

Polyethylene Glycol의 분자량 및 NCO index의 변화에 따른 Hydrophilic Reactive Hotmelt Polyurethane의 물성 변화

Effect of Polyethylene Glycol Molecular Weight and NCO Index on Properties of the Hydrophilic Reactive Hotmelt Polyurethane Adhesives

*Corresponding author

Young Chul Han
(matthew.han@v-ix.com)

한영철*, 김덕한, 오경석, 신현정¹, 양정한, 정한모¹

(주)빅스 기술연구소, ¹울산대학교 화학과 에너지 하베스트-스토리지 연구센터

**Young Chul Han*, Dack Han Kim, Kyung Seok Oh, Hyeon Jeong Shin¹,
Jeong Han Yang and Han Mo Jeong¹**

Polyurethane Research Center, VIX Co., Ltd, Daegu, Korea

¹Department of Chemistry, Energy Harvest-Storage Research Center, University of Ulsan, Ulsan, Korea

Received_March 05, 2018

Revised_March 28, 2018

Accepted_May 24, 2018

Textile Coloration and Finishing

TCF 30-2/2018-6/90-97

©2018 The Korean Society of
Dyers and Finishers

Abstract Hydrophilic reactive hot-melt polyurethane adhesive(HRHA) using a hydrophilic polyol having different molecular weight and NCO index was synthesized. This HRHA was synthesized using Polyethylene glycol(PEG) as a hydrophilic polyol, Polypropylene glycol(PPG) and Polycaprolactone diol(PCL) as hydrophobic polyols, and Methylenediphenyl diisocyanate(MDI) as an isocyanate. The changes in IR spectrum, viscosity and thermal properties of HRHA with different PEG molecular weights and NCO index were investigated, and the tensile strength and elongation of the HRHA casting film and the peel strength, moisture permeability and water pressure of the HRHA coated fabric were confirmed. In this experiment, as the molecular weight of PEG and NCO index increased, the adhesive strength, tensile strength, elongation and moisture permeability was increased but viscosity and Tg was decreased.

Keywords reactive hotmelt polyurethane adhesive, hydrophilic polyurethane adhesive, hydrophilic polyol, different PEG molecular weight, NCO index, water vapor permeability

1. 서 론

최근 환경규제에 따라 폴리우레탄 시장이 점차 용제 사용을 지양하는 방향으로 바뀌고 있다. 환경규제와 작업 공정상의 작업자의 안전 등의 문제로 인해 유기용제를 사용하지 않는 폴리우레탄에 대한 관심이 집중되고 있다. 이에 따라 VOC's free의 폴리우레탄 수요의 증가에 발맞추어 용제를 사용하지 않는 친환경 접착제인 핫멜트 폴리우레탄 접착제(hot-melt polyurethane adhesive)의 개발이 세계 각국에서 진행 중이다¹⁻³⁾.

종래의 핫멜트 접착제는 전형적으로 주로 열에 의하

여 용융되어 있는 단시간에 결합할 수 있는 열가소성 수지에 기반을 두고 있으나 이와 같은 접착층은 열 및 유기용제에 대한 가용성, 낮은 접착강도 등의 단점이 있기 때문에 적용이 제한되고 있다. 이러한 단점을 극복하기 위해 화학적 결합과 물리적 결합력 이용한 습기 경화형 reactive hot-melt polyurethane adhesive (RHA)의 개발이 진행되고 있다.

RHA는 말단 -NCO기를 함유하므로 물리적으로 경화된 후 접착제 층의 -NCO기가 공기 중의 습기 또는 결합표면의 활성수소 화합물과 반응하여 물리적 경화 시스템 내에서 화학적으로 가교됨으로서 접착력, 내수

및 내용제성 등을 부여한다⁴⁻⁶⁾.

TPU와 핫멜트 접착제를 이용한 원단의 lamination 코팅에서는 투습·방수 기능성의 발현을 위해 dot roll 을 사용하고 있다⁹⁾. 기존의 공정에서는 dot 상으로 고착화된 접착제 사이로 이동되는 습기를 통해 투습성을 발현하고 있으나, 일반적인 핫멜트 접착제의 경우 접착제 자체에는 투습성이 없기에 투습성 부여의 한계가 있다.

투습성은 RHA 접착제에 PEG와 같은 친수성 폴리올을 적용하여 개선이 가능하며 투습도는 PEG의 분자량 및 비율에 의존하는 것으로 알려져 있다^{10,11)}.

본 연구에서는 PEG를 적용하여 투습 기능성과 접착력을 가진 Hydrophilic reactive hot-melt polyurethane adhesive(HRHA)를 합성하였으며, 친수성 폴리올의 분자량 및 NCO index(NCO/OH의 당량비)의 변화에 따른 수지의 IR peak와 점도, Tg 거동, casting film의 제조를 통한 인장강도와 신도, 그리고 PET 원단 및 TPU 필름과의 lamination 코팅 실험을 통해 박리강도, 투습성, 내수압의 변화를 확인 하였다.

2. 실험

2.1 재료

실험에 사용한 폴리올은 PPG(PPG1000, 분자량 1,000, KPX Green Chemical Co., Ltd, Korea)와 PCL(CAPA2302, 분자량 3,000, Perstorp)을 기본으로 하여 분자량이 600, 1,000, 2,000, 3,000인 PEG(KONION PEG-600, KONION PEG-1000, KONION PEG-2000, KONION PEG-3000, KPX Green Chemical Co., Ltd, Korea)를 80℃, 0.1mmHg에서 기포발생이 없을 때 까지 충분히 감압, 건조한 후 사용하였다. 이소시아네이트는 MDI(Lupranate M, BASF, Korea)를 사용하였으며, 산화방지제인 Triphenyl phosphite(TPP, Chemtura, Korea), 반응지연제인 Phosphoric acid(Junsei, Japan) 기포제거와 흐름성 조절을 위한 BYK A535(BYK), 촉매인 2,2'-dimorpholinodiethylether(DMDEE, Evonik Korea Ltd, Korea)는 정제한 후 사용하였다.

2.2 친수성 반응성 핫멜트 폴리우레탄의 중합반응

본 실험에서는 폴리올과 이소시아네이트를 반응시켜 -NCO 말단 prepolymer를 합성하였다.

Prepolymer의 합성시 사용한 폴리올 및 이소시아네이트의 비율에 따라 여러 가지 물리적 특성이 크게 변화하는 데 특히, 반응에 사용된 친수성 및 소수성 폴리올은 폴리우레탄 접착제의 soft segment를 구성하며 투습성과 탄성변형에 큰 영향을 미치며, 접착강도 및 유연성 등의 물리적 성질을 좌우하는 중요 요소이다. 이때 친수성 폴리올의 분자량은 투습도에 직접적으로 영향을 미치는 요소로써 일반적으로 동일한 몰비에서 분자량이 증가하면 전체 체적에서의 친수성기의 질량비가 증가됨에 따라 투습성이 증가하는 특성을 가진다. 또한 이소시아네이트의 비율은 hard segment를 구성하는 요소로써 prepolymer type 우레탄 접착제의 분자량을 조절하며 기계적 강도와 점도, 경화속도에 영향을 주는 중요한 요소이다.

본 연구에서 RHA를 합성할 시 고려해야 할 여러 변수가 있으나, 친수성 폴리올/소수성 폴리올의 몰비율은 폴리올 반응비를 결정하는 기본적인 요소이며, free NCO%는 상업적으로 사용되는 RHA의 경화 속도와 기계적 물성에 영향을 줄 수 있는 요소로서 그 값을 고정하여 합성 할 필요가 있다. 이를 위해 친수성 폴리올/소수성 폴리올의 몰비와 free NCO%를 고정하여 우레탄 수지를 합성 할 경우 NCO%를 유지하기 위하여 증가한 MDI의 비율에 따라 NCO index가 변화하며 친수성 폴리올의 분자량이 증가함에 따라 소수성 폴리올 대비 PEG의 질량비도 변화하게 된다.

본 연구에서는 친수성 폴리올/소수성 폴리올의 몰비율(1/1)과 NCO%(2.3%)를 고정하고 분자량이 서로 다른 PEG를 적용하여 RHA를 합성하였으며, 이에 따라 변화되는 PEG의 분자량과 NCO index의 비율에 따른 RHA의 물성 변화를 확인 하였다. 실험에 사용된 주요 원재료에 대한 질량비 및 이에 따른 NCO index는 Table 1과 같다.

본 실험에서의 반응성 핫멜트 접착제는 먼저 액상(또는 wax상)의 폴리올을 투입하여 그대로 또는 서서히 가열하여 용융/혼합시킨 후 60℃의 온도에서 고상의 MDI를 가하여 교반하면서 승온시킨 후 80~90℃ 일정 온도에 이르면 반응을 계속 유지시킨다.

초기 MDI의 투입시 반응열에 의하여 급격한 온도 상승하기 때문에 발열 반응이 진행되고 일정한 온도에도 달하였을 때 서서히 승온시켜 온도를 유지 한다. 반응물은 반응이 진행함에 따라 점도 및 NCO%의 변화를

Table 1. Polymerization condition of reactive hotmelt polyurethane adhesive with different molecular weight of PEG

	HRHA1	HRHA2	HRHA3	HRHA4
PEG600	10.00	-	-	-
PEG1000	-	16.67	-	-
PEG2000	-	-	33.33	-
PEG3000	-	-	-	50.00
PCL3000	20.00	20.00	20.00	20.00
PPG1000	10.00	10.00	10.00	10.00
MDI	14.17	15.00	17.08	19.17
NCO index	1.7	1.8	2.0	2.3

확인하며 반응을 종결 하였다.

2.3 특성평가

합성한 무용제형 폴리우레탄 수지의 특성은 아래의 방법으로 측정하였다.

2.3.1 점도 평가

합성한 무용제형 폴리우레탄 중합물의 점도를 Brookfield 점도계에 의하여 측정하였다. Brookfield 점도계는 측정하려는 유체에 spindle을 담고 일정한 속도로 회전시킬 때 발생하는 torque값을 측정하는 형태로서, shear rate는 Brookfield 점도계의 회전속도, spindle의 종류에 따라 결정되는 값이다. shear stress는 유체의 내부저항, 즉 Brookfield 점도계의 torque값에 따라서 달라진다. 본 실험에서는 Brookfield 점도계 DVII type을 사용하였다.

2.3.2 NCO%측정

NCO%는 시료 약 1g을 뚜껑달린 200ml 플라스크에 정확히 취하여 o-dichlorobenzene 10ml를 가하여 잘 저어서 여기에 n-di-butyl amine의 o-dichlorobenzene 용액(1) 10ml를 피펫으로 적하하면서 플라스크에 뚜껑을 하고 가만히 흔들면 반응에 의해 발열하고 10분간 냉각시킨 후 메틸알코올 80ml를 가해서 흔들어주면서 브롬페놀블루 지시약을 약간 가하고 1N염산으로 적정하였으며, 청색에서 황색으로 변할 때를 종말점으로 하여 아래 식(1)을 이용하여 측정하였다.

$$NCO(\%) = [4.202 \times (B-A) \times f / S] \times 100 \dots (1)$$

where,

A : Amount of 1 N hydrochloric acid used for sample titration

B : Amount of 1 N hydrochloric acid used in the blank test(ml)

f : Titer of 1 N hydrochloric acid

S : Amount of sample(g)

2.3.3 DSC 측정을 통한 열적 특성 평가

우레탄 수지의 열적 특성은 시차 주사 열량계(DSC: TA Instruments Q20)를 사용하여 10℃/min의 가열 속도로 수행되었다. 약 5mg의 샘플을 유리 전이 온도(Tg)와 용융 온도(Tm)를 측정하기 위해 DSC내에서 -70℃에서 200℃로 승온하면서 물성을 확인하였다.

2.3.4 인장강도 및 신도 측정

인장강도 및 신도는 중합물을 이형지 위에 부어 applicator를 사용하여 60μm 균일한 두께의 필름을 제작한 뒤 캐스트 필름을 길이 40mm, 폭 10mm, 두께 60μm의 마이크로 인장 시험편으로 절단하고 인장 시험기(OTU-2, Oriental TMC Co, Korea)를 이용하여 실온(23℃)과 습도 50%에서 시험편을 100mm/min의 속도로 늘린 후 파단시의 인장강도와 신도를 측정하였다.

2.3.5 RHA의 코팅

접착 및 코팅 특성의 평가를 위해 수지를 oven에서 100℃로 용융한 뒤 Schaetti 9595 coating기에 #152 Dot roll을 사용하여 발수 처리된 PET 원단(경사/위사 50D 조직 3/3 twill, 중량 82g/m²)과 TPU

membrane(20 μm , 24g/m²)에 3m/min속도로 10~15g, 10 μm 의 중량 및 두께로 코팅한 뒤 PEG가 적용되지 않은 수지 및 PEG의 분자량 변화에 따른 박리강도, 투습도, 내수압의 변화를 확인하였다.

2.3.6 박리강도 평가

박리강도는 KS K 0533:2008 절차에 따라 상기 언급된 코팅 공정을 통하여 준비된 코팅샘플(HRHA 두께 10 μm)의 TPU membrane 표면에 에이스 5100 접착제(Dongsung Chemical Co., Ltd, Korea)를 도포하고 건조/숙성 한 샘플을 준비한 뒤 인장 시험기를 이용하여 180° 당겨 접착제 층이 벗겨질 때의 강도를 측정하였다.

2.3.7 투습도 평가

코팅 된 텍스타일의 투습도(Water Vapor Permeability)는 ASTM E96-95의 BW(inverted water법, 32 $^{\circ}\text{C}$, 50%RH) 절차에 따라 역수 법으로 단위 시간당 코팅 된 직물의 단위 면적(gm⁻²h⁻¹)을 통해 용기로부터 손실 된 물의 양을 측정하였다.

2.3.8 내수압 평가

내수압은 코팅된 원단을 ISO 811 절차에 따라 내수 압측정기(Tex-test Instruments, FX3000 Hydro-Tester, TEXTTEST, Swiss)의 측정지지대에 고정된 뒤 60mmbar의 속도로 승압하면서 코팅된 원단의 TPU필름 표면에 생성되는 물방울 또는 접착면이 파단되는 시점을 확인하여 내수압을 평가 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 IR 특성 비교

PEG가 적용된 NCO말단 prepolymer의 free NCO%를 2.3으로, 친수성 폴리올/소수성 폴리올의 물비를 1:1로 고정하고 PEG의 분자량 및 NCO index를 조정하여 중합된 친수성 반응성 핫멜트 접착제(HRHA)의 FT-IR 분석결과를 Figure 1에 나타내었다.

Figure 1에서 보이는 것처럼 3340~3350cm⁻¹에서 우레탄기가 가지는 N-H 결합의 신축진동 흡수 피크와 2265cm⁻¹에서 이소시아네이트에 의한 -NCO 흡수 피크가 공통적으로 확인되며, 2860~2940cm⁻¹ 사이의

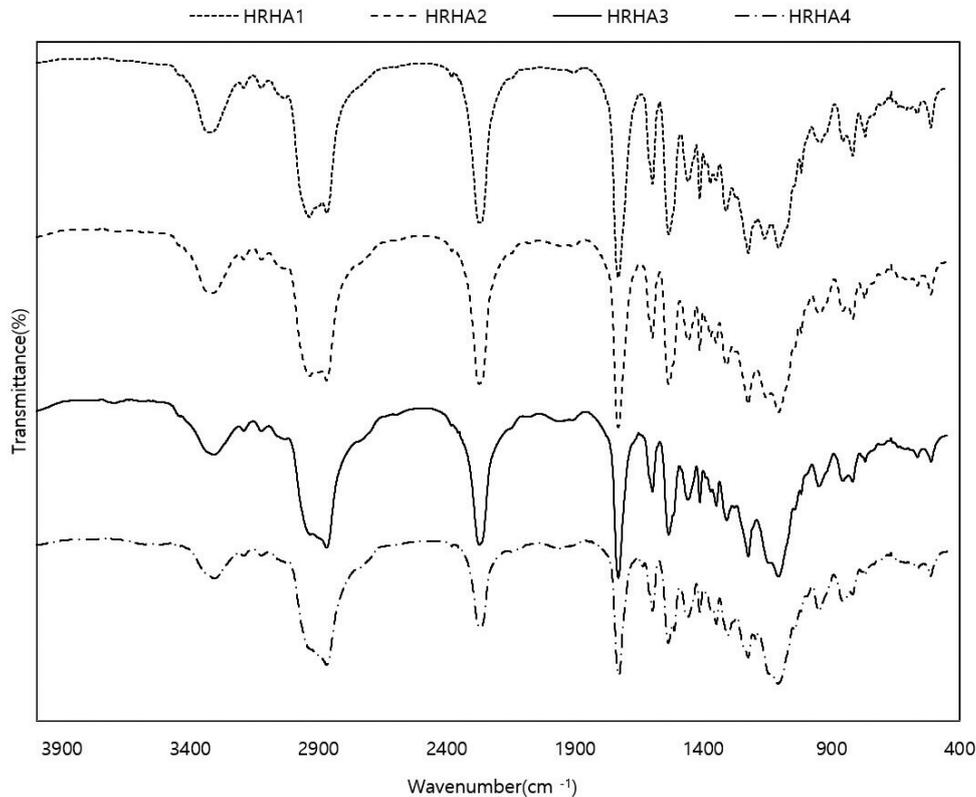


Figure 1. IR spectrum of HRHA resins with different molecular weight of PEG.

Table 2. IR peak position of general PEG polyol

Functional group	Peak position(cm ⁻¹) of PEG
Symmetric CH ₂ stretching	2881
C-H bending and scissoring C-H	1467, 1413, 1341
C-O and C-C stretching in the crystalline phase	1279
Asymmetric C-O-C stretching	1241
Symmetric C-O-C stretching	1146
C-O (i.e., alcoholic) stretching	1095
CO-C axial deformation	1060
C-H bending	960
C-CH aliphatic deformation vibration	841
C-C vibration	529

peak를 통하여 PEG, PPG, PCL의 -(CH₂ CH)-기를 확인 할 수 있다. 또한 PCL의 -C=O, ester 흡수 peak(1740cm⁻¹), urethane bond에 해당하는 -CO peak(1230cm⁻¹), -NH, -OH peak(1537cm⁻¹, 3344cm⁻¹) 피크와 MDI의 aromatic ring(1595cm⁻¹)과 -CH₂ (1415cm⁻¹)기를 확인 할 수 있다.

PEG는 H-(O-CH₂-CH₂)_n-OH의 구조로 각각의 작용기의 영향으로 Table 2과 같은 IR peak를 가지는 것으로 알려져 있다^{12,13}.

IR spectrum에서는 PEG의 분자량이 600~3000으로 증가함에 따라 전체 수지 대비(O-CH₂-CH₂)_n 구조를 가지는 분자의 비율이 증가하게 되며, 폴리우레탄의 흡수 peak인 1537cm⁻¹에서의 peak 강도와 비교하여 2879cm⁻¹ 부근의 Symmetric CH₂ stretching 흡수 peak와 1090~1153cm⁻¹에 걸친 CO-C axial deformation, C-O(i.e., alcoholic) stretching, Symmetric C-O-C stretching peak의 강도가 증가하는 결과를 바탕으로 PEG의 분자량이 증가함을 확인 할 수 있다.

3.2 점도 변화

Figure 2는 분자량이 증가함에 따라 합성된 수지의 점도의 변화를 나타내었다. 동일한 NCO%의 비율로 제조된 수지의 비교시 다음과 같은 결과가 확인 되었다.

Figure 2에서와 같이 합성도니 HRHA들의 점도를 비교해 볼 때 단순히 PEG의 분자량이 증가함에 따라 점도가 일부 증가할 것으로 예상되었으나 반대로 감소되는 경향이 확인되었으며, 이는 PEG의 분자량이 증

가할 시 동일한 NCO%를 유지하기 위하여 증량한 낮은 분자량의 MDI(Mw=250.25g/mol)의 질량 비율(NCO index)에 따른 것으로 고려된다.

만일 NCO/OH를 1.8의 동일한 비율 및 증량(15 g)로 조정하여 합성하였을 시 NCO%는 Table 3과 같이 감소되었으며, 동일한 증량에서 PEG의 분자량이 증가함에 따라 점도가 증가하는 것으로 확인 되었다.

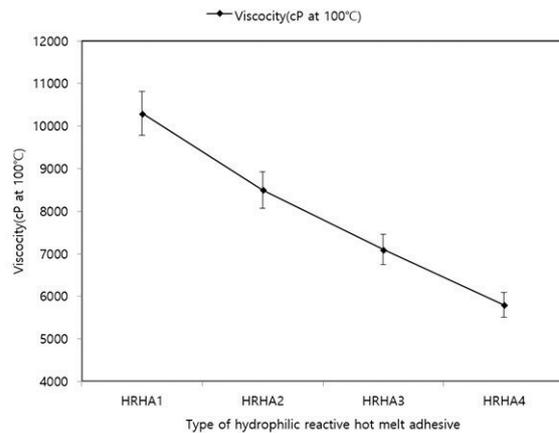


Figure 2. Viscosity of HRHA resins with different molecular weight of PEG and NCO index.

Table 3. NCO% and viscosity at the same NCO index and hydrophilic polyol/hydrophobic polyol weight ratio

	HRHA1	HRHA2	HRHA3	HRHA4
NCO%	2.5	2.3	1.8	1.5
Viscosity(cP at 100 °C)	8,100	8,900	9,500	10,400

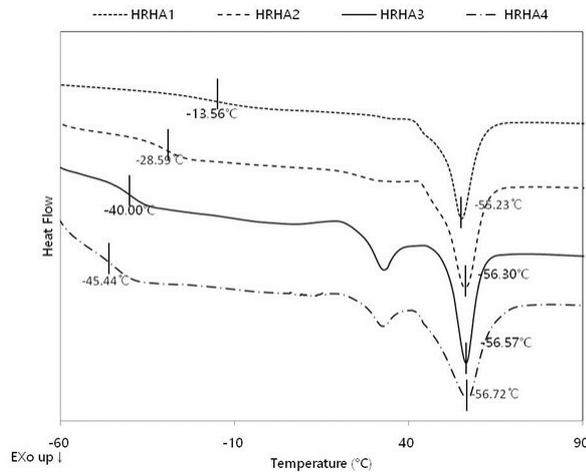


Figure 3. DSC thermogram of HRHA resins with different molecular weight of PEG and NCO index.

3.3 열적 특성 변화

Figure 3에서는 PEG의 분자량 변화에 따른 DSC의 측정결과를 나타내었으며, PEG의 분자량이 증가할수록 Tg가 -15°C에서 -45°C까지 감소되는 결과를 관찰할 수 있다. 이는 PEG의 분자량이 증가할수록 폴리우레탄 매트릭스상의 soft segment의 사슬 길이가 증가함에 따라 낮은 에너지 상에서도 움직일 수 있는 사슬의 비율이 높아지기 때문으로 사료된다¹⁴⁾.

3.4 기계적 물성 변화

HRHA의 합성에 있어서 변화되는 PEG의 분자량과 NCO index의 비율에 따른 인장강도 및 신도를 측정하여 Figure 4에 나타내었다.

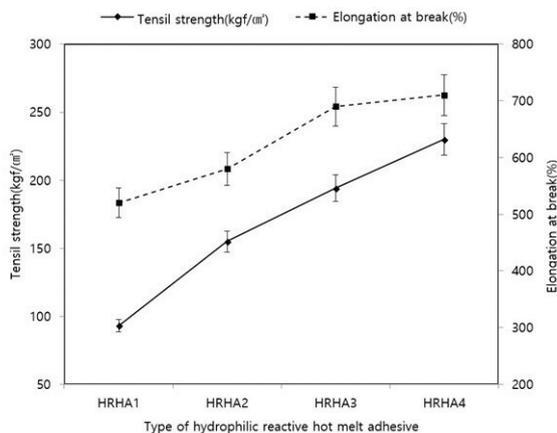


Figure 4. Tensile strength and elongation of HRHA resins with different molecular weight of PEG and NCO index.

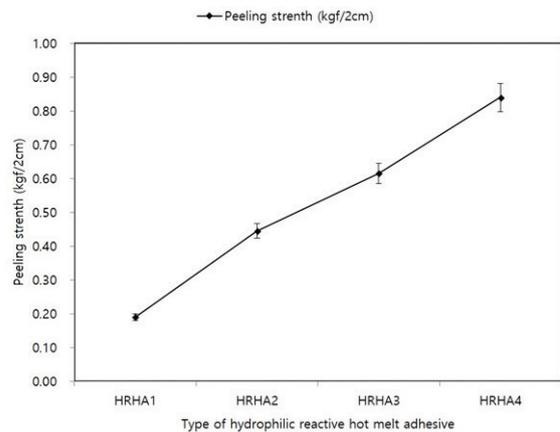


Figure 5. Peeling strength property of HRHA resins with different molecular weight of PEG and NCO index.

Figure 4에서와 같이 PEG의 분자량이 증가할수록 인장강도와 신도가 동시에 증가하는 결과 확인 되었으며, 이는 일반적으로 Tg가 낮아지면 감소되는 인장강도 값을 보이는 경향과 반대되는 결과로 고려된다. 이러한 결과는 NCO%를 유지하기 위하여 증량한 NCO index의 비율에 의한 것으로 고려되며, 길어진 soft segment 사슬의 특성에도 불구하고 폴리우레탄의 수소결합의 형성이 가능한 이소시아네이트의 구성비가 증가하여 향상된 인장강도를 보이는 것으로 고려된다.

3.5 박리강도 변화

Figure 5에는 PET 원단과 TPU membrane에 dot roll을 이용하여 HRHA 수지들을 코팅한 원단에서의 HRHA의 PEG 분자량에 따른 박리강도의 변화를 나타내었으며, Figure 6에는 각각의 박리된 시편의 사진을 나타내었다.

Figure 6에서와 같이 TPU membrane과 원단 사이에 dot의 형태로 코팅된 HRHA 코팅층이 UTM에 의하여 상하로 박리 되었으며, 이때의 박리강도는 Figure 5에서와 같이 PEG의 분자량과 NCO index가 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내는 것으로 확인 되었다. 이는 분자량 증가에 따른 폴리올 연결 성분의 증가 및 결합강도의 증가에 의하여 피착재와 접착제 간에 강한 계면결합이 형성되어 얻어진 결과로 고려된다.

3.6 투습도 및 내수압의 변화

Figure 7에는 친수성 폴리올이 적용되지 않은 반응성 핫멜트 수지(PEG=0)와 PEG가 적용된 친수성 반응

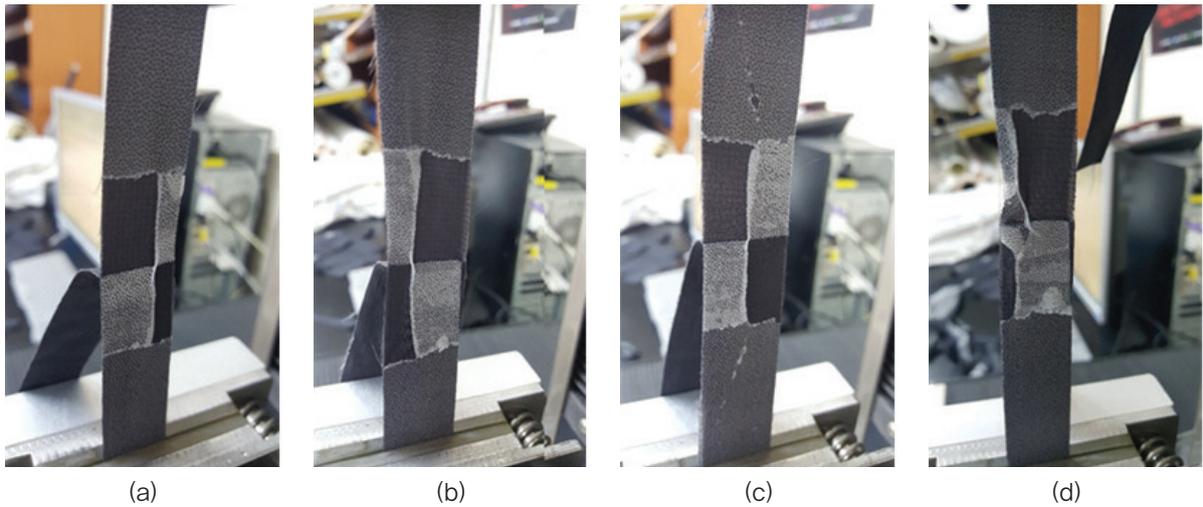


Figure 6. Picture of peeling surface of coated fabric: (a) HRHA1, (b) HRHA2, (c) HRHA3, (d) HRHA4.

성 핫멜트 수지를 dot roll로 코팅할시 PEG의 분자량에 따른 접착포의 투습도 및 내수압의 변화를 확인한 결과이다.

Dot roll을 이용하여 PET 원단과 TPU membrane을 접착하여 제조된 코팅포의 특성상 PEG가 함유되지 않은 반응성 핫멜트 수지도 투습도가 5,000g/m²·day 정도 발현되지만 Figure 7과 같이 친수성 폴리올인 PEG의 분자량이 증가 할수록 친수성 폴리올의 질량비율이 증가함에 따른 투습도가 향상되는 결과가 확인되었다.

Dot의 형태로 TPU 및 PET원단에 접착된 HRHA는 ISO811 조건으로 내수압을 측정할 시 가압 조건하에서 원단으로부터 접착면이 Figure 5에서의 파단면과 유사하게 박리되는 결과와 박리강도에 차이가 있음에도

불구하고 5종의 샘플이 7,000~8,000 mmH₂O의 오차범위 내에서 비슷한 내수압 측정 결과를 보이는 것으로 확인되었다.

4. 결 론

본 실험에서는 폴리올로는 PEG와 PPG, PCL을 이소시아네이트로는 MDI를 그 외에 첨가제를 사용하여 친수성 반응성 핫멜트 폴리우레탄 수지(HRHA)를 합성 하였다. NCO%=2.3이며 친수성 폴리올과 소수성 폴리올의 몰 비율을 1:1로 적용할 때 친수성 폴리올인 PEG의 분자량과 NCO index의 변화에 따른 특성 변화를 확인 하였으며, 그 결과는 아래와 같다.

1. PEG의 분자량이 증가함에도 불구하고 동일한 NCO%에서 NCO index가 증가함에 따라 HRHA의 점도는 낮아진다.
2. PEG의 분자량이 증가함에 따라 HRHA의 연질폴리올의 사슬길이가 길어져 Tg가 낮아지며 접착강도는 증가하였다.
3. PEG의 분자량과 NCO index가 증가함에 따라 높은 인장강도와 신도를 가지는 강인하면서도 유연한 필름이 얻어진다. 또한 코팅된 원단의 박리강도도 증가한다.
4. HRHA의 투습도는 PEG의 분자량 증가함에 따라 친수성기의 비율 증가에 따라 증가하는 경향을 보인다.

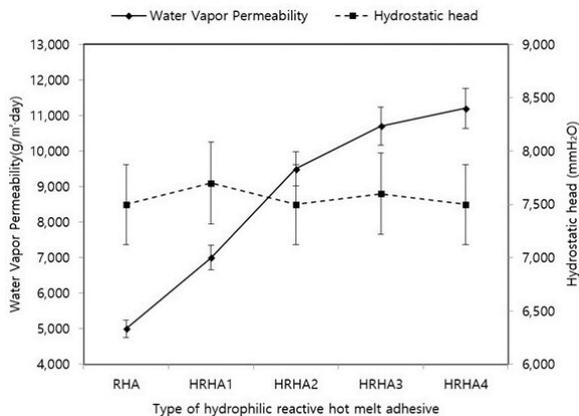


Figure 7. Water vapour permeability and hydrostatic head according to molecular weight of PEG.

References

1. J. Comyn, F. Brady, R. A. Dust, M. Graham, and A. Haward, Mechanism of Moisture-cure of Isocyanate Reactive Hot Melt Adhesives, *International J. of Adhesion and Adhesives*, **18**(1), 51(1998).
2. A. Pizzi, Recent Developments in Eco-efficient Bio-based Adhesives for Wood Bonding: Opportunities and Issues, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **20**, 829(2006).
3. M. Deepak and K. S. Vijay, Eco-economical Polyurethane Wood Adhesives from Cellulosic Waste: Synthesis, Characterization and Adhesion Study, *Int. J. Adhes.*, **30**, 47(2010).
4. Y. B. Cho and H. M. Jeong, Reactive Hot Melt Polyurethane Adhesives Modified by Acrylic Copolymer, Nanocomposites, *Macromolecular Research*, **17**(11), 879(2009).
5. R. D. Genova, M. D. Harper, W. A. Clay, P. E. Cranley, and M. K. Hunter, Use of Liquid MDI Products for Polyurethane Reactive Hot-melt Resins, *Tappi J.*, **79**, 196(1996).
6. P. Waites, Moisture-curing Reactive Polyurethane Hot-melt Adhesives, *Pigment Resin Technol.*, **26**, 300(1997).
7. J. M. Hung, Proceeding of the Hot Melt Symposium, Proceeding of the Hot Melt Symposium, Hilton Head Island, SC, , USA, pp.10-13, 2001.
8. C. Y. Park, Effect of PPG, MDI, 2-HEMA and Butyl Acrylate Content on the Properties of Polyurethane Adhesive, *Elastomers and Composites*, **49**(3), 245(2014).
9. J. Halbmaier, Overview of Hot Melt Adhesives Application Equipment for Coating and Laminating Full-Width Fabrics, *J. of Industrial Textiles*, **21**(4), 300(1992).
10. Y. H. Ma and K. B. Song, Effects of PEG (Polyethylene Glycol) Concentration and Mixing Ratio of PEG/Gly (Glycerol) on the Physical Properties of Silk Fibroin Films, *J. of the Korean Society of Food Science and Nutrition*, **35**, 121(2006).
11. H. A. Kim and S. J. Kim, Breathability of Breathable Fabrics for Sportswear according to Measuring Method, *Fashion and Text. Res. J.*, **19**(4), 493(2017).
12. S. Pramanik, F. Ataollahi, B. P. Murphy, A. A. Oshkour, and N. A. A. Osman, In Vitro Study of Surface Modified Poly(ethylene glycol)-Impregnated Sintered Bovine Bone Scaffolds on Human Fibroblast Cells, *Scientific Reports*, **5**, 9806(2015).
13. K. Shameli, M. B. Ahmad, S. D. Jazayeri, S. Sedaghat, P. Shabanzadeh, H. Jahangirian, M. Mahdavi, and Y. Abdollahi, Synthesis and Characterization of Polyethylene Glycol Mediated Silver Nanoparticles by the Green Method, *International J. of Molecular Sciences*, **13**, 6639(2012).
14. H. Im, H. Lee, and J. Kim, Dispersivity of Silver Particles in Polyurethane Matrix: Effect of Polyurethane Chemical Structure, *Polymer(Korea)*, **31**(6), 543(2007).