

Acrylic Modified Hydrocarbon Resin을 함유하고 있는 용제형 폴리우레탄 접착제의 특성 및 응용 연구

천정미¹ · 정부영¹ · 오상택¹ · 김태균² · 천제환^{1†}

¹한국신발피혁연구소(KIFLT), ²(주)화승 T&C
(2010년 3월 5일 접수, 2010년 3월 19일 수정, 2010년 3월 19일 채택)

Characterization and Application of Solvent Based Polyurethane Adhesive with Acrylic Modified Hydrocarbon Resin

Jung Mi Cheon¹, Boo Yeong Jeong¹, Sang Taek Oh¹, Tae Kyoan Kim², and Jae Hwan Chun^{1†}

¹Korea Institute of Footwear & Leather Technology, Busan 614-100, Korea

²Hwaseung T&C Co., Ltd, Yangsan 626-220, Korea

(Received March 5, 2010; Revised March 19, 2010; Accepted March 19, 2010)

요약: 본 연구에서는 hydrocarbon resin과 acrylic modified hydrocarbon resin의 조성비에 따른 용제형 폴리우레탄 접착제를 제조하여 접착제의 열적·기계적 성질, 상용성 및 접착물성을 알아보았다. 폴리우레탄에 tackifier resin을 첨가함에 따라 T_g 가 상승하였고, 인장강도는 tackifier를 5 phr를 첨가하였을 때 최고의 값을 나타내고 그 이후로는 감소하는 것을 볼 수 있었으며, 필름 표면은 PX-95를 첨가했을 때 균일하였지만 A-1100을 첨가했을 때는 10 phr 이상부터는 불균일한 것을 확인할 수 있었다. 접착강도는 PX-95를 사용한 것이 A-1100을 사용한 것보다 높게 나타났으며 결론적으로, tackifier 함량을 5 phr 첨가한 것의 접착 강도가 가장 우수한 결과를 나타내었다.

Abstract: In this study, solvent based polyurethane (PU) adhesives were prepared with the hydrocarbon resin and the acrylic modified hydrocarbon resin contents. The solvent based PU adhesive were increased with increasing tackifier concentration. The surface state of films showed good compatibility with increasing the PX-95 concentration but A-1100 series didn't present homogeneous phase more than 10 phr. Mechanical strength and peel strength were maximum at 5 phr tackifier concentration especially PX-95 series in solvent based PU adhesive.

Keywords: solvent based polyurethane, hydrocarbon resin, acrylic modified hydrocarbon resin

1. 서 론

폴리우레탄 접착제는 폴리우레탄의 접착성능, 유연성, 저온특성, 높은 응집성, 및 경화속도 조절 등의 이점으로 사용자들의 다양한 요구를 충족시켜 줄 수 있어 시장의 수요는 증대되어 왔다[1-4]. 최근 산업의 발전이 자동차, 전기전자 산업 등의 조립산업 분야에서 현저하게 이루어졌으며 이에 따라 기능성 접착제에 대한 요구가 날로 다양화되고 있다[5] 특히 낮은 표면장력을 가져 접착이 잘 되지 않는 기재나 난접착성을 지닌 표면의 접착 강도를 향상시키기 위한 다양한 연구가 이루어지

고 있다[6].

용제형 폴리우레탄 접착제는 유기용제에 고분자량의 OH-말단 폴리우레탄 성분을 용해한 상태 즉 용액상의 접착제를 의미하며, 작업성이 좋고 점도조절이 용이하며 빠른 휘발속도에 따른 공정시간조절, 그리고 표면 젖음성과 침투성에 따른 피착재와 접착제간의 상용성을 증진시켜 강한 접착 강도를 발현하기 때문에 현재까지도 많은 용도에서 사용되고 있지만[7], 낮은 표면장력을 가지는 소재의 접착에는 어려움이 있다. 이를 극복하여 접착 강도를 향상시키기 위해서 에스테르결합의 강한 상호작용으로 인장강도, 열적안정성, 내약품성의 우수한 특성을 가지는 폴리에스테르계 폴리올을 기본으로 하는

[†]Corresponding author: Jae Hwan Chun (jhchun@kiflt.re.kr)

Table 1. Sample designation and composition of solvent based polyurethane adhesives

Adhesive	PEARLSTICK 45-40/19	PEARLSTICK 45-50/18	POLAREZ PX-95	HIKOREZ A-1100	Solvent
P-4000 (= P-4000A)	100	-	-	-	400
P-4005	100	-	5	-	420
P-4010	100	-	10	-	440
P-4020	100	-	20	-	480
P-4005A	100	-	-	5	420
P-4010A	100	-	-	10	440
P-4020A	100	-	-	20	480
P-5000	-	100	-	-	400
P-5005	-	100	5	-	420
P-5010	-	100	10	-	440
P-5020	-	100	20	-	480

폴리우레탄에 tackifier resin의 첨가를 검토하였다[8-12].

tackifier resin은 표면의 점/접착성을 증진시키거나 피착재에 대하여 젖음을 주어, 표면확산이나 내부확산을 통하여 최저의 압력에서 높은 점/접착성을 주는 물질이다. tackifier resin은 알킬 페놀수지, 크시렌 수지, 석유수지, 쿠마론·인텐 수지, 테르펜 수지, 로진계 등이 대표적으로 실용되고 있는데 그 중에서 점/접착제, 코팅제, 고무 및 가온용 접착제 강화용 등에 대표적으로 쓰이는 지방족계 올레핀, 디올레핀 등의 불포화 탄화수소를 중합해서 얻어진 열가소성 수지인 석유수지계의 지방족계(hydrocarbon resin)와 최근 이 지방족계 tackifier resin을 아크릴로 개질시켜 극성기를 도입하여 제조한 수지(acrylic modified hydrocarbon resin)를 폴리우레탄에 첨가하여 사용하면 접착계면과의 결합을 유도하여 폴리우레탄 접착제의 접착성능 향상에 영향을 미칠 것으로 판단된다[13].

따라서 본 연구에서는 tackifier resin로 사용되는 기존의 hydrocarbon resin과 이에 극성기를 도입한 acrylic modified hydrocarbon resin을 사용하여 용제형 폴리우레탄 접착제를 제조하고 tackifier resin의 종류 및 조성비가 용제형 폴리우레탄 접착제의 접착물성 및 상용성에 미치는 영향에 대해서 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서 용제형 폴리우레탄을 제조하기 위해서 사용한 열가소성 폴리우레탄(TPU)으로는 Merquinsa

사의 결정성이 높은 타입의 PEARLSTICK 45-40/19, PEARLSTICK 45-50/18을 사용하였고, 점/접착성을 증진시키기 위한 tackifier resin으로 hydrocarbon resin계의 코오롱인더스트리(주)의 HIKOREZ A-1100과 acrylic modified hydrocarbon resin계의 코오롱인더스트리(주)의 POLAREZ PX-95를 사용하였다. 고형분을 맞추기 위해서 사용한 용제는 Junsei Chemical사의 methyl ethyl ketone (MEK)를 정제공정 없이 그대로 사용하였다.

2.2. 용제형 폴리우레탄 접착제 제조

용제형 폴리우레탄 접착제는 용제에 고분자량의 열가소성 폴리우레탄 성분을 용해한 다음 tackifier resin을 첨가하여 제조하였다. 열가소성 폴리우레탄을 교반기, 온도계, 시료주입구가 부착된 3구 플라스크에 넣고 MEK를 투입하여 상온에서 교반하면서 A-1100 수지 또는 PX-95 수지를 투입한 다음 약 130 rpm의 교반속도로 약 8 h 동안 상온에서 교반하여 제조하였다. A-1100수지를 일정량 이상 사용한 것은 상온에서 용해도가 좋지 않아 45°C에서 약 1 h 동안 열을 추가로 가하여 제조하였다.

2.3. 용제형 폴리우레탄 접착제 분석 방법

TA instrument사의 differential scanning calorimetry (DSC Q-100)을 사용하여 -100~200°C에서 질소 주입하에 승온 속도 10°C/min으로 하여 용제형 폴리우레탄 접착제의 유리 전이 온도(T_g)를 측정하였다. 기계적 성질을 알아보기 위하여 측정된 인장강도 시험은 ASTM D638에 따라 제작하였으며, 인장시험은 PME Korea

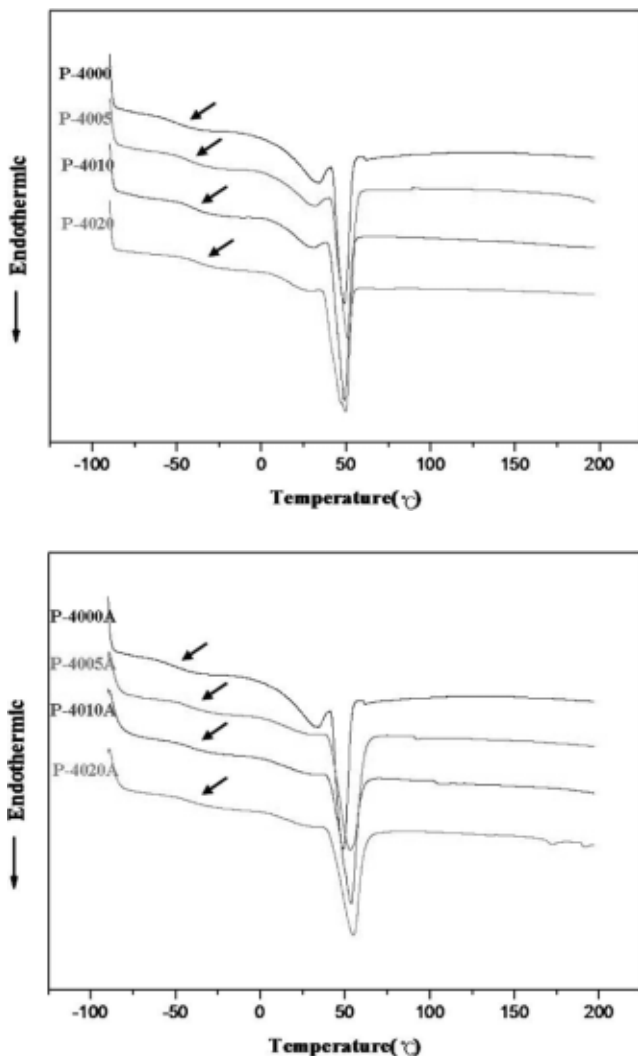


Figure 1. DSC curves of solvent based polyurethane adhesives.

사의 DTU-900인 universal testing machining (UTM)을 이용하여 시험속도를 500 mm/min, 시료의 길이는 10 mm, 폭은 5 mm, 두께는 0.5 ± 0.05 mm로 하여 인장강도 및 신율을 측정하였다. 접착제를 건조한 필름의 표면을 Icamscope 사의 광학현미경(optical microscop SV 32)으로 관찰하였다. 제조한 용제형 폴리우레탄을 신발용 접착제로 응용하기 위하여 부타디엔 고무와 천연고무가 80 대 20의 비율로 배합된 고무 가황물을 사용하여 접착하였다. 고무의 접착면을 MEK로 적신 솔로 씻어 내어 60°C에서 5 min간 건조시킨 후 사용하였다. 시편의 규격은 20×100 mm로 하였으며 고무의 접착면에 고무용 프라이머인 D-PLY-007을 1회 도포하고 60°C에서 5 min간 건조시켰다. 프라이머가 처리된 고무 시편에 제조한 용제형 폴리우레탄 접착제를 도포 하여 60°C에서 5 min간 건조한 후 피착제를 서로 붙이고 hand

roller를 사용하여 약 3~4 kgf의 하중을 가하여 양면 2회 압착하여 접착하였다. 접착 후 실온에서 24 h 방치 후 PME Korea사의 DTU-900인 universal testing machining (UTM)을 사용하여 인장속도 150 mm/min로 T형 박리 강도를 측정하였다. 접착 강도는 동일시편 3개를 측정한 평균값으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 용제형 폴리우레탄 접착제의 열적 특성

제조된 용제형 폴리우레탄 접착제의 열적 성질을 알아보기 위하여 시험한 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC)의 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1을 보면 용해한 열가소성 폴리우레탄에 PX-95 또는 A-1100을 첨가하였을 때 순수한 열가소성 폴리우레탄 보다 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)가 상승하는 결과를 보였으며 또한 PX-95의 함량을 증가시키에 따라 T_g 가 증가함을 알 수 있었다. 통상적으로 탄성체의 T_g 가 낮고 tackifier의 T_g 가 높기 때문에 tackifier의 비율이 증가함에 따라 접착제의 T_g 는 높아지게 되는데 이와 같은 이유로 PX-95의 함량이 증가함에 따라 폴리우레탄 접착제의 T_g 는 높아지게 된 것이다[14]. 하지만 A-1100의 함량을 증가시켰을 때의 T_g 는 PX-95와는 다르게 Figure 1에서 보는 바와 같이 뚜렷한 경향을 나타내지 않았다. 이것은 접착제 필름의 표면상태를 광학현미경(Figure 3 참고)을 통해 확인한 결과를 보면 A-1100이 일정 함량 이상 첨가되었을 때는 열가소성 폴리우레탄과 상용성이 떨어지는 것을 알 수 있는데 이러한 요인에 기인한 것으로 생각된다.

3.2. 용제형 폴리우레탄 접착제의 기계적 성질

열가소성 폴리우레탄에 PX-95 또는 A-1100을 함량 별로 첨가하여 제조한 접착제의 필름에 대한 인장강도와 파단신율의 측정 결과를 Figure 2에 나타내었다. Figure 2를 보면 tackifier 함량이 증가함에 따라 인장강도는 tackifier를 5 phr를 첨가하였을 때 최고의 값을 나타내고 그 이후로는 감소하는 것을 볼 수 있고, 파단신율은 tackifier 함량이 증가함에 따라 대체로 감소함을 볼 수 있었다. 또한 A-1100을 첨가하였을 때보다 PX-95를 첨가하였을 때의 인장강도 값이 조금 높은 결과를 나타내는 것을 알 수 있었다. 이는 tackifier를 용제형 폴리우레탄에 일정량 첨가하면 분자간의 응집력이 증가함에 따라 인장강도가 높아지기 때문인 것으로 생각되는데, 더욱이 PX-95는 극성기를 함유하고 있으므로 수소결합 및 2차 결합과 같은 결합을 잘 형성

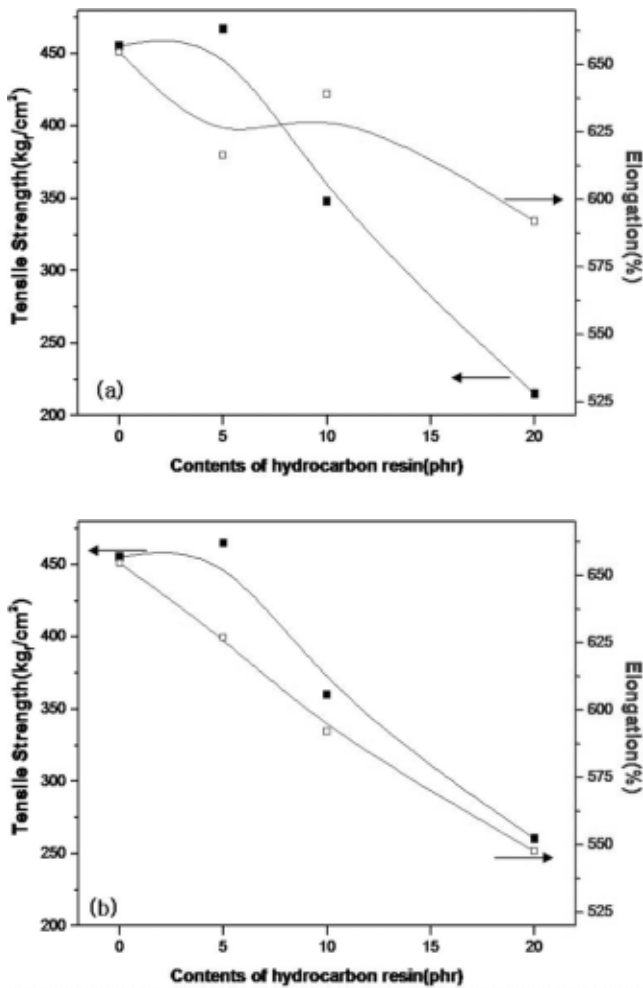


Figure 2. Mechanical properties of solvent based polyurethane adhesives using 45-40/19 (a) PX-95 series (b) A-1100 series.

하여 높은 응집력으로 인해 폴리우레탄의 상분리도는 감소하며, 이에 따라 T_g 가 상승하므로 인장강도는 높아지며 파단신율은 감소하는 것으로 생각된다.

3.3. 용제형 폴리우레탄 접착제 필름의 표면 모폴로지 (Morphology)

열가소성 폴리우레탄에 tackifier를 종류별, 함량별로 첨가하여 제조한 접착제의 필름 표면의 상태를 광학현미경으로 관찰한 결과를 Figure 3에 나타내었다. PX-95를 첨가한 시리즈는 모두 균일한 표면 상태를 나타내고 있지만 A-1100을 첨가한 시리즈는 A-1100을 5 phr 첨가하였을 때는 비교적 균일하지만 그 이상을 첨가하였을 때는 필름 표면이 매우 불균일한 것을 확인할 수 있었다. 상용성은 각각의 고분자사이의 쌍극자 모멘트 차이의 최소화 뿐만 아니라, 쌍극자-쌍극자 인력, 수소결합, 인은 공유와 전하이동착물화에 의해서 크게

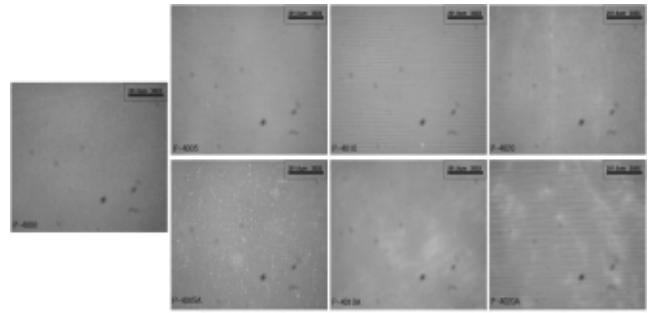


Figure 3. Surface morphology of solvent based polyurethane adhesive films.

강화될 수 있는데[15-19] 이러한 결과로 볼 때 극성기를 도입한 PX-95가 열가소성 폴리우레탄과 상용성이 더 좋은 것으로 생각된다.

3.4. 용제형 폴리우레탄 접착제의 접착강도

용제형 폴리우레탄 접착제로 접착한 결과는 Figure 4에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 초기 접착 강도와 상태 접착 강도 모두 비슷한 경향으로 나타났는데 열가소성 폴리우레탄에 tackifier로 PX-95를 사용한 것이 A-1100을 사용한 것보다 초기 접착 강도와 상태 접착 강도가 높게 나타났으며 tackifier 함량을 5 phr 첨가한 것의 초기 및 상태 접착 강도가 가장 우수한 결과를 나타내었다. 그리고 tackifier는 PX-95를 사용하고 열가소성 폴리우레탄을 45-40/19, 45-50/18를 사용한 P40 시리즈와 P50 시리즈를 비교해 보면 초기 접착 강도는 뚜렷한 경향은 없으나 상태 접착 강도는 P50 시리즈가 더 우수한 것을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 tackifier를 5 phr 사용한 것이 순수한 열가소성 폴리우레탄을 용해시킨 접착제보다 초기 및 상태 접착 강도가 증가한다는 것을 알 수 있었고 또한 tackifier 중에서 PX-95를 사용하는 것이 더 우수한 결과를 나타냄을 알 수 있었다. tackifier는 피착재 표면에 젖음을 주어 표면확산이나 내부확산을 통하여 접착강도 향상에 도움을 주지만 일정함량 이상을 사용하면 택성이 너무 높아지고 저분자량이 늘어남으로써 오히려 역효과로 작용하는 것으로 생각된다. 그리고 PX-95와 같은 극성기를 도입한 tackifier를 사용하면 피착재와의 2차결합을 유도하고 이소시아네이트계 경화제와의 가교밀도가 증가하기 때문에 접착강도가 향상되는 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 hydrocarbon resin과 이에 극성기를 도입한 acrylic modified hydrocarbon resin의 조성비에 따른 용제형 폴리우레탄 접착제를 제조하여 접착제의 열적·

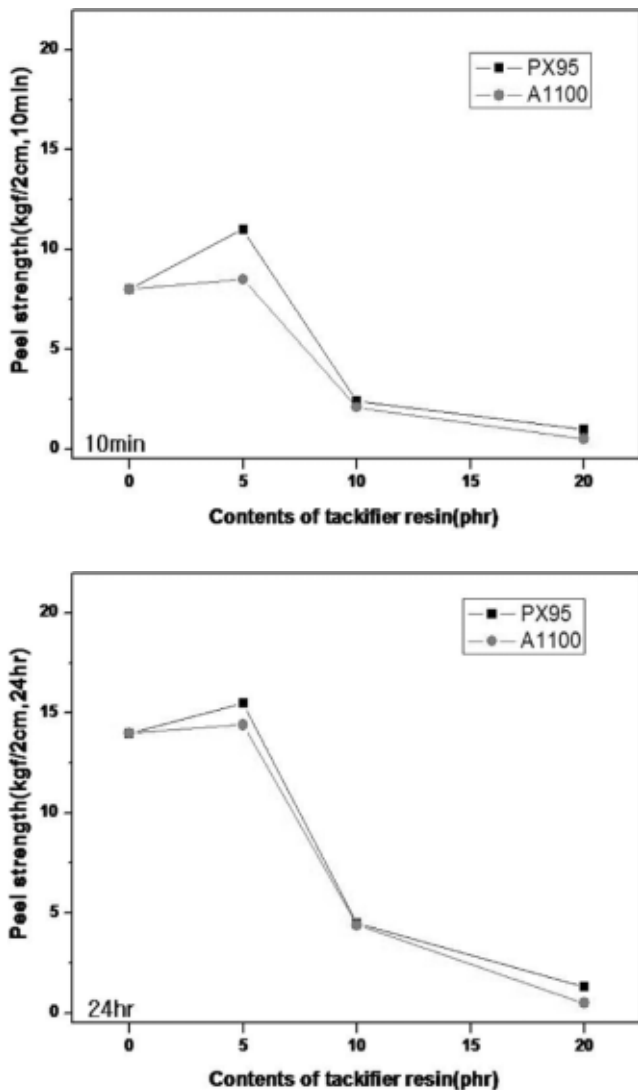


Figure 4. Peel strength of solvent based polyurethane adhesives.

기계적 성질, 상용성 및 접착물성을 알아보았다. DSC 결과를 보면 용해한 열가소성 폴리우레탄에 PX-95 또는 A-1100을 첨가하였을 때 순수한 열가소성 폴리우레탄보다 T_g 가 상승하는 결과를 보였으며 또한 PX-95의 함량을 증가시키에 따라 T_g 가 증가하였다. tackifier 함량이 증가함에 따른 인장강도는 tackifier를 5 phr를 첨가하였을 때 최고의 값을 나타내고 그 이후로는 감소하는 것을 볼 수 있고 파단신율은 tackifier 함량이 증가함에 따라 대체로 감소함을 볼 수 있었다. 또한 A-1100과 비교하여 PX-95를 첨가하였을 때의 인장강도 값이 조금 높은 결과를 나타냈다. 필름 표면의 상태를 광학 현미경으로 관찰한 결과 PX-95를 첨가한 시리즈는 모두 균일한 표면 상태를 나타내고 있지만 A-1100을 첨가한 시리즈는 A-1100을 5 phr 첨가하였을 때는 비교적 균일

하지만 그 이상을 첨가하였을 때는 필름 표면이 매우 불균일한 것을 확인할 수 있었다. 용제형 폴리우레탄 접착제로 접착한 결과, PX-95를 사용한 것의 접착강도가 A-1100을 사용한 것보다 높게 나타났으며 결론 tackifier 함량을 5 phr 첨가한 것의 접착 강도가 가장 우수한 결과를 나타내었다. 그리고 tackifier는 PX-95를 사용하고 열가소성 폴리우레탄을 45-40/19, 45-50/18를 사용한 P40 시리즈와 P50 시리즈를 비교해 보면 초기 접착 강도는 뚜렷한 경향은 없으나 상태 접착 강도는 P50 시리즈가 더 우수한 것을 알 수 있었다. 이러한 결과로부터 tackifier를 5 phr 사용한 것이 순수한 열가소성 폴리우레탄을 용해시킨 접착제보다 초기 및 상태 접착 강도가 증가한다는 것을 알 수 있었고 또한 tackifier 중에서 PX-95를 사용하는 것이 더 우수한 결과를 나타냄을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 중소기업청의 '2009년도 중소기업 이전 기술개발사업' 및 지식경제부의 '2009년도 산업원천 기술개발사업'의 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. C. Hepburn, Polyurethane Elastomers, Elsevier, London (1991).
2. Y. K. Yang, N. S. Kwak, and T. S. Hwang, *Polymer (Korea)*, **1**, 81 (2005).
3. G. Vertel, Polyurethane 2nd, Hanser Pub, New York (1994).
4. G. Oertel, Polyurethane Handbook, Haser, Cincinnati (1994).
5. K. H. Chung, K. A. Han, and W. S. Cho, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **16**, 6(2005).
6. H. S. Joo, D. H. Lim, Y. J. Park, and H. J. Ki, *J. Adhesion and Interface*, **6**, 19 (2005).
7. B. K. Kim, D. S. Lee, C. H. Do, and H. M. Jeong, *Polyurethanes*, **1**, 329 (2006).
8. S. M. Kim, N. S. Kwak, Y. K. Yang, and B. K. Yim, *Polymer (Korea)*, **3**, 253 (2005).
9. P. Patel and B. P. Suthar, *Macromol. Chem.*, **29**, 156 (1998).
10. J. M. G. Cowie and H. H. Wu, *Polymer*, **29**, 934 (1988).
11. Y. W. Tang, J. P. Santerre, R. S. Labow, and D. G.

- Taylor, *J. Appl. Polym. Sci.*, **62**, 1133 (1996).
12. C. Tonelli, T. Trombetta, M. Scicchitano, and G. Castiglioni, *J. Appl. Polym. Sci.*, **57**, 1031 (1995).
13. B. Y. Jeong, J. M. Cheon, C. S. Yoo, and J. H. Chun, *J. Adhesion and Interface*, **9**, 12 (2008).
14. H. J. Kim, *Adhesion and Interface*, **2**, 31 (2001).
15. P. Lloyd-Williams, F. Albericio, and E. Gkiralta, *Chemical Approaches*, CRC, Boca Raton, Florida (1997).
16. R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2149 (1963).
17. B. Gutte and R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 501 (1969).
18. P. Alexander and R. F. Hudson, *Wool, Its Chemistry and Physics*, Reinhold, New York (1954).
19. F. Lucas, J. T. B. Shaw, and S. G. Smith, *Adv. Protein Chem.*, **13**, 107 (1958).