 고 문 헌

1. U. S. Pat. 2,968,575, J. E. Mallone, E. I. du Pont de Nemours and Co.
2. U. S. Pat. 3802, 988
3. D. Dietrich, J. N. Rieck, "Aqueous Polyurethane Adhesives and Their Possible Uses", *Adhesives Ages*, **21**(2), 24 (1978).
4. Volthenberg, *Eur. Adhesives, Sealants*, **1**(4) 281 (1984).
5. 2003년도 API 시장조사
6. (주) 오공본드 통계분석 자료
7. 日本 接着劑工業會 통계, 1990년
8. *계면활성제/접착제*, 한국 계면활성제·접착제 공업협동조합, 제18호 가을호, (2003).
9. 김현중, 임원우, 조길원 공역, '접착의 기초 이론' 한국 접착 및 계면학회, 접착과학 학술총서1, (2002).
10. 김현중, 김대준, 조길원, '접착·접착의 화학과 응용' 한국 접착 및 계면학회, 접착과학 학술총서2, (2002).
11. 김성룡, 이호영, *접착 및 계면*, **4**(3), 21 (2003).
12. '最新 플라스틱 技術', 大阪 市立工業研究所 & 日本 플라스틱 技術協會, (1988).
13. Paul Thomas, 'Polyurethanes', p.141, SITA Tech. Ltd. (1999).
14. 船津 et. al *工業化學雜誌*, **65**(9), (1962).
15. Cox and Hostettler, *Ind. Eng. Chem.* **52**, 609 (1960).
16. ASTM D2572-97, 'NCO작용기의 정량법'
17. 조사연구보고 94호(BW-94) '최근 고기능성 접착제의 기술 및 특허동향', 산업기술정보원, (1996).
18. 김형중, 류해일, '환경친화적 제화용 접착제 개발', "주력산업의 고부가 가치화사업", 과학기술부 특정연구과제보고서, (2001).
19. 芝崎 一郎, '接着百科(上)', 高分子刊行會, (1975).
20. W. A. Warson and C. A. Pinch, 'Applica-

- tions of Synthetic Resin Latices vol. 1', John Wiley & Son Ltd., (2001).
21. C. Hapburn, 'Polyurethane Elastomers' 2nd ed., Elsevier Sci. Pub. Co. Inc., New York, (1992).
 22. H. X. Xiao, K. C. Frisch, et. al. 'Advances in Urethane Ionomers', Technomic Pub. Co. Inc. (1995).
 23. M. Szycher, 'Szycher's Handbook of Polyurethanes', CRC Press LLC., (1999).
 24. M. C. Park, I. S. Seo, and M. C. Lee, *Polymer (Korea)*, **23**(5), 625 (1999).
 25. U. S. Pat. 3,148,173 (1963).
 26. Ger. Pat. 1,184,946 (1962).
 27. S. H. Son, I. H. Kim, H. J. Lee, J. H. Kim, *Polymer(Korea)*, **21**, 375 (1997).
 28. 유종선, 천제환, *고분자 과학과 기술*, **10**(5) 한국고분자학회, (1999).
 29. M. Dollhausen, and W. Warrach, *Adhesive age*, Jun., 28 (1982).
 30. 杉谷 道雄, “接着의 技術” 日本接着學會 (1992).
 31. 新居 恒夫, *接着*, **33**(6), 269 (1989).
 32. Edward M. Petrie, 'Handbook of Adhesives and Sealants', McGraw Hill, (2000).
 33. A. R. Carter, D. Petit, Developments in Adhesives-I (ed W. C. Wake), Applied Sci. Publishers, London, p.223, (1977).
 34. L. Greenwood, W. C. Wake Adhesion des Elastomers, Association Francaise Ing. Du Caout. Plastiques, Paris, p.19, (1970).
 35. A. Pizzi, K. L. Mittal, 'Adhesive Technology and Application', Mercel Dekker, Inc., p.714, (2003).