

해리온도와 반응성 희석제 함량에 따른 저점도 폴리우레탄 핫멜트 접착제의 접착특성

최민지^{1,2} · 정부영¹ · 천정미¹ · 하창식² · 천제환^{1†}

¹한국신발피혁연구원 고분자표면연구실, ²부산대학교 고분자공학과
(2016년 5월 13일 접수, 2016년 5월 27일 채택)

Adhesion Property of Low-Viscosity Polyurethane Hot-Melt Adhesive in according to the Deblocking Temperature and Content of Reactive Diluents

Min Ji Choi^{1,2}, Boo Young Jeong¹, Jung Mi Cheon¹, Chang-Sik Ha², and Jae Hwan Chun^{1†}

¹Korea Institute of Footwear and Leather Technology (KIFLT) Danggamse-ro 152, Busanjin-gu, Busan, 47154, Korea

²Department of Polymer Engineering, Pusan National University, Busandaehak-ro 63 beon-gil, Geumjeong-gu,
Busan 46241, Korea

(Received May 13, 2016; Accepted May 27, 2016)

요약: 본 연구에서는 반응성 희석제 함량에 따라 접착강도 및 물성을 향상시키기 위해 polyether polyol/polyester polyol, 4,4-dicyclohexylmethane diisocyanate (H₁₂MDI), 2-butanone oxime (MEKO)를 사용하여 저점도 폴리우레탄 핫멜트를 합성하였다. 합성된 저점도 폴리우레탄 핫멜트의 물성은 FT-IR, viscosity meter 및 UTM 등을 통해 확인하였다. 반응성 희석제의 함량이 증가하고 NCO-blocked prepolymer가 감소함에 따라 저점도 폴리우레탄 핫멜트 접착제의 점도는 증가하였으며, OH-terminated oligomer, NCO-blocked prepolymer, 반응성 희석제 함량의 비가 1 : 0.5 : 0.5일 때 1.1 kgf/cm 접착강도를 나타내었다.

Abstract: In this study, low-viscosity polyurethane hot-melt were synthesized with polyether polyol / polyester polyol, 4,4-dicyclohexylmethane diisocyanate (H₁₂MDI), 2-butanone oxime (MEKO) to improve the properties and peel strength. The properties of the synthesized low-viscosity polyurethane hot-melt was evaluated through FT-IR, viscosity meter and UTM. When the content of the reactive diluent increases and the NCO-blocked prepolymer decreases, the viscosity of low-viscosity polyurethane hot-melt adhesive was increased. When the ratio of OH-terminated oligomer, NCO-blocked prepolymer and content of reactive diluent is 1 : 0.5 : 0.5, low-viscosity polyurethane hot-melt showed 1.1 kgf/cm peel strength.

Keywords: deblocking temperature, reactive diluents, polyurethane hot-melt adhesive

1. 서 론

1937년 독일의 otto bayer에 의해 상업적인 용도로 개발된 폴리우레탄(polyurethane)은 다양한 구성성분을 가지고 있으며 반응성이 우수하여 여러 분야에서 다양하게 사용되고 있다. 폴리우레탄은 분자 내에 2개 이상의 알코올기(-OH)를 가진 폴리올류와 2개 이상의 이소시아네이트기(-NCO)를 가진 폴리이소시아네이트류의 결합으로 생성되는 주 고리로 다수의 우레탄결합(-NHCOO-)을 가지는 고분자 화합물이다[1,2]. 폴리

우레탄은 연질부분(soft segment)과 경질부분(hard segment)으로 나눌 수 있으며 연질부분에 속하는 폴리올(polyol)은 폴리에스테르형 폴리올(polyester polyol)과 폴리에테르형 폴리올(polyether polyol)로 구성되어 있다[3-5]. 폴리우레탄은 원료의 종류나 배합 비율을 달리함에 따라 경도, 열안정성, 접착력 등 물리적 특성의 조절이 가능하여 경질·연질 폼, 고무탄성체, 도료, 접착제, 합성피혁, 실링제 등에 적용이 가능하다. 개발 초기에서부터 1950년대 후반에 이르기까지 유리, 나무, 플라스틱, 가죽, 직물, 고무, 복합체, 세라믹, 금속, 플라스틱 등의 접착에 많이 사용되어 왔고 특히 접착 특성, 저온특성, 유연성, 경화속도 변화 등의 장점을

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

Table 1. Synthesis of OH-terminated Oligomer

Polyol	Diisocyanate	OH-terminated oligomer (NCO/OH)
PPG 2000/DT 2040	H ₁₂ MDI	0.5~0.9
PPG 2000/PCL 2000		
PPG 2000/PTMG 2000		

Table 2. Synthesis of NCO-blocked Prepolymer

Polyol	Diisocyanate	Blocking agent	NCO-blocked prepolymer (NCO/OH)
PPG 2000/DT 2040	H ₁₂ MDI	MEKO	1.1~1.5
PPG 2000/PCL 2000			
PPG 2000/PTMG 2000			

가지고 있어 접착제로 많이 사용하는 추세이다. 현재 사용되는 접착제의 대부분은 유기용제를 용매로 사용하여 제조되어 왔으나, 도포 공정에서 휘발성 유기물질(volatile organic compounds, VOCs)에 의해 도심에서 공해 물질의 배출로 인한 환경오염과 인체에 유해성을 일으키는 문제가 있다[6]. 반면 핫멜트 접착제는 용제형 접착제나 수분산형 접착제 등에 비해 건조 과정이 필요 없기 때문에 생산성이 높고, 무용제형이므로 환경에 대한 오염이나 인체에 일으킬 수 있는 유해성, 화재의 위험이 없다[7,8]. 따라서 본 연구에서는 Polyol을 blend하고, H₁₂MDI, MEKO, IPDA 등을 사용하여 저점도 폴리우레탄 핫멜트를 합성하였다. 합성된 저점도 폴리우레탄 핫멜트 접착제는 FT-IR, viscosity meter, UTM 등을 사용하여 polyol blend 비율과 반응성 희석제 함량에 따른 조성비 변화를 통해 물성 변화와 접착강도 등의 특성을 확인하였다[9].

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서는 저점도 폴리우레탄 핫멜트 접착제의 합성을 위해 DT 2040 (Mw = 2000 g/mol, 대원폴리머(주)), polypropylene glycol (PPG 2000, Mw = 2000 g/mol, Aldrich chemical), polycaprolactone (PCL 2000, Mw = 2000 g/mol, Aldrich chemical), poly(tetramethylene) glycol (PTMG 2000, Mw = 2000 g/mol, Aldrich chemical)을 80°C 이상의 진공오븐에서 수분기를 0.01% 미만으로 정제하여 사용하였다. 또한 지방족 이소시아네이트인 4,4-methylenebis(cyclohexyl isocyanate) (H₁₂MDI, Aldrich chemical), blocking agent로는 2-butanone oxime (MEKO, Aldrich chemical), 촉매는 dibutyltin dilaurate (DBTDL, Aldrich chemical), 반응성 희석제는 isoporone diamine (IPDA, Aldrich chemical)을 정제 없이 사용하였다.

2.2. 저점도 폴리우레탄 핫멜트의 합성

2.2.1. OH-terminated oligomer의 합성

교반기, 질소 주입구가 장착된 500 mL 4구 반응기에 80°C에서 vacuum oven을 이용하여 탈포한 폴리올을 칭량하여 투입 후 1 h 동안 균일하게 혼합하였다. 그 후 질소 분위기에서 촉매인 DBTDL을 투입 후 약 10 min 동안 교반하였고, H₁₂MDI를 1 h 동안 천천히 적가한 후 약 3 h 동안 반응시켰다. 반응물의 NCO 함량은 dibutylamine back-titration (DBA)법을 이용해 확인하였으며, 이론적 NCO 함량에 도달할 때까지 합성반응을 진행하였다.

2.2.2. NCO-blocked prepolymer의 합성

교반기, 질소 주입구가 장착된 500 mL 4구 반응기에 80°C에서 vacuum oven을 이용하여 탈포한 폴리올을 칭량하여 투입 후 1 h 동안 균일하게 혼합하였다. 그 후 질소 분위기에서 촉매인 DBTDL을 투입 후 약 10 min 동안 교반하였고, H₁₂MDI를 1 h 동안 천천히 적가한 후 약 3 h 동안 반응시켰다. 반응물의 NCO 함량은 dibutylamine back-titration (DBA)법을 이용해 확인하였으며, 이론적 NCO 함량에 도달할 때까지 합성반응을 진행하였다. 그 후 미반응 NCO는 blocking agent인 MEKO를 사용하여 blocking하였다.

2.2.3. NCO-blocked prepolymer 해리 조건

Blocking agent로 capping된 NCO-blocked prepolymer가 해리되는 가장 적합한 온도와 시간의 확인을 위해 Fourier transform infrared spectrometer (FT-IR series 430, Jasco)를 사용하여 130°C~145°C 내 각각의 조건에서 5 min 간격으로 NCO peak의 변화를 확인하였다.

2.2.4. 저점도 폴리우레탄 핫멜트 접착제의 제조

반응성 희석제 함량에 따라 합성된 OH-terminated oligomer와 NCO-blocked prepolymer의 함량비를 달리하

Table 3. Combination of Low-viscosity Polyurethane Hot-melt Adhesive

(unit : g)

No.	NCO-blocked prepolymer (PPG 2000 : DT 2040 = 7 : 3 , r = 1.4)	OH-terminated oligomer (PPG 2000 : DT 2040 = 7 : 3 , r = 0.6)	IPDA
RLHA-1	24.6	75.4	0
RLHA-2	31.5	67.6	0.9
RLHA-3	38.8	59.4	1.8
RLHA-4	50.4	46.3	3.3
RLHA-5	91.4	0	8.6

여 blending한 후, NCO-blocked prepolymer의 최적 해리 온도와 시간에서 저점도 폴리우레탄 핫멜트 접착제를 Table 3과 같은 조건으로 제조하였다. PPG 2000와 DT 2040을 7 : 3의 비로 blending하고, NCO/OH ratio (r)를 1.4로 합성한 NCO-blocked prepolymer와 NCO-blocked prepolymer와 동일한 조건에서 폴리올을 blending하고, r 값을 0.6으로 하여 합성한 OH-terminated oligomer와 반응성 희석제로는 IPDA를 사용하여 접착제를 제조하였다.

2.3. 합성된 저점도 폴리우레탄 핫멜트 접착제 평가

저점도 폴리우레탄 핫멜트의 각 반응 단계별 생성물의 합성 유무를 확인하기 위해 FT-IR을 사용하였다. 파장범위 4000~400 cm⁻¹에서 주사 횟수 32, 해상도 4 cm⁻¹로 스펙트럼을 분석하였다. Blending한 저점도 폴리우레탄 핫멜트 접착제의 접착강도를 측정하기 위해 접착시편은 가황고무를 사용해 고무와 고무의 접착평가를 진행하였다. 이때 시편은 2 × 10 cm로 절단한 뒤 MEK로 세척하고 primer처리 후 blending한 저점도 핫멜트 접착제를 일정량 도포한 후 60°C에서 5 min 간 건조하여 접착평가를 진행하였다. 접착강도 측정은 universal testing machine (UTM, model : DTU-900MHA)를 cross-head speed 150 mm/min, 상온의 조건에서 사용하였다. 초기접착력은 접착완료 후 상온에 30 min 방치, 상태접착력은 24 h 방치 후 평가하였다. 또한 합성된 저점도 폴리우레탄 핫멜트의 점도를 측정하기 위해 Programmable rheometer (RVDV-III+ULTRA, Brookfield)를 사용하여 spindle No.7, 130°C, 10 rpm의 조건에서 10 min 동안 방치하여 안정화한 후 결과값을 취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성된 OH-terminated oligomer와 NCO-blocked prepolymer의 구조 확인

합성된 저점도 폴리우레탄 핫멜트의 FT-IR spectra를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1(a)는 PPG 2000/DT 2040을 7 : 3의 비로 blending하고, diisocyanate와의 반

응을 나타낸 OH-terminated oligomer이고, Figure 1(b)는 PPG 2000/DT 2040을 7 : 3의 비로 blending하고, diisocyanate, MEK와의 반응을 나타낸 NCO-blocked prepolymer이다. 일반적으로 폴리에테르형 폴리올의 C=O peak는 1710 cm⁻¹, 폴리에스테르형 폴리올의 C=O peak는 1730 cm⁻¹에서 나타난다. Figure 1에서는 C=O peak가 1715 cm⁻¹에서 관찰된 것으로 보아 폴리에스테르형 폴리올과 폴리에테르형 폴리올이 blending되어 C=O peak가 shift 되어진 것으로 확인됐다. 또한 우레탄 결합의 C=O와 N-H peak가 각각 1715 cm⁻¹와 3370 cm⁻¹에서 관찰되고, 2270 cm⁻¹에서 NCO peak가 모두 사라진 것으로 보아 폴리우레탄 그룹이 형성됨을 알 수 있었다.

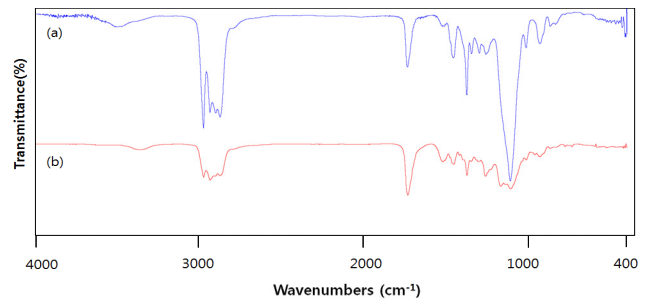


Figure 1. FT-IR spectra of low-viscosity polyurethane hot-melt. (a) OH-terminated oligomer, (b) NCO-blocked prepolymer.

3.2. NCO-blocked prepolymer의 해리 조건

합성된 NCO-blocked prepolymer가 130°C~145°C의 온도 범위에서 NCO peak에서 더 이상의 변화를 보이지 않는 시간을 측정한 결과를 Table 4에 나타내었다. 해리 온도를 130°C로 두었을 때, blocking되어 있는 이소시아네이트가 해리되어 2270 cm⁻¹의 NCO peak가 나타나는 것을 확인하였으며, 30 min 이후로 크게 변화가 나타나지 않음을 알 수 있었다. 해리 온도를 달리 하여 상기와 같이 더 이상 NCO peak의 변화가 나타나지 않는 시간을 확인한 결과, 해리 온도가 135°C일 때 20 min, 140°C일 때 30 min, 145°C일 때 30 min인 것을 알 수 있었다. 그중 합성된 NCO-blocked prepolymer

Table 4. Deblocking Condition of NCO-blocked Prepolymer

Deblocking temperature	Time
130°C	30 min
135°C	20 min
140°C	30 min
145°C	30 min

가 해리되었을 때의 NCO peak 변화를 측정된 FT-IR spectra를 Figure 2에 나타내었다. 1715 cm^{-1} 에서 나타난 C=O peak를 기준으로 두고 2270 cm^{-1} 에 나타난 NCO peak를 비교하였을 때, 30 min 이후로 NCO peak에 변화가 나타나지 않는 것으로 보아 140°C에서 30 min 동안 방치하였을 때, 해리 반응이 완료된 것을 알 수 있었다.

3.3. 합성된 저점도 폴리우레탄 핫멜트 접착제의 점도 측정

저점도 폴리우레탄 핫멜트 접착제 점도를 측정된 결과를 Figure 3에 나타내었다. Figure 3에서 보는 바와 같이 반응성 희석제의 함량이 증가함에 따라 폴리우레탄 핫멜트 점도가 증가하는 것을 확인하였는데, 이는 접착제 배합에서 연질 부분에 속하는 폴리올인 폴리에스테르형 폴리올과 폴리에테르형 폴리올을 일정 배합비로 합성한 NCO-blocked prepolymer의 함량이 반응성 희석제의 함량이 증가함에 따라 감소하기 때문에 점도가 증가하는 것으로 추정된다[9,10]. 또한 폴리에테르형 폴리올은 폴리에스테르형 폴리올에 비해 점도가 낮기 때문에 Figure 3에서 PPG 2000과 PTMG 2000을 사용하여 합성한 저점도 폴리우레탄 핫멜트 접착제의 점도가 가장 낮은 경향을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

3.4. 합성된 저점도 폴리우레탄 핫멜트 접착제의 접착강도 측정

반응성 희석제 함량에 따라 합성된 저점도 폴리우레탄 핫멜트 접착제에 대한 접착평가를 Figure 4에 나타내었다. 접착강도는 반응성 희석제 함량이 증가할수록 증가하였고, 그중에서도 OH-terminated oligomer, NCO-blocked prepolymer와 반응성 희석제 함량의 당량비가 1 : 0.5 : 0.5일 때 접착강도 1.1 kgf/cm^2 가 나타남을 확인하였다. OH-terminated oligomer, NCO-blocked prepolymer와 반응성 희석제 함량의 당량비가 1 : 0.5 : 0.5가 될 때까지 접착력이 증가하는 경향을 보인다. 이는 반응성 희석제의 함량이 증가함에 따라 폴리올 함량이 감소하게 되는데 폴리올 함량이 적을수록 soft segment가 감소하고, hard segment가 증가하는 것이 접착력에 영향을 준 것으로 판단된다[11,12]. 그러나 반응성 희석제 함

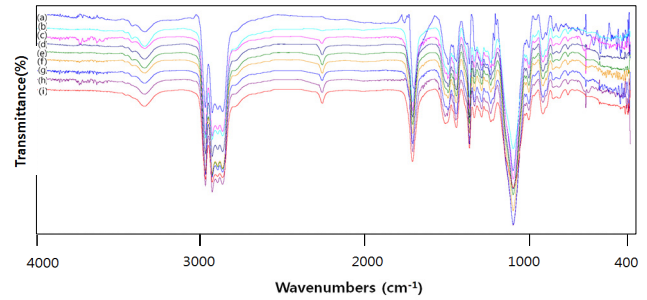


Figure 2. FT-IR spectra of deblocking of NCO-blocked prepolymer. at 140°C (a) 0 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 15 min, (e) 20 min, (f) 25 min, (g) 30 min, (h) 1 h, (i) 2 h.

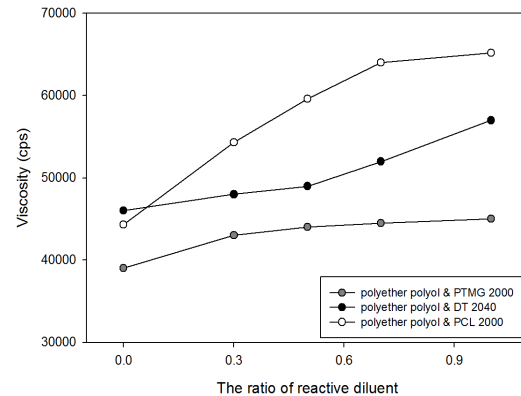


Figure 3. Viscosity of low-viscosity polyurethane hot-melt adhesives.

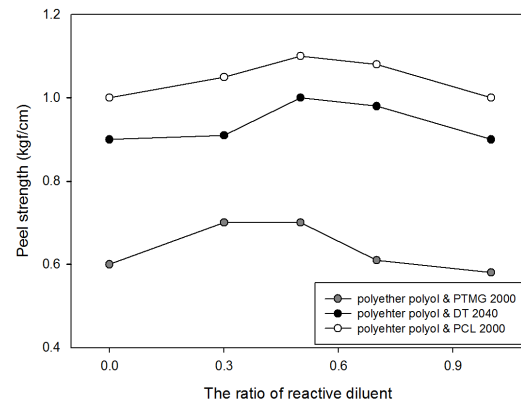


Figure 4. Peel strength of low-viscosity polyurethane hot-melt.

량의 당량비가 1 : 0.5 : 0.5보다 더 증가하였을 때 접착력이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 접착력이 최대까지 증가하다가 감소하는 것은 일정량 이상의 반응성 희석제의 존재가 접착 방해 인자로 작용하기 때문에 접착력이 감소하는 것으로 추정된다. PPG 2000과 PTMG 2000을 합성한 저점도 폴리우레탄 핫멜트를 배합해 만든 접착제보다 PPG 2000과 PCL 2000을 합성한 저점도 폴리우레탄 핫멜트를 배합해 만든 접착제의 접착력이 높게 나타났는데, 이는 폴리에테르형

폴리올에 비해 폴리에스테르형 폴리올의 응집에너지가 높기 때문이다[13,14].

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 종류의 폴리올의 배합비를 달리하여 저점도 폴리우레탄 핫멜트를 합성하였고, 반응성 희석제 함량에 따라 접착제를 제조하여 해리온도, 점도 및 접착특성을 확인하였다. 합성된 저점도 폴리우레탄 핫멜트의 구조를 FT-IR을 통해 확인하였고, NCO-blocked prepolymer의 함량이 감소하고, 반응성 희석제의 함량이 증가할수록 점도가 증가하는 것을 확인하였다. 그리고 접착력을 측정된 결과 OH-terminated oligomer, NCO-blocked prepolymer와 반응성 희석제의 함량비가 1 : 0.5 : 0.5일 때, 1.1 kgf/cm 접착강도를 나타내었다.

감 사

본 연구는 문화체육관광부 스포츠산업 연구개발지원사업(과제번호 : S07201505012015) 및 산업기술혁신사업(과제번호 : 10048308)의 연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. H. Jin and U. R. Cho, *Elastomers and Composites*, **49**, 31 (2014).
2. H. J. Kim, *Rubber Technology*, **4**, 77 (2003).
3. Mark F. Sonnenschein, *Polyurethanes (Science, Technology, Markets, and Trends)*, **1**, 10, JohnWile& SonsInc (2014).
4. S. M. Kim, N. S. Kwak, Y. K. Yang, B. K. Yim, B. Y. Park, and T. S. Hwang, *Polymer (Korea)*, **29**, 253 (2005).
5. C. Y. Park, *Elastomers and Composites*, **49**, 245 (2014).
6. K. J. Ryu and C. Y. Park, *Journal of Environmental Science International*, **23**, 1909 (2011).
7. Y. S. Chun, Y. K. Hong, and K. H. Chung, *J. of Korean Ind. Eng. Chemistry*, **7**, 194 (1996).
8. J. S. Youm and H. J. Kang, *Polymer (Korea)*, **36**, 119 (2011).
9. Y. W. Chang, J. B. Kim, K. H. Chung, Y. S. Chun, and J. S. Jung, *Elastomer*, **33**, 267 (1998).
10. S. J. Kim and B. K. Kim, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **3**, 614 (1992).
11. J. Y. Park, B. Y. Jeong, J. M. Cheon, C. S. Ha, and J. H. Chun, *Journal of Adhesion and Interface*, **16**, 22 (2015).
12. I. S. Cho, S. G. Kang, and S. B. Kim, *Journal of the Korean Institute of Gas*, **12**, 38 (2008).
13. Y. K. Yang, N. S. Kwak, and T. S. Hwang, *Polymer (Korea)*, **29**, 81 (2005).
14. K. H. Jin, M. S. Kim, and U. R. Cho, *Elastomers and Composites*, **48**, 190 (2013).