

라미네이트 강판용 폴리우레탄 접착제의 접착거동

염주선 · 강호종[†]

광에너지소재연구센터, 단국대학교 고분자시스템공학과
(2011년 4월 13일 접수, 2011년 5월 18일 수정, 2011년 6월 9일 채택)

Adhesion Mechanism of Polyurethane Adhesive for Laminated Steel Plate

Joo Sun Youm and Ho-Jong Kang[†]

Center for Photofunctional Energy Materials, Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University,
#126 Jukjeon-dong, Sugi-ku, Yongin-si, Gyeonggi-do 448-701, Korea
(Received April 13, 2011; Revised May 18, 2011; Accepted June 9, 2011)

초록: 금속 박막 접착제로 사용되는 용제형 폴리우레탄 접착제의 라미네이팅 조건에 따른 접착 메커니즘과 이에 따른 접착력 변화를 살펴보았다. 강판에 도포된 접착제의 열처리 온도와 시간에 따라 폴리우레탄 접착제의 blocking agent로 사용된 옥심이 분해되어 이소시아네이트기가 발현되고 이들이 강판과 알루미늄 포일의 하이드록실기와 반응하여 강판 접착이 이루어짐을 알 수 있었다. 접착 강도는 접착 온도 및 시간에 따라 발생된 이소시아네이트 함량과 밀접한 관계가 있음을 확인하였다. 하지만 지나친 접착 온도 및 접착 시간의 증가는 접착제에 함유된 용매의 감소와 접착제 분해를 유발시켜 접착 강도를 감소시킴을 알 수 있었다.

Abstract: Adhesion strength of polyurethane adhesive for laminated metal plate was investigated. Also, the effect of laminating conditions on the adhesion strength was understood by measuring peel strength as a function of adhesion temperature and time. The amount of isocyanate appearing due to the unblocking of oxime in polyurethane adhesive affected the strength of adhesion with hydroxyl on the metal plate or aluminum foil and it was controlled by adhesion temperature and time. However, the excess of temperature and time in laminating process caused the lowering of adhesion strength because of the decrease of solvent content as well as thermal degradation of the adhesive.

Keywords: polyurethane adhesives, isocyanate, oxime, peel strength.

서 론

최근 가전제품은 전자기술의 발달에 의하여 우수한 전자 기능과 함께 이들의 상품성을 위해서는 디자인 및 색상과 같은 미적 외관성이 매우 중요하게 고려되어야 한다. 이를 위하여 가전제품의 외관에 사용되는 EGI(electrolytic galvanized iron) 강판에 폴리우레탄 접착제를 도포한 후 기능성을 갖는 플라스틱 필름 혹은 메탈 포일을 다양한 롤 공정에 의하여 라미네이팅한 기능성 강판들이 널리 사용되어지고 있다.¹ 라미네이팅 공정에서 가장 중요한 인자는 강판과 필름 혹은 포일간의 접착력과 균일한 도포에 의한 표면특성을 들 수 있다. 이러한 특성은 사용하는 접착제의 종류에 따라 그리고 라미네이팅 공정에 사용되는 가공 변수에 따라 달라지며 가공 변수로는 라미네이팅 롤의 압력, 온도 그리고

시간을 들 수 있다.

폴리우레탄 접착제는 사용 용도에 따라 에멀전형,² 핫멜트형³ 그리고 용제형⁴ 등으로 나눌 수 있다. 강판 접착에 사용되는 폴리우레탄 접착제는 일반적으로 용제형 폴리우레탄 접착제가 많이 사용되고 있다. 이러한 용제형 폴리우레탄 접착제는 라미네이트용 필름 혹은 포일의 접착에 적합한 폴리올과 이소시아네이트(NCO)를 반응시켜 폴리우레탄 접착제를 제조하고 저장성을 확보하기 위하여 옥심에 의하여 말단 NCO를 봉쇄한 다음 이를 톨루엔과 같은 유기용제에 녹여 접착제로 사용한다.⁵⁻⁷ 접착 메커니즘은^{8,9} 일반적으로 일액형 폴리우레탄 접착제에서 널리 알려진 바와 같이 접착제의 NCO 말단기와 이미 존재하는 올리고머 혹은 우레탄 폴리머의 우레탄 혹은 우레아 결합에 분자간 반응하여 biuret 혹은 allophanate 반응에 의한 가교 결합과 우레탄 혹은 우레아 결합들의 수소결합에 의하여 강한 접착력이 생긴다고 알려져 있다. EGI 강판의 경우 강판 제조 시 표면 접착력의 증가를 위하여 표면을 인산염으로

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hjkang@dku.edu

처리함에 따라 이 때 생성되는 하이드록실기(OH)와 반응하여 접착력이 증가된다. 이러한 일반적인 접착 메커니즘은 잘 알려져 있으며 이를 이용하여 강판 접착은 실제 산업적으로 널리 사용되고 있으나 라미네이팅 공정 가공변수 즉, 접착 온도 및 접착 시간에 따른 접착력 조절에 관한 연구는 수행되어진 바가 없다.

본 연구에서는 EGI 강판에 알루미늄 포일을 라미네이팅하는 공정에서 사용된 용제형 폴리우레탄 접착제가 라미네이팅 공정 변수인 접착 온도 및 접착 시간에 따라 강판과 포일 상호간의 접착력에 미치는 영향을 확인하여 접착 메커니즘을 살펴보고 최적의 라미네이팅 공정 변수를 도출하고자 하였다.

실 험

본 연구에서 사용한 접착제는 톨루엔을 용제로 사용한 강남화성의 강판접착용 폴리우레탄 접착제(KUB508)를 사용하였다. Peel strength와 Erichsen test의 시편을 제조하기 위하여 $15 \times 70 \times 0.6$ mm와 $70 \times 140 \times 0.6$ mm 크기를 갖는 가전제품용 강판에 사용되는 EGI metal sheet(POSCO KS-SECC)에 폴리우레탄 접착제 0.04 g과 0.4 g을 (주)가베이 엔티 바코티(comate™-3100VH)를 이용하여 도포 후 알루미늄 호일(Kangnam chemical)과 함께 Figure 1(a)에서의 Kolame사의 라미네이팅기(Model kolami-234)를 사용하여 라미네이팅하였다. 이때 접착제가 코팅된 EGI 강판은 신아기공의 hot press를 이용하여 180, 240, 300 °C에서 20~60초 동안 열처리하여 라미네이팅하였다.

라미네이팅된 강판의 접착력을 확인하기 위해 만능인장시험기(LLoyd사 LR 10 K)를 이용하여 ASTM D 903의 방법에 따라 peel strength를 측정하였으며 이와 함께 Figure 1(b)와 같은 Erichsen tester(Sejin-technology SJTM-103 M)를 이용하여 10 cm/min의 속도로 tester의 로드를 5~7 mm까지 전진시키며 강판의 변형정도를 확인하였다.

사용 폴리우레탄 강판 접착제의 고형분 함량 및 온도와

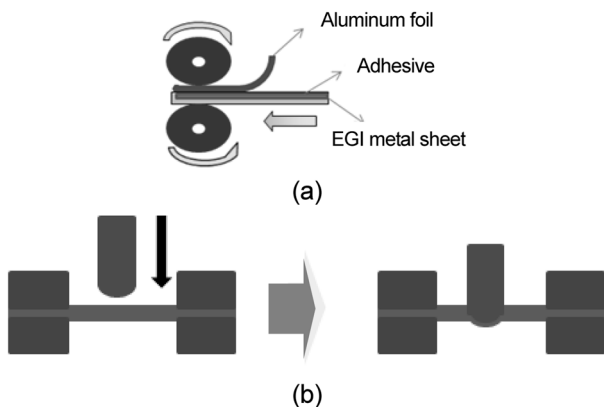


Figure 1. Schematic drawing of (a) laminating machine; (b) Erichsen tester.

시간에 따른 용제의 함량 변화를 측정하기 위하여 중량 열분석기(TGA:Mettler사 TG 50)를 이용하여 25 °C에서 600 °C까지 20 °C/min의 승온속도로 비등온 scanning을 수행하였으며 아울러 접착제의 열처리 온도인 180, 240, 300 °C에서 15분간 등온 scanning하여 접착제 내의 잔유 용제의 양을 측정하였다. 접착제의 접착 메커니즘을 확인하기 위하여 접착제 1 g을 130, 180, 240, 300 °C에서 20~60초 동안 열처리한 후 FTIR(Perkin Elma Spectrum GX)을 이용하여 2250 cm^{-1} 에서 나타나는 이소시아네이트(-NCO-) 작용기의 흡수 피크를 통해 생성된 이소시아네이트기의 정량적 양의 변화를 확인하였다. 또한 온도와 시간에 따른 접착메커니즘을 알아보기 위하여 각 온도 및 시간에 따라 발현된 이소시아네이트의 양을 다음 식 (1)에 의하여 측정하였다.¹⁰

$$\text{Isocyanate value} = \frac{[(B - V) \times F \times 0.042]}{W} \times 100 \quad (1)$$

여기서 B 는 공시험에 소모된 HCl의 부피, V 는 시료를 측정하는데 소모된 HCl의 부피, F 는 HCl factor, W 는 시편의 무게이다.

결과 및 토론

Figure 2에 강남화성의 강판용 폴리우레탄 접착제의 비등온(Figure 2(a)) 및 등온(Figure 2(b)) TGA thermogram을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 60~220 °C 구간에서

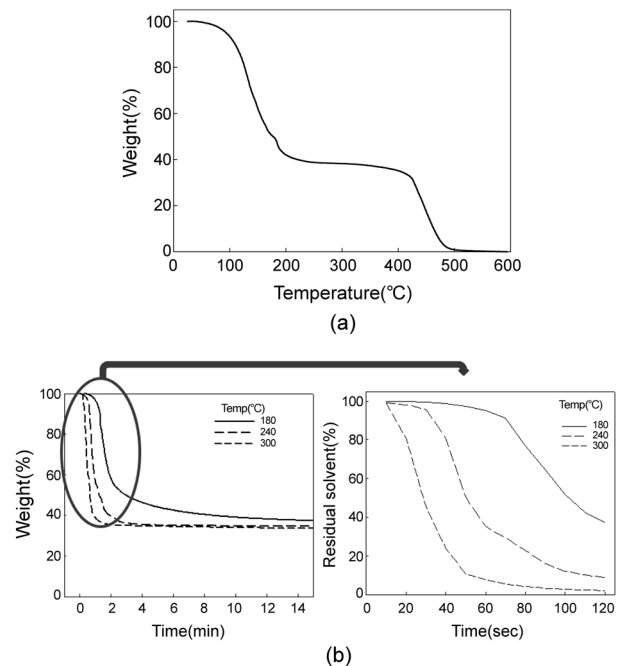


Figure 2. TGA thermograms of polyurethane adhesives: (a) dynamic scanning; (b) isothermal scanning.

사용 용제의 휘발에 의한 중량감소가 있으며 380 °C 이상에서 접착제로 사용된 폴리우레탄의 열분해가 일어남을 알 수 있다. 또한 Figure 2(a)에서 보는 바와 같이 용제가 완전히 제거된 접착제의 고형분 함량이 40 wt% 정도임을 알 수 있다. 이로부터 알루미늄 호일을 강판에 라미네이팅할 경우 열분해를 최소화하기 위해서는 380 °C 이하에서 접착해야 함을 알 수 있다. Figure 2(b)에 180, 240, 300 °C에서 측정한 TGA thermogram을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 열처리 온도가 증가됨에 따라 잔유 용제가 급격히 줄어들음을 알 수 있으며 2분 이내 각 온도에서 잔유하는 용제량은 각각 40, 10, 2 wt%임을 알 수 있다. 이러한 용제 함량의 변화는 접착제의 흐름특성을 좌우하여 접착제의 균일한 도포에 영향을 주어 접착력의 균일성에 영향을 미칠 것으로 예측된다.

Figure 3에 폴리우레탄 접착제의 라미네이팅을 위한 각각의 열처리 온도에서 FTIR spectra를 나타내었다. 특히 2250 cm⁻¹의 이소시아네이트(NCO) 피크의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 상온에서는 전혀 NCO 피크가 나타나지 않는 반면 130 °C 정도에서 NCO 피크가 나타남을 알 수 있다. 이는 이미 잘 알려진 바와 같이 일액형 용제형 폴리우레탄 접착제의 경우 폴리올과 이소시아네이트를 이용하여 폴리우레탄을 합성 후 이를 장기간의 보관을 위하여 옥심에 의하여 반응성이 있는 말단기 NCO를 Figure 4의 scheme과 같이 봉쇄하게 된다. 따라서 봉쇄된

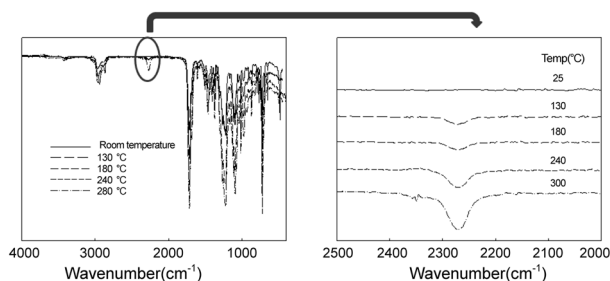


Figure 3. FTIR spectra of polyurethane adhesives as a function of annealing temperature.

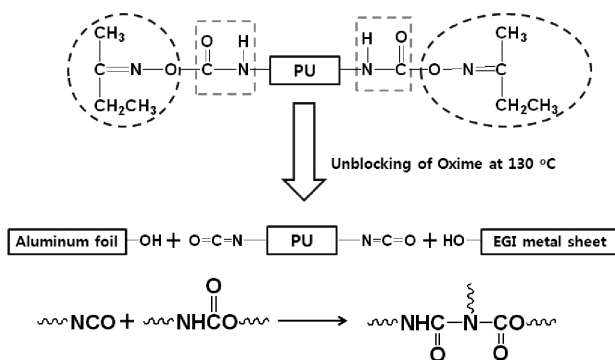


Figure 4. Adhesion mechanism of polyurethane adhesives for Al foil and EGI metal sheets.

NCO는 라미네이팅을 위하여 접착제 온도가 증가됨에 따라 다시 발현되게 된다. 즉, Figure 3에서 보는 바와 같이 온도가 증가됨에 따라 접착제 내에서 열에 의해 분해되는 NCO기의 양이 증가됨을 알 수 있다.

Unlocking된 NCO의 양을 정량적으로 확인하기 위하여 식 (1)과 같이 중화적정 방법에 의하여 NCO의 양을 계산하여 Figure 5에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 130 °C 이하에서는 1분이 지나도 30% 정도의 NCO가 unlocking됨을 알 수 있는 반면 240 °C 이상에서는 40초 이하에서 폴리우레탄 접착제가 가지고 있던 NCO의 90% 이상이 unlocking됨을 확인할 수 있다.

Figure 5(b)에서 보는 바와 같이 각 온도에서 시간에 따른 unlocking된 NCO 함량 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 130 °C 60초 동안 30% 정도의 NCO가 발현됨을 알 수 있으며 180 °C에서는 60초 이내에서 이 값이 80%로 증가됨을 알 수 있다. 240 °C 이상에서는 급격하게 NCO가 발현되며 40초 이내에 93%의 NCO가 unlocking됨을 알 수

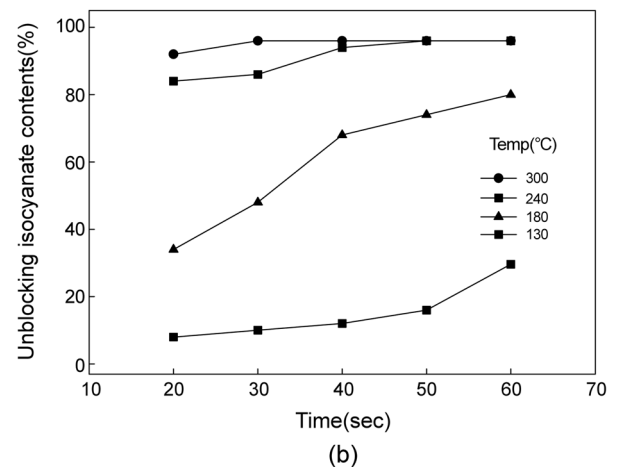
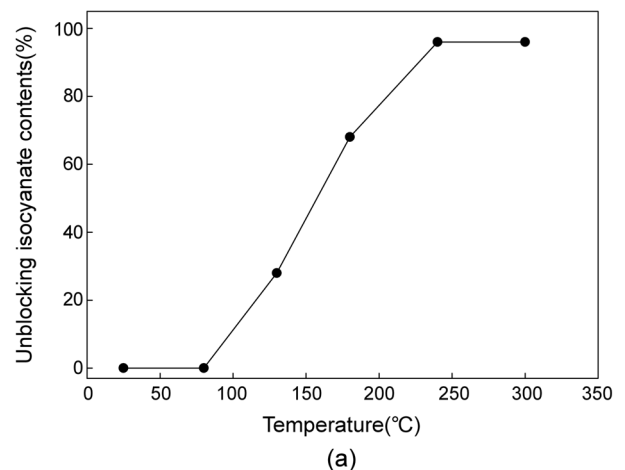


Figure 5. Unlocking isocyanate contents as a function of (a) annealing temperature for 40 sec; (b) annealing time.

있다. 이러한 unblocking NCO의 함량은 Figure 2(b)의 온도 및 시간에 따른 잔유용제의 함량과 함께 강판과 알루미늄 포일의 접착력과 밀접한 관계를 가질 것으로 판단된다.

Figure 6에 각 라미네이팅 열처리 온도에서 시간에 따른 강판과 알루미늄 포일의 접착력을 peel strength로 나타내었다. Figure 5에서 알 수 있듯이 시간에 따라 NCO가 점진적으로 unblocking되는 180 °C의 경우 시간에 따라 접착력이 지속적으로 증가되는 반면 240 °C에서는 40초에서 그리고 300 °C에서 30초에 접착력이 최대가 되며 열처리 시간이 증가됨에 따라 감소함을 알 수 있다. 이는 240 °C 이상에서는 40초 이내에 NCO가 85%이상 발현되어 (Figure 5(b)) 접착력이 최대가 되나 시간이 증가됨에 따라 잔유용제가 급격히 감소되며(Figure 2(b)) 아울러 온도 증가에 따른 폴리우레탄의 열분해도 영향을 미칠 것으로 판단된다. 300 °C에서는 30초 이내에 최대 NCO 값을 가져 240 °C 보다는 더 빠른 시간 이내에 접착력이 최대가 되며 접착력도 상대적으로 높음을 알 수 있다. 이는 용제의 함량과 밀접한 관계가 있을 것으로 판단된다. 일반적으로 강판용 폴리우레탄 접착제의 결합력은 Figure 4에서 보는 바와 같이 unblocking NCO가 알루미늄과 강판의 하이드록실기와 결합 혹은 가교 우레탄의 수소결합에 의하여 나타나게 된다. 따라서 NCO의 함량이 높을수록 즉 상대적으로 NCO 함량이 급격하게 unblocking된 높은 온도에서 접착력이 증가됨을 알 수 있다. 하지만, 이러한 온도의 증가는 라미네이팅 공정에서 압력을 가하여 알루미늄을 강판에 라미네이팅할 때 접착제의 유동성을 조절하는 용제의 양을 급격히 낮추어 접착력 감소를 초래함을 알 수 있다. 따라서 접착력 증가의 요인으로 NCO의 함량과 함께 라미네이팅 공정에서의 접착제의 잔유 용제 또한 접착력에 영향을 미침을 알 수 있다.

접착력과 함께 강판의 접착에서 또 하나의 주요한 요인은 일정한 접착에 의한 라미네이팅된 강판 표면의 접착 균일

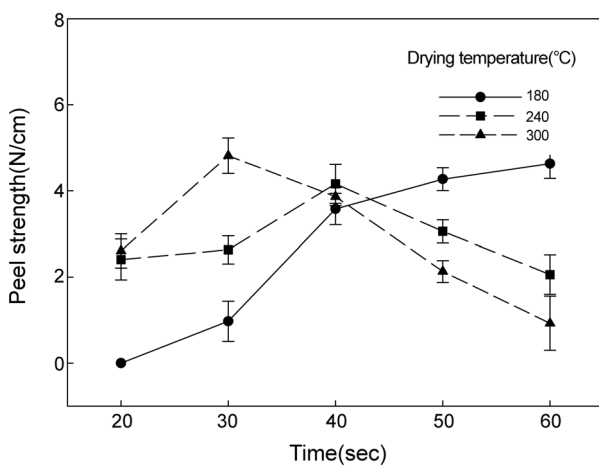


Figure 6. Peel strength of laminated EGI plate with aluminum foil as a function of drying temperature and time.

Penetration depth (mm) Temp./Time (°C) (sec)	5	6	7
180/60			
240/40			
300/30			

Figure 7. Erichsen test results of laminated EGI plate with aluminum foil.

성이다. 이를 확인하기 위하여 각 열처리 온도에서 최대의 접착력을 갖는 시간에서의 시편을 이용하여 Erichsen tester 한 결과를 Figure 7에 나타내었다. 각 조건에서의 접착력 (peel strength)은 오차범위 내에서 4 N/cm로 유사하였으나 그림에서 보는 바와 같이 Erichsen tester 로드의 움직임 길이를 증가시킴에 따라 로드 모양으로 변형된 경계면에서 강판과 알루미늄 포일 사이에서 일어나는 박리는 라미네이팅 조건에 따라 달라짐을 알 수 있다. 240 °C의 경우가 상대적으로 가장 경계면의 박리가 적음을 알 수 있다. 이러한 박리는 알루미늄과 강판의 균일한 접착 즉, 접착제의 균일한 도포에 따른 일정한 접착력과 관계가 있을 것으로 판단된다. Erichsen 로드로 강제적인 힘이 가해지는 경우, 강판과 호일사이의 균일한 접착이 되어 있지 않으면 이 부분부터 박리가 일어날 수 있다. 균일한 접착을 위해서는 강판에 접착제를 도포할 때의 접착제의 흐름성이 매우 중요하며 이러한 접착제의 흐름성은 라미네이팅 시 접착제에 포함되어 있는 용제의 함량에 영향을 받는다. 즉, Figure 2(b)에서 확인된 바와 같이 240 °C, 40초의 잔유용제의 양이 80% 정도로, 180과 300 °C의 잔유용제의 양 각각 95%와 65%에 비하여 라미네이팅 과정에서 강판과 포일 사이에서 일어나는 squeezing 흐름에 적정성을 유지하여 강판과 포일의 균일한 접착이 가능하고 따라서 라미네이트 강판이 일정한 접착력을 가짐을 알 수 있다.

결론

본 연구에서는 라미네이팅 강판의 제조 시 강판용 폴리우레탄 접착제의 라미네이팅 공정에서의 공정변수인 접착 온도 및 접착 시간에 따른 접착력 변화를 살펴보고 이들의 접착 메커니즘과 함께 최적의 라미네이팅 공정조건을 확인하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 강판용 폴리우레탄 접착제는 열처리에 의하여 이소시아네이트가 unblocking되면 이들의 양은 열처리 온도 및 열처리 시간에 따라 조절 가능함을 알 수 있었다.
- 2) 발현된 이소시아네이트는 강판 및 알루미늄 표면에

존재하는 하이드록실기와 반응하여 경화반응과 우레탄 가교에 따른 수소 결합에 의하여 접착력을 가짐을 알 수 있었다.

- 3) Unblock된 이소시아네이트의 양이 최대가 될 때 가장 접착력이 좋으나 접착 온도가 240 °C 이상에서 접착력이 최대가 된 후 접착 시간을 증가시키면 오히려 접착력이 감소함을 알 수 있다. 이는 이소시아네이트의 함량과 함께 잔유 용제의 양이 접착력에 영향을 미침을 알 수 있었다.
- 4) 강판 접착에서의 또 하나의 중요한 변수는 접착력과 함께 접착력의 균일성이며 이는 접착 온도와 시간에 따른 잔유 용제의 함량에 따른 접착제의 흐름 특성과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 2009년도 중소기업기술개발지원사업(과제번호 s1058350)의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. C. Lee, M. C. Park, and I. S. Seo, *Prospect. Ind. Chem.*, **7**, 1 (2004).
2. D. Dietricch and J. N. Rieck, *Adhes. Age*, **21**, 24 (1978).
3. H. V. Volthenberg, *Eur. Adhesives Sealants*, **1**, 281 (1984).
4. C. M. Park, S. O. Choi, and N. H. Jeong, *Korean Oil Chemists*, **27**, 461 (2010).
5. G. Oertel, *Polyurethane Handbook*, Carl Hanser Verlag, Munich, 1985.
6. S. J. Choi, I. W. Cho, and J. H. Lee, *Appl. Chem.*, **5**, 21 (2001).
7. J. S. Yoo and J. H. Cheon, *Polymer Science and Technology*, **10**, 578 (1999).
8. H. J. Kim, *Rubber Technology*, **4**, 77 (2003).
9. M. W. Ranney, *Epoxy and Urethane Adhesives*, Noyes Data Corp., New Jersey, p.55 (1971).
10. H. S. Choi and S. T. Noh, *Appl. Chem.*, **2**, 559 (1998).