

Resin Bonding 부직포의 제조기술 동향(2)

5. 접착제와 첨가제

섬유의 종류, Web형성 방식과 함께 부직포 성능을 결정짓는 것은 web의 결합방법이다. 본 항에서는 web의 결합방법으로서 접착제에 의한 방법과 그 첨가제에 대해서 설명한다.

5-1. 접착제(Binder)의 종류

접착제를 형태별로 분류하면 다음과 같이 된다.

① 수용액 · · · · · 전분, casein, PVA, CMC등의 수용성 polymer의 수용액이지만 주로 내수성을 필요로 하지 않는 한도내의 용도에 한정된다.

② Emulsion액(유화액) · · · · · polymer 미립자의 수중 분산체로, 부직포에 사용되는 접착제의 대부분이 이 Emulsion형이다. polymer의 종류에 의하여 분류되어 <표 2>에 있듯이 합성수지계를 보통 Emulsion이라고 호칭하고, 합성 gum계는 latex라고 부르고 있다. 부직포용 Binder로서 다용(多用)되는 것은 주로 Acrylic resin의 Emulsion이고 이외에 N.B.R.(Nitril butadiene rubber), S.B.R.(Stylen butadiene rubber)의 Synthetic rubber계의 latex 및 초산 vinyl계, ethylene초산vinyl계(EVA), 염화vinyl계(PVC)등의 Emulsion이 용도에 의해 선택 사용된다.

③ 열 용착 섬유 Binder

이들의 hot melt형 단체, 혹은 복합형심초형(芯鞘型), 편심형(偏心型), side by side)의 점착섬유에 대해서는 Bicomponent thermo-bonding 부직포의 원료 및 Hot melt bonding의 설명 중에서 상세하게 설명을 끝냈지만 Resin bonding 방식의 spray bonding 방식 중에서도 부피가 큰 Type의 fiberfil 제조방식의 경우 기포(□□) web에 열 용착섬유를 15-25% 혼면하고 Resin spray bonding과

thermo-bonding의 상승, 접착효과에 의해 Bulky하고 soft하여 비교적 형태 안정도가 높은 제품을 제조하여 ski-jacket 등의 방한의류의 단열 재료로서 다용되고 있다. 이들에 활용되는 열융착 섬유의 종류, 성질은 <표 3>과 같다.

<표 2> Emulsion의 종류

Polyer		일반명칭
합 성 수 지 계	Polyacrylic acid ester	Acrylic Emulsion
	Acrylicstylen Copolymer	Acrylic styrene Emulsion
	Polyvinyl acetate	Vinyl acetate Emulsion(PVAc)
	Vinyl acetate veoba Copolymer	Vinyl acetate veoba Emulsion
	Vinyl acetate ethylene Copolymer	Ethylene vinyl acetate Emulsion
	Vinyl ethylene chloride Copolymer	EVA vinyl chloride Emulsion
	Vinyl acrylic Copolymer	Vinyl acetate acrylic Emulsion
	Polyethylene	Polyethylene Emulsion(PE)
	Polyvinyl chloride	Polyvinyl chloride(PVC)
	Ethylene vinyl chloride Copoymer	Ethylene vinyl chloride-Latex
	Polyvinyliden chloride	Polyvinyliden chloride Latex(PVdC)
	Polystyrene	Polystyrene Emulsion(PS)
	Polyurethan	Polyurethane Emulsion
	Polyester	PET Emulsion
	Epoxy	Epoxy Emulsion
고	Natureal Gum	Natural Gum Latex(NR)
무	Polybutadiene	Polybutadiene Latex
계	Butadiene styrene Copolymer	SBR Latex

	Butadiene acrylonitril Copolymer	NBR Latex
	Butadiene methyl metaacrylate Copolymer	MBR Latex
	Butadiene styrene vinyl pyridine Copolymer	VP Latex
	Polychloroprene	Chloroprene Latex(CR)
	Polyisoprene	IR Latex

<표 3> 열 용착섬유의 종류와 성질

Type of bonding fibre	Structure	Examples	Cross-section	Cost level	Suitability for Bonding :		Comments on end-Product
					Heat +air	Heat +air	
Adhesive fibre	Homopolymer	Polyester amorph	○	Low	—	+	Very stiff, relatively low strength, high proportion of bonding fibre
Bicomponent fibre	Coated-core	Polyamide 6/66	⊙	High	+	++	Soft, high-bulk
	Side-by-side	Polypropylene/polyethylene	●	High	+	++	Good strength, good resistance, high proportion of bonding fibre
Melt adhesive fibre	Homopolymer	Polypropylene/polyethylene	○	Low	+ -	++	Stiff to medium-soft, moderate strength, low resistance, medium proportion of bonding fibre

	Copolymer	Copolyamide	○	High	+	+	Soft, high-bulk, high strength values
		Copolyester	○	Medium	-	++	Good resistance low proportioning of bonding fibre

5-2. Emulsion 접착제의 성질

Emulsion접착제는 수계(水系)이므로 유기용제의 배수중으로의 방출이나 화재의 위험성 등의 안전위생상의 문제가 적고, 또 분산체이기 때문에 고분자량이어도 고농도에서 저점도의 것이 얻어지는 이점이 있다. Emulsion의 성질은 polymer의 종류에 따라 다르고, 또 같은 종류의 polymer라도 사용하고 있는 유화제의 종류, 양 등의 영향에서 다른 성질을 나타내는 것도 많다. 게다가 근년은 종합기술, 개선기술이 진보하여 왔기 때문에 성질도 다양화하고 있다. 따라서 polymer의 종류에서 그 성질을 비교함에 다소의 무리는 있지만 부직포의 Binder로서의 평균적인 성질을 비교하면 대략 <표 4>와 같다. 다음으로 부직포용 resin접착제로서의 Emulsion의 중요한 기본특성에 대하여 설명한다.

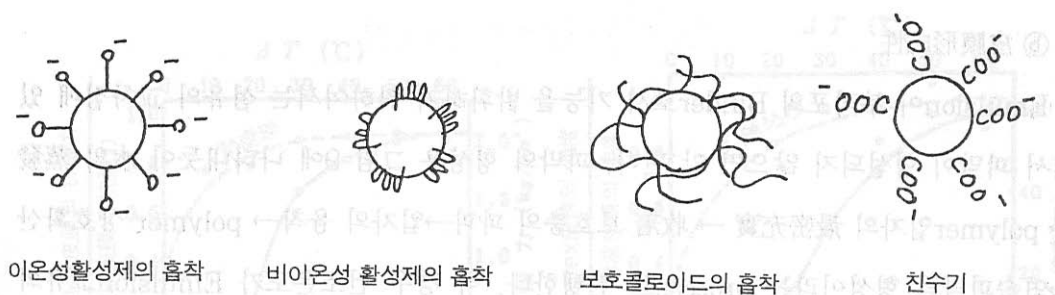
<표 4> Binder의 일반적인 성질

<u>BINDER</u>	<u>Hand</u>	<u>Color</u> <u>-fast -</u> <u>ness</u>	<u>Wash-</u> <u>abil-</u> <u>ity</u>	<u>Dry-</u> <u>clean</u> <u>-ing</u>	<u>Stren</u> <u>-gth</u>	<u>Rela-</u> <u>tive</u> <u>Price</u>	<u>Application</u>
Acrylates& copolymers	soft	good	good	good	good	high	Disposable diaper, interlinings, uphoistery, sanitary products, apparel
Vlnyl Acetate &	soft	good	fair	fair	fair	low	Filters, sanitary products, disposable diapers

copolymers							
Butadiene styrene	soft	good	fair	poor	fair	low	Disposable diaper, abraslve fabrics, medical/surgical, interlinings, belt inserts
Polyvlnyl chloride	stiff	good	fair	poor	good	medi um	Automotive, heat sealable battings, synthetic leather
Butndiene (nitrile) acrylonitril e(carboxyla ted)	firm	poor	good	good	good	high	Interlinings, shoe innersoies, luggage, belt inserts
Polyvlnyl alcohol							
Vinyl acetate-ethylene	soft	good	fair		good	medi um	Wipes, coverstock

㉠ 안정성

Emulsion의 polymer입자는 그 표면에 계면활성제나 보호 colloid를 흡착하든가 polymer자신이 친수기를 배향시킴에 의하여 <그림 8>에 model적으로 나타내듯이 보호층을 형성하여 수중에 안정하게 수산(□□)하고 있다.



<그림 8> 입자보호층의 모델

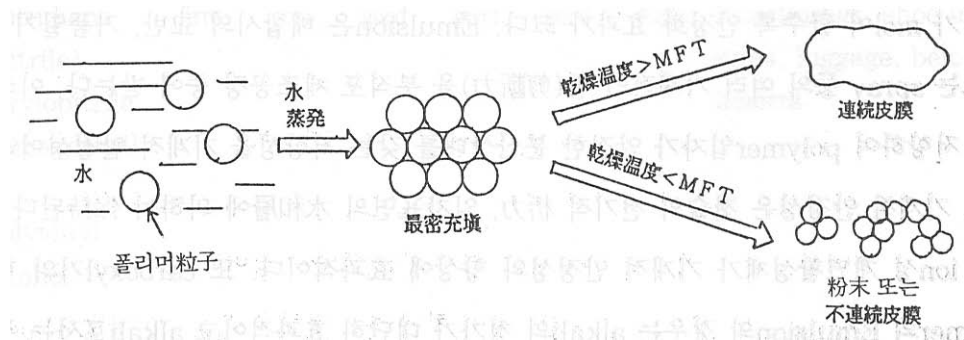
부직포의 Binder 접착제로서 Emulsion을 사용하는 경우, 여러 가지의 첨가

제를 배합하는 것이 많지만, 배합액의 안정성을 보지하기 위해서는 보호층을 파괴하지 않도록 액조성을 고려할 필요가 있다. 예컨대 anion성 계면활성제나 anion성의 친수기를 보호층으로 하고 있는 polymer 입자는 전하에 의한 전기적 석력(析力)이 입자의 충돌을 막는데 크게 공헌하고 있기 때문에, 전해질이나 cation성 polymer가 첨가되면 입자의 융합, 응집이 일어나기 쉽고, 원자기가 큰 ion일수록 응집하기 쉽다. Nonion성 계면활성제를 보호층으로 하고 있는 경우는 ion으로 해리 하지 않기 때문에 전해질에 대한 저항성(화학적 안정성)이 높다. 이 때문에 anion성 Emulsion에 nonion성 계면활성제를 첨가하여 화학적 안정성을 높이는 것이 가능하고 그 첨가량이 많을수록 또 ethylene oxide의 첨가 mol이 클수록 안정화 효과가 크다. Emulsion은 배합시의 교반, 거품일기, 침지 또는 spray등의 여러 기계적인 힘(전단력(剪斷力))을 부직포 제조과정 중에 받는다. 이러한 힘에 저항하여 polymer입자가 안정한 분산상태를 갖는 저항성을 기계적 안정성이라고 한다. 기계적 안정성은 전술의 전기적 석력(析力), 입자표면의 수화층(水和層)에 의하여 유지(保持)된다. 따라서 ion성 계면활성제가 기계적 안정성의 향상에 효과적이다. 또 carboxyl기의 함유 polymer의 Emulsion의 경우는 alkali의 첨가가 대단히 효과적이고 alkali로서는 부직포의 성능에의 영향이 적은 것으로부터 ammonium이 자주 사용된다.

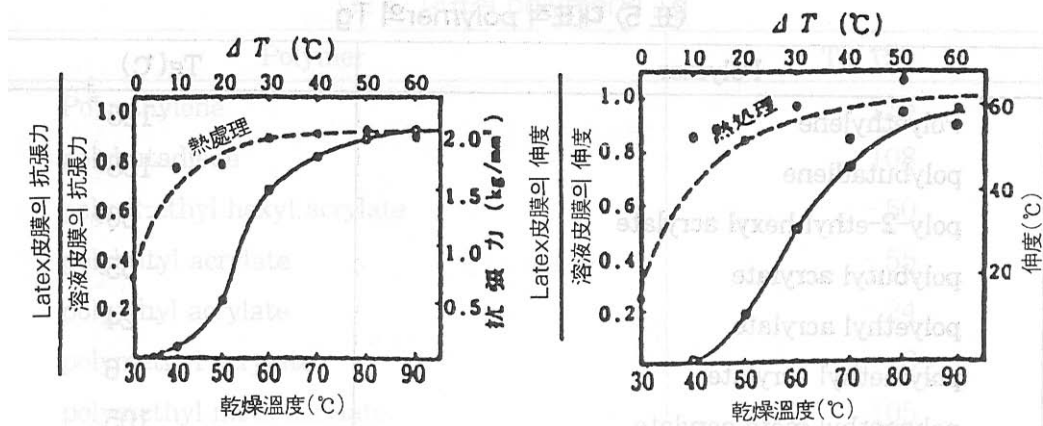
⑥ 피막형성성(皮膜形成性)

Emulsion이 부직포의 Binder로서 기능을 발휘하기 위하여서는 섬유와 교차점에 있어서 피막이 형성되지 않으면 안 된다. 피막의 <그림 9>에 나타내듯이 수(水)의 증발 → polymer입자의 최밀충실(最密充實) → 수축(收着) 보호층의 파괴 → 입자의 융착 → polymer 상호확산 → 연속피막의 형성이라는 process로 진행한다. 이 경우 건조온도가 Emulsion고유의 최저조막온도(最低造

膜溫度) MFT(minimum film forming temperature) 이상이라면 연속피막의 형성이 가능하지만, MFT이하의 경우는 입자의 융착 이하의 process가 진행하지 않기 때문에 연속피막의 형성이 불가능하고 분말이 되는데 지나지 않는다. 접착제 binder로서의 기능은 전혀 기대할 수 없다. 실제로는 MFT보다 비싸도 MFT에 가까운 건조온도에서는 입자의 융착이 충분하지 않기 때문에 polymer가 본래 갖고 있는 강도나 접착력이 발현(發現)되지 않는다. <그림 10>에 나타내었듯이 건조온도가 MFT보다 높게 될수록 피막의 강도나 신도가 크게 된다. 또 건조 후의 피막을 polymer의 연화점 이상의 온도에서 열처리함에 의하여 강도나 신도가 증가한다. 이와 같이 Emulsion의 건조는 MFT보다 상당히 높은 온도가 필요하다.



<그림 9> 피막형성의 process



<그림 10> BMA Emulsion(MFT=30°C)

© 피막의 경도

Binder의 피막의 경도는 부직포의 태에 크게 영향을 미친다. 피막의 경도는 polymer의 Tg(glass 전이온도 : glass transition temperature)로 비교할 수가 있다.

Tg는 polymer 분자 쉐의 운동이 정지하고, glass상으로 동결하는 온도이고 polymer의 고유한 값이다. <표 5>에 대표적인 polymer의 Tg를 나타냈다. 일반적으로 Tg가 높아짐과 함께 polymer의 피막은 단단하여지고 강도도 크게 된다. 부직포의 Binder로서 사용되는 polymer는 2종 이상의 monomer를 공중합한 공중합체(copolymer)인 것이 많다. 이들의 Tg와 MFT는 <표 6>과 같이 된다. 일반적으로 극성이 높은 polymer의 MFT는 Tg보다 낮게 되고 부직포용으로 사용되는 polymer의 Tg는 40~30℃ 이고, Tg가 낮은 polymer는 대단히 유연한 태를 필요로 하는 용도에 사용된다. Tg가 높은 polymer는 토목자재나 roofing과 같은 경도, 강도를 필요로 하는 용도에 사용된다. <표 7>에 polymer의 Tg와 강도의 관계를 나타낸다.

<표 5> 대표적 polymer의 Tg

Polymer	Tg(℃)
Polyethylene	-125
polybutadiene	-108
poly-2-ethyl hexyl acrylate	-50
polybutyl acrylate	-55
polybutyl acrylate	-24
polymethyl acrylate	6
polymethyl meta acrylate	105

poly초상vinyl	28
poly염화vinyl	81
poly연화vinylidene	-19
polystyrene	100
polyacrylonitrile	105
polyacrylicacid	87

<표 6> Polymer Latex의 MFT와 Tg

	MFT(℃)	Tg(℃)	Gr/γH ₂ O/a
75/25	58	48	8.58
55/45 Styrene-n-Butyl acrylate	23	17	25.0
50/50 Copolymer	21	10	—
50/50 Methyl methacrylate —	27	30	260
45/55 Ethyl acrylate Copolymer	18	25	—
n-Butyl methacrylate Polymer	30	22	8.5
Vinyl acetate Polymer	13	29	—
Methyl acrylate Polymer	<0	3	—
50/50 Methyl methacrylate —	45	—	—
25/75 Methyl acrylate Copolymer	13	—	—

<표 7> Polymer의 Tg와 강도의 관계

Polymer	Tg	Polymer의 강도(kg/cm ²)	부직포의 강력(kg)
Acryl	-15℃	31.6	3.2
Acryl	-8	42.2	3.8

Acryl	0	105.5	4.1
Acryl	2	112.5	4.4
Acryl styrene	20	218.0	5.7

<표 8> 대표적인 관능기의 monomer

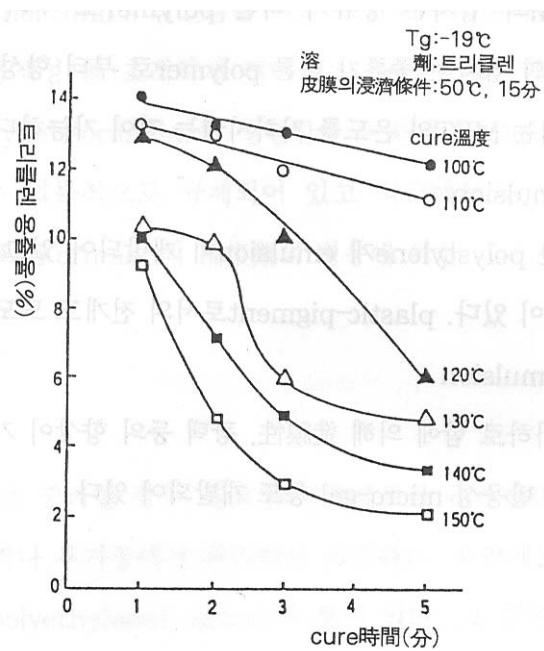
관 능 기	모 노 머(예)
-COOH	(meta) Acrylicacid, 이타콘산
-OH	2-hydroxyethyl(meta)acrylate
-CONH ₂	(meta)acrylamide
-CONHCH ₂ OH	N-methyl(meta)acrylamide
$\begin{array}{c} \text{-CH-CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	Glycidyl(meta)acrylate Acryglycidylether

㉔ 가교성

접착제 Resin의 polymer분자간에 가교구조를 형성시킴에 의하여 피막의 강도, 내구성이 향상하기 때문에 부직포의 물성도 향상시키는 것이 가능하게 된다. 가교(cross linking)는 polymer분자중의 관능기끼리가 반응하여 형성되는 경우(자기가교형)와 가교제와의 반응을 삽입시켜 형성되는 경우(가교형)가 있다. Polymer분자 중으로의 관능기의 도입은 <표 8>에 나타내듯이 관능기를 갖는 monomer를 공중합함에 의하여 행하여진다.

부직포용 binder접착제의 Emulsion에 관능기로서 자주 사용되는 것은 N-methylol기와 carboxyl기이다. N-methylol기는 가 반응성이 뛰어나고 자기가교형 Acrylic emulsion에 다용된다. carboxyl기는 그 자체의 가교반응성 외에 다른 관능기의 반응촉매로서 작용하는 외에, emulsion의 기계적 안정성, 동결 안정

성의 향상, 혹은 섬유에 대한 접착성의 향상에 효과를 발휘한다. 대부분의 접착제 binder의 가교반응은 부직포의 열처리 때에 진행하기 때문에 열처리 온도와 열처리시간의 영향을 강하게 받게 된다. 일례로서 N-methylol기를 갖는 자기가교형 Acrylic emulsion의 피막의 내용제성에 미치는 열처리조건의 영향을 <그림 11>에 나타냈다.



<그림 11> Acryl emulsion의 내용제성에 미치는 cure조건의 영향