

에스터기를 함유한 폴리우레탄 핫멜트 접착제의 직물에 대한 접착물성

Sepideh RANJI · 이명천[†]

동국대학교 화학공학과

(2018년 08월 28일 접수, 2018년 09월 11일 수정, 2018년 09월 17일 채택)

Textile Adhesion Properties of Polyurethane Hot Melt Adhesives Containing Ester Groups

Sepideh RANJi and Myung Cheon LEE[†]

Department of Chemical Engineering, Dongguk University, Seoul 04620, Republic of Korea

(Received August 28, 2018; Revised September 11, 2018; Accepted September 17, 2018)

요약: 본 연구에서는 에스터기를 함유하는 직물 접착용 폴리우레탄 핫멜트 접착제를 합성하였다. 분자량 증가를 위하여 서로 다른 3종의 사슬 연장제를 사용하였고, 사슬연장제의 종류에 따른 분자량 변화와 접착물성 변화를 비교하였다. 사슬연장제로써 1,4-부탄디올을 사용한 경우 다른 사슬연장제를 사용했을 때 보다 더 높은 박리강도를 나타내었으며, 높은 박리강도를 발휘하는 최적의 분자량이 존재함을 알게 되었다. 또한, 핫멜트 접착제를 다양한 직물 즉, 면, 폴리에스터 그리고 우레탄이 코팅된 폴리에스터에 대하여 접착시킨 후 접착력 측정과 60°C 물에 대한 내수성 실험을 수행한 결과 면직물에 대한 박리강도가 가장 크음을 보였고 우레탄 코팅된 폴리에스터 직물에 대해 가장 큰 내수성을 보였다.

Abstract: In this study, polyurethane hot melt adhesive containing ester groups was synthesized. Three kinds of chain extenders were used to find out the best chain extender. Results showed that adhesive containing 1,4-butanediol as a chain extender exhibited the highest peel strength among them. Also, it was found that there existed the optimum molecular weight of 1,4-butanediol containing adhesive for make the highest peel strength. Moreover, hot melt adhesive containing 1,4-butanediol chain extender was applied to various kinds of textiles substrate such as cotton, polyester, and urethane coated polyester textiles to study the effects of different substrates on the peel strength and water resistance at 60°C. It was found that cotton substrate showed the highest peel strength and urethane coated polyester substrate showed the highest resistance on 60°C water.

Keywords: Polyurethane, hot melt adhesive, peel strength, water resistance, textile

1. 서론

최근에는 직물을 봉제하지 않고 접착시키기 위해 핫멜트 접착제를 사용하고 있다. 접착제의 사용은 직물 사이의 복잡한 봉제과정을 더 쉽고 깔끔하게 만들어주며 그 과정에서 시간과 에너지가 많이 절약될 수 있다.

핫멜트 접착제는 다른 접착제들과 비교하여 빠른 세팅타임과 적용의 편리함과 같은 몇 가지 장점을 가지지만, 약한 접착력, 내열성 같은 약점 또한 가지고 있다. 핫멜트 접착제는 poly(ethylene-co-vinyl acetate) 공중합체 (EVA)[1], polyolefins, polyamides, polyurethane 그리고 폴리에스터와 같은 다양한 고분자 재료를 사용하여 만들 수 있다[2, 3]. 핫멜트 접착제의 활용 및 설계

수명을 극대화하기 위해서는 반드시 적절한 적용대상을 고려해야 한다. EVA 접착제는 일반적인 접착을 목적으로 하며[4], polyolefin 접착제는 플라스틱의 접착을 위해 사용된다. 폴리아미드 접착제는 가혹한 환경에서 적용하는 경우 사용하며, 반응성 우레탄 접착제는 높은 온도 또는 높은 유연성이 요구되는 경우 사용하고 있다.

피착재인 직물 사이에서 지속적인 좋은 접착력을 나타내기 위해 고려해야 할 사항으로는 직물 표면의 형태 그리고 뜨거운 물을 이용한 세탁 또는 드라이크리닝 과정에서 내구성이 있다. 핫멜트 접착제는 거친 직물의 표면에 대하여 우수한 젖음성과 높은 침투력이 요구되며, 고온에서의 세탁 또는 드라이크리닝 과정에 대하여 우수한 내열성, 내수성 그리고 내화화성을 요구된다.

폴리우레탄 핫멜트 접착제는 polyol과 isocyanate의

[†] Corresponding author: Myung Cheon Lee (leemc@dongguk.edu)

반응을 통해 만들어지며[5, 6], 높은 유연성과 다양한 피착재에 대한 우수한 젖음성을 나타내지만, 내열성과 내화학성이 떨어진다. 따라서 본 연구에서는 섬유 피착재에 대하여 높은 접착력과 내수/내화학적 모두 구현하기 위하여 그 해결책으로 polyester polyol을 사용해 폴리우레탄 접착제를 중합하였다. Polyester polyol은 핫멜트 접착제의 구조상 결정영역을 제공하여, 훌륭한 접착 물성, 높은 인장강도, 그리고 내열성을 구현한다[7, 8, 9].

본 연구에서는 섬유 피착재 사이의 접착을 위해 에스터기 함유 폴리우레탄 핫멜트 접착제를 합성하여 접착제의 접착력과 내수성을 측정하였다. 또한 핫멜트 접착제의 합성과정에서 첨가된 사슬 연장제의 양과 종류의 변화에 따른 접착제의 박리강도 변화를 측정하였다. 실험을 위해 면직물, 폴리에스터직물 그리고 우레탄코팅 폴리에스터직물을 피착재로 사용하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

Polyester polyol (SS-306S, Songwon co. 제공)은 수평균분자량이 2,763 (g/mol)인 것을 반응성올리고머로 사용하였고, 이소시아네이트로는 Methylene diphenyl diisocyanate (MDI, Sigma Aldrich Korea co.) 단량체를 사용하였다. 용액중합을 위해 Ethylene acetate (EAc, Sigma Aldrich Korea co.)를 용제로 사용했으며, 1, 4-butandiol (1,4-BD, Sigma Aldrich Korea co.), 1,4-Cyclohexanedimethanol (1,4-CHDM, Sigma Aldrich Korea co.), 그리고 Isosorbide (Sigma Aldrich Korea co.)를 사슬 연장제로써 각각 사용하였다. 중합과정에서 촉매로써 Dibutyltin dilaurate (DBTDL, Sigma Aldrich Korea co.)를 사용하였다. 본 연구를 위해 사용된 시약들은 폴리올을 제외하면 모두 시약급으로 사용하였다.

2.2. 우레탄 핫멜트 중합

Polyester polyol과 MDI를 1 : 1.6 몰 비율로 첨가하고, ethyl acetate를 용제로 사용하여 고형분 50%의 실험통해 예비 중합체를 중합하였다. 우선 모든 재료를 65°C로 가열되어있는 질소 분위기의 4구 둥근바닥플라스크에 넣은 후 70°C로 승온하여 1 시간동안 혼합물을 잘 저어주었다. 1 시간동안 중합이 진행 된 반응 물에 사슬 연장제를 다양한 몰 비율로 첨가하고, 2 시간 동안 추가적인 반응을 진행하였다. 최종 반응 결과물은 고점도의 액상형태임을 확인하였다.

Table 1. 에서의 다양한 중합물들은 위에서 언급한 것과 같이 모두 3시간 동안 중합을 진행하였다. 전반적인 반응메커니즘은 Fig 1. 에 나타내었다.

Table 1. Reactant mole ratio of each sample

Sample NO.	Mole ratio		
	Polyester polyol	MDI	1,4-BD
1	1	1.6	0.0138
2	1	1.6	0.0277
3	1	1.6	0.055
4	1	1.6	0.8

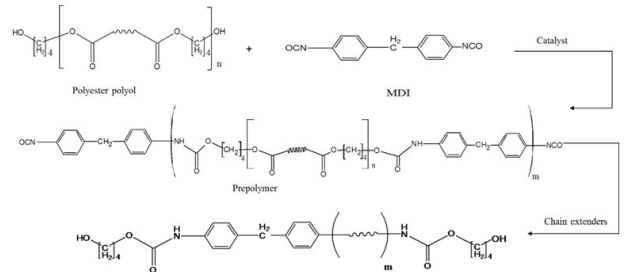


Figure 1. Reaction scheme for obtaining polyurethane hotmelt adhesive.

2.3. 우레탄 핫멜트접착제의 물성

2.3.1. 분자량 측정

Waters 2414 Refractive Index Detector, Waters 1515 Isocratic Pump, Waters 717Plus Auto sampler를 갖춘 겔 투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography, GPC)를 사용하여 분자량을 측정하였다. 시료는 THF 용매를 사용하여 상온에서 녹여 사용하였으며 순수용매의 흐름속도는 1mL/min 로 하여 분자량을 측정하였다.

2.3.2. 박리강도 측정

박리강도 측정은 180° 박리강도 측정법을 사용하였으며 시편을 가로 세로 20cm X 4cm 규격으로 제작하였다. 핸드 코터를 이용하여 시편의 끝 5cm X 5cm 영역을 접착제로 코팅하였으며, 코팅 두께는 Mitutoyo thickness gages로 측정하였다. 박리강도의 경우 load-propagation 그래프에서 나오는 세 가지 피크를 선택하여 평균 박리 강도로 계산하였다. ASTM D3330에 의거하여 면직물, 폴리에스터직물 & 우레탄으로 코팅된 에스테르계 직물을 기제로 사용하여 접착 물성을 측정하였다[10]. 직물과의 접착은 핫프레스를 이용하여 120°C에서 1분 동안 압력을 가하여 접착시켰다.

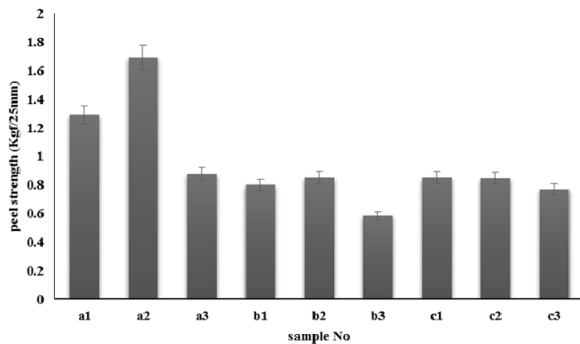
2.3.3. 내수성 측정

폴리우레탄 접착제의 내수성을 평가하기 위해 면직물, 폴리에스터직물 & 우레탄으로 코팅된 에스테르계

Table 2. Chain extender input scheme and mixing ratio

Sample No.	Chain Extender	[OH] / [NCO] (1st step)	[CE] / [NCO] (2nd step)	[OH] / [NCO] (total)	MW	PDI
a1	1,4-BD	0.8	0.2	1	11,300	3.3
a2		0.7	0.3		98,500	3.1
a3		0.6	0.4		72,300	3.6
b1	1,4-CHDM	0.8	0.2		12,500	4.1
b2		0.7	0.3		10,200	4.5
b3		0.6	0.4		83,400	5.2
c1	Isosorbide	0.8	0.2		13,600	3.6
c2		0.7	0.3		12,800	3.8
c3		0.6	0.4		10,500	3.9

* CE : Chain extender

**Figure 2.** Peel strength of each sample.

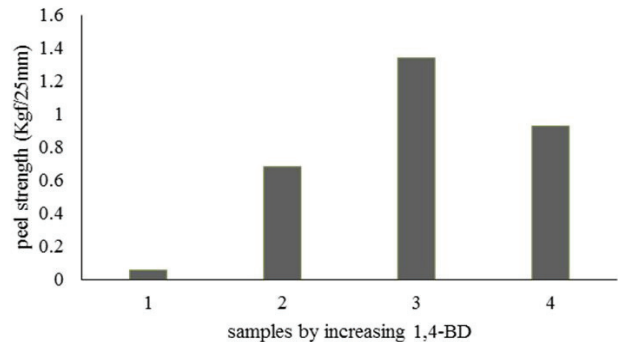
직물과 같은 여러 피착재를 가지고 만든 샘플들을 60°C 물에서 담근 후 각기 담근 시간에 따른 접착물성 변화를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 사슬연장제 첨가 방법이 박리강도에 미치는 영향

2.2. 에서 언급한 것처럼 핫멜트 접착제를 중합하였으며 사슬연장제의 경우 Table 2. 에 나타낸 바와 같이 1단계에서의 첨가량과 2단계 에서의 첨가량 비를 변화시켰으며 최종적으로는 [OH] / [NCO] 혼합비를 1로 고정하였다. 측정된 샘플들의 박리강도는 Fig 2. 의 그래프에 나타 내었는데, 박리강도는 1,4-BD를 사용하여 제조한 sample a2에서 최대값을 나타내고 있다.

상대적으로 1,4-BD를 사용한 경우가 1,4-CH DM이나 isosorbide 보다 큰 이유는 분자구조가 직 선형이어서 고리구조를 가진 다른 두 사슬연장 제에 비해 좀 더 유연성을 갖춤으로써 직물표면을 더 잘 침투해 들어갔기 때문일 것으로 추측된다.

**Figure 3.** Peel strength of samples which have different amount of 1,4-BD.

사슬연장제를 2차 단계에 투입하는 양을 다르게 할 경우 세 가지 사슬연장제 공통으로 사슬연장제 첨가량이 너무 많은 경우 상대적으로 박리강도 값이 작음을 보이고 있는데 이 역시 분자량 증가 에 따른 직물표면 속으로의 침투가 상대적으로 어렵기 때문일 것으로 판단된다. 따라서 적당한 분자량을 지니고 유연성을 갖춘 a2 샘플이 최대 박리값을 보이고 있음을 알 수 있다.

3.2. 사슬연장제 1,4-BD의 사용량에 따른 박리강도 변화

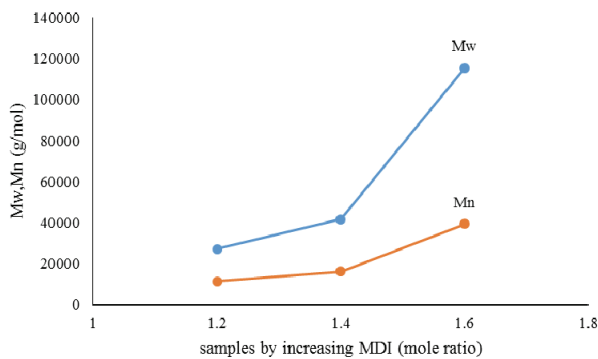
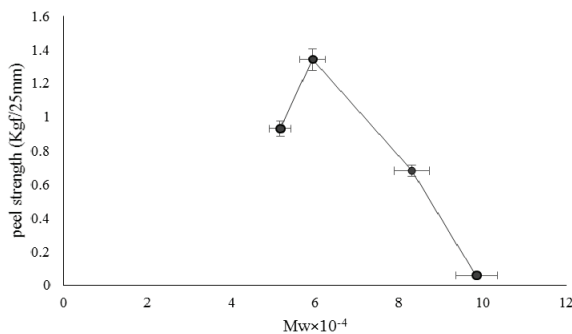
Fig 3. 을 보면, 핫멜트 접착제에 다른 1,4-BD의 함량에 따라 박리강도가 변화하는 것을 알 수 있다. 표 4에 따라 우리는 3시간을 반응했을 때, sample 3에서 1,4-BD의 최적의 양을 발견했다. 따라서 좋은 박리강도를 만들기 위한 사슬연장제의 최적의 양을 변화시킬 수 있다. 분자 사슬의 젖음성과 분자량은 박리강도에 영향을 받을 수 있다.

Table 3. The peel strengths of each sample

Sample No.	Mole ratio			Mw (g/mol)	Mn (g/mol)	PDI	Peel strength (kgf /25mm)
	Polyester polyol	MDI	1,4-BD				
1	1	1.6	0.0138	98,500	30,100	3.27	0.057
2	1	1.6	0.0277	83,100	30,600	2.72	0.68
3	1	1.6	0.055	59,300	21,300	2.78	1.341
4	1	1.6	0.8	51,600	21,200	2.43	0.93

Table 4. Molecular weight of samples

Mole ratio	Mw(g/mol)	Mn(g/mol)	PDI
1:1.2:0.6	27,000	11,500	2.35
1:1.4:0.6	41,500	16,000	2.59
1:1.6:0.6	115,500	39,300	2.94

**Figure 4.** Effect of increasing MDI (mole ratio).**Figure 5.** Effect of increasing molecular weight on the peel strength.

3.3. MDI 함량증가가 분자량과 박리강도에 미치는 영향

MDI 함량의 변화가 polyurethane 핫멜트 접착제에 미치는 영향을 알아보기 위해 다양한 몰 비율의 MDI를 첨가하여 실험을 진행하였다. MDI의 함량이 증가함에

따라 결과물의 분자량은 성장하였다. 다시 말해, MDI의 함량이 증가할수록 추가적인 사슬 연장제 또한 사용할 수 있게 되는 것이다. 즉, MDI의 함량 증가를 통해 만들어진 예비 중합체의 수가 많아지면, 첨가된 사슬 연장제가 동일한 비율로 예비중합체를 만날 수 있는 확률이 증가하기 때문이다[11, 12].

3.4. 박리강도에 대한 분자량의 영향

Fig 5. 는 박리강도에 대한 분자량의 영향을 보여주고 있다. 중량평균 분자량이 60,000일 때 박리강도 값이 최대였으며 그 이상으로 분자량이 커질수록 박리강도가 감소하는 경향을 보이고 있다. 이것은 접착제의 흐름성 증가와 그에 따른 분자량 그리고 높은 분자량과 연관이 있음을 보여주는데, 피착재에 잘 젖으려는 사슬들이 서로간의 얽힘 현상으로 인해서 낮은 젖음성을 보여주고 있다. 굉장히 낮은 분자량에서는 접착제가 매우 높은 수준으로 딱딱하게 굳지 않았고 이는 이러한 경화가 되기 위해서는 접착제가 일정 수준의 분자량을 가져야 된다고 여겨진다. 덧붙여서, 낮은 젖음성을 가진 고분자량의 시편에서는 접착제와 피착재간의 잔사가 일어났다[13, 14].

3.5. 내수성 실험

각 식물끼리 핫멜트 접착제를 이용하여 접착시켰고 이를 60°C 물에 담근 후 각기 담근 시간에 따른 접착물성 변화를 측정하였다. Fig 6. 에는 세 가지 식물에 대한 실험결과를 나타내었고 전반적으로 담근 시간이 증가함에 따라 접착력이 감소함을 보이나 우레탄이 코팅된 식물의 경우 5시간이 지난 후에도 접착력 변화가 매우 적음을 알 수 있다.

Fig 6.a. 를 보면, 면직물에 대한 박리강도 변화를 나타내고 있는데 초기 2시간 정도는 박리강도에 대한 큰 감소차이는 없으나 이후 서서히 감소함을 보여주고 있다. Fig 6.b. 는 폴리에스터 식물에 대한 실험결과를 보여주고 있으며 비슷한 경향을 보임을 알 수 있다.

우레탄으로 코팅된 폴리에스터 직물을 접착시킨 경우 고온의 물에 대한 좋은 내수성을 보이고 있음을 알 수 있었다.

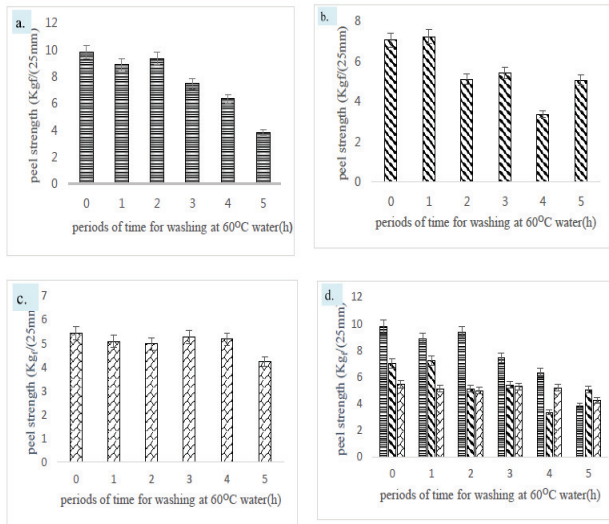


Figure 6. The change of peel strength after the duration period of water washing ; a) cotton substrate, b) polyester substrate, c) urethane coated polyester substrate, d) comparing

Fig 6.d.는 세 가지 직물에 대한 실험결과를 비교하여 보여주고 있는데 물에 담그기 전의 초기 접착력은 면직물의 경우 가장 높은 접착력을 보임을 알 수 있고 물에 담근 후 시간에 따른 접착력 감소비율이 가장 큼을 알 수 있다.

4. 결론

직물 접착용 핫멜트 접착제를 제조하기 위해 에스터 그룹이 함유된 폴리올과 MDI를 1단계로 반응시켰으며 2단계로 1,4-butandiol, isosorbide, 1,4-CHDM 세 가지 종류의 사슬연장제를 이용하여 반응시켰다. 이 결과 1,4-butandiol을 사슬연장제로 사용한 경우 가장 높은 박리강도를 나타냄을 알 수 있었는데 그 이유는 다른 두 사슬연장제에 비해 유연성이 커 직물에 대한 밀착성이 좋은 것이 이유라 판단된다. 또한 사슬연장제의 투입비율과 양을 변화시킨 후 분자량에 따른 박리강도 변화를 측정함으로써 최적의 조건을 찾는 시도를 하였다. 이 결과 1,4-butanediol을 사슬연장제로 사용한 경우 고온의 물에 대한 내수성 실험을 진행한 결과 우레탄 코팅된 직물의 경우 박리강도 변화가 거의 없었으며 면직물과 폴리에스터 직물의 경우 담금시간이 길어짐에 따라 점차 박리강도가 감소하여 5시간 후에는 면직물의 경우 50% 우 최적의 분자량이 존재함을 알 수 있었다.

이상 그리고 폴리에스터 직물의 경우 약 30%의 박리강도 감소를 보였다.

References

1. Y. J. Park, H. S. Joo, H. J. Kim, and Y. K. Lee, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **26**, 571-576, (2006).
2. E.G. Koricho, E. Verna, G. Belingardi, B. Martorana and V. Brunella., *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **68**, 169-181, (2016).
3. H.H. Shih and G. R. Hamed, *Journal of Applied Polymer Science*, **63**, 333-342(1997).
4. Y. J. Park and H. J. Kim, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **23**, 383-392(2003).
5. E. O. Calpena, F. A. Ais, A. M. T. Palau and C. O. Barceló, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **70**, 218-224(2016).
6. J C. Tangen and Mahtomedi, *United States Patent, Patent*, **6**, 713,570 (2004).
7. M. B. Helmeke and J. A. Lavieri, *United States Patent, Patent*, **6,844,073** (2005).
8. Y. Li, Reimar, Heucher and J. T. Cain, *United States Patent*, **6,221,978** (2001).
9. Y. Minamida, M. Imanaka and T. Niwa, *United States Patent*, **2**, 612,151 (2009).
10. ASTM Standards, D 3330/D 3330M Test Method for Peel Adhesion of Pressure-Sensitive Tape.
11. P.M.Stefani, S.M.Moschiar, M.I. Aranguren, *Journal of Applied Polymer Science*, **82**, 2544-2552(2001).
12. F. E. Critchfield, R. M. Gerkin and L. E. Hawker, *United States Patent*, **4,312,973**(1982).
13. I. Khan and B.T. Poh, *Materials and Design*, **32**, 2513-2519(2011).
14. L. F.M.da Silva, A. Ochsner and R. D.Adams, *springer*, volume 2.