

핫 멜트 접착제로 사용되는 비 결정성 올레핀 수지/석유수지 블렌드의 열적 성질 및 접착성에 관한 연구

홍인오* · 김환기** · 강호중†

기능성 고분자 신소재 연구센터, 단국대학교 고분자공학과, **단국대학교 화학공학과, *(주)덕성
(2000년 2월 7일 접수)

Study on the Thermal Properties and Adhesion Strength of Amorphous Polyalphaolefins/Petroleum Resin Blends as a Hot Melt Adhesive

In Oh Hong*, Whan-ki Kim**, and Ho-Jong Kang†

Center for Advanced Functional Polymers,

Department of Polymer Sci. & Eng., and Department of Chemical Eng.,

Dankook University, Seoul 140-714, Korea

*Duck Sung Co. Incheon, Korea

†e-mail : hjkang@dankook.ac.kr

(Received February 7, 2000)

요 약: 핫 멜트 접착제의 점착제로 사용되고 있는 석유수지를 비 결정성 올레핀 수지에 블렌딩하였을 때 점착제가 비 결정성 올레핀 수지의 열적 특성 및 결정화거동에 미치는 영향과 이에 따른 접착특성 변화에 대하여 살펴보았다. 점착제로 사용된 석유수지는 비 결정성 올레핀 수지의 용융온도를 저하시키고 이러한 현상은 에틸렌 함량이 상대적으로 많은 비 결정성 올레핀 수지에서 두드러지며, aromatic 수지인 C₉ 석유수지보다는 aliphatic 수지인 C₅ 석유수지를 사용할 때 그 감소의 폭이 큼을 알 수 있었다. 아울러 석유수지의 블렌딩에 의하여, 특히 aromatic 수지인 C₉을 첨가하였을 경우, 비 결정성 수지의 에틸렌 함량이 적을수록 결정화도가 현저히 감소함을 확인할 수 있었다. 점착제의 조성비가 50% 정도에서 가장 우수한 점착력을 확인할 수 있었으며, 에틸렌 함량에 관계없이 C₅ 석유수지의 첨가시 점착력이 현저히 향상됨을 알 수 있었다. 에틸렌 함량이 적은 비 결정성 올레핀/석유수지 핫 멜트에서는 점착제로 인하여 발현된 결정화도 감소에 의하여 점착특성이 증가됨을 알 수 있었다.

ABSTRACT: The effect of petroleum resin as a tackifier for polyalphaolefin (PAO) hot melt adhesive on thermal properties, crystallinity and adhesion strength was investigated. The presence of petroleum resin resulted in the melting temperature decrease in PAO/petroleum blend, especially, in PAO with low ethylene content/C₅ petroleum blend. It was also found that petroleum resin caused the decrease of crystallinity regardless of ethylene content in PAO. The maximum adhesion strength was found to be at 50/50 (PAO/petroleum) composition. C₅ resin was more effective to increase adhesion strength than C₉ for PAO with high ethylene content. In addition, it was found that the adhesion strength was improved with the decrease of crystallinity in PAO/petroleum resin hot melts.

Keywords: hot melt adhesive, polyalpaolefins, petroleum resin, thermal properties, adhesion strength.

서 론

최근 다양한 포장재의 사용에 따라 이의 접착을 위한 접착제의 다양화가 가속화되고 있다. 핫 멜트 접착제는^{1,2} 다른 접착제에 비하여 경제성이 우수하며 접착이 매우 빠르고 용제를 포함하고 있지 않아 환경 친화성 접착제로서 그 사용량이 증가되고 있다. 현재 가장 많이 사용되고 있는 핫 멜트 접착제로는 ethylene vinyl acetate (EVA)를 기본 수지로 하는 EVA 핫 멜트 접착제가^{3,4} 가장 널리 사용되고 있으나 상대적으로 내열성이 떨어지고 고온에서 반복 사용시 점도의 변화, 변색, 접착력의 감소 및 젤화와 같은 문제점을⁵ 유발시킨다. 이러한 문제점의 해결과 함께 현재 포장재료로서 가장 많이 사용되고 있는 폴리올레핀 소재의 접착을 위하여 폴리올레핀계 핫 멜트⁶에 대한 관심이 높아지고 있다.

폴리올레핀 핫 멜트의 기본 수지로 많이 사용되고 있는 수지로는 atactic polypropylene (APP),⁷ amorphous polyalphaolefin (APAO)⁸⁻¹⁰ 등이 사용되어지고 있으며 이들은 EVA에 비하여 접착력이 상대적으로 떨어져 이를 증가시키기 위하여 접착부여제 (tackifier)의¹ 사용이 필수적이다. 접착제로는 석유 수지의¹¹⁻¹⁴ 일종인 aliphatic C₅, aromatic 수지인 C₉ 및 C₅/C₉ 수지가 주로 사용되고 있다. 이러한 접착제는 APP 및 APAO의 접착능을 증가시키는 반면 이들의 내열특성 및 결정화거동에 지대한 영향을 미칠 것으로 사료된다.

본 연구에서는 접착제로 사용되는 석유수지의 종류 및 이들의 조성비가 APAO의 열적 특성 및 결정화 거동에 미치는 영향을 살펴보고 이와 함께 이러한 특성 변화에 따른 접착특성의 변화를 살펴보았다.

실 험

재료 및 블렌딩. 본 실험에서 사용한 비 결정성 수지로는 Figure 1과 같은 구조를 갖는 Ube Rexene Corp.의 amorphous polyalphaolefin을 사용하였으며 각 수지의 grade와 이들 에틸렌 함량 및 용융온도를 Table 1에 나타내었다. 접착제로 사용한 석유 수지는 Figure 2와 같은 구조를 가지는 C₅, C₉ 및 C₅/C_{9H}계의 석유수지를 사용하였으며 공급처와

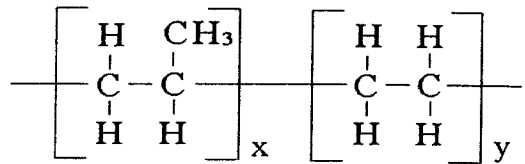
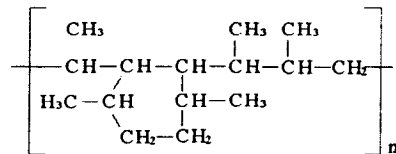
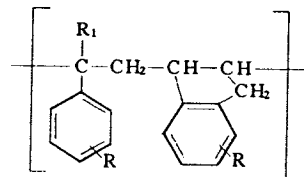


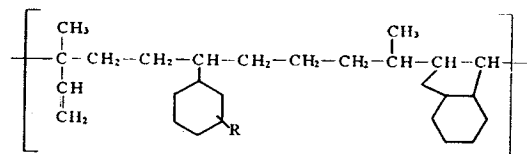
Figure 1. Structure of amorphous polyalphaolefin resin.



(a)



(b)



(c)

Figure 2. Structure of petroleum resin. (a) C₅, (b) C₉, and (c) C₅/C_{9H}.

Table 1. Amorphous Polyalphaolefin Used in This Study

Ube Rexene APAO	UT-2180	UT-2280	UT-2385	UT-2585
ethylene content (%)	0	4-5	7-8	14-15
T _m (°C)	153.7	141.0	140.0	124.0

grade 그리고 유리전이온도를 Table 2에 나타내었다.

사용된 APAO와 석유수지는 200 °C에서 30분간 Brabender사의 internal mixer로 블렌딩한 후 releasing paper에 도포하고, 이를 bar coater로 밀어

Table 2. Petroleum Resin Used in This Study

petroleum resin	C ₅	C ₉	C ₅ /C _{9H} ^a
supplier	Hercules	Kolon	Exxon
grade	Picotac-95	P-120s	ECR-165A
T _g (°C)	61.9	72.7	66.6

^a Hydrogenated petroleum resin.

일정한 두께로 만든 후 냉각시켜 핫 멜트 접착제를 제조하였다. 이때 사용된 조성비 (APAO/석유수지) 는 100/0, 75/25, 50/50, 25/75 및 0/100이었다.

열적거동실험. APAO수지와 석유수지 블렌드의 열적거동 및 결정화도의 변화를 고찰하기 위하여 Mettler사의 시차 열분석기 (DSC-30)을 사용하여 6 mg의 핫 멜트 접착제를 알루미늄 crucible에 담아 30 °C에서 200 °C까지 분당 20 °C의 승온속도로 scanning 하여 유리전이온도, 용융온도 및 cold 결정화온도를 고찰하여 열적성질을 살펴보았으며, 용융 및 cold 결정화에 기인하는 용융열을 고찰함으로써 각 조성에 따른 상대적인 결정화도를 구하여 비교 검토하였다.

접착특성 측정실험. 얻어진 각 조성의 핫 멜트 접착제의 접착성을 확인하기 위하여 다음과 같은 방법에 의해 open time test를 수행하였다. 제조된 핫 멜트를 다시 190 °C로 용융하여 상온에서 유리판 위의 kraft paper에 부은 후 미리 가열된 bar-coater를 사용하여 60 µm정도의 두께로 만들었다. 이후 10초 간격으로 다른 kraft paper를 연속적으로 붙이고, 고무 롤러를 이용하여 일정한 힘으로 눌러 5분이 경과한 후 붙여진 kraft paper를 상온에서 하나씩 제거하면서 찢어지지 않고 kraft paper가 제거되는 시간을 그 시료의 open time으로 기록하였다. 실험의 정확성을 기하기 위해 동일 시료를 7회 실험하여 평균 open time을 구하였다. 이와 함께 APAO/석유수지 핫 멜트의 형태학적 변화가 핫 멜트의 접착성에 미치는 영향을 살펴보기 위해 hot oven을 이용하여 결정화도의 변화가 예상되는 25, 40, 55 °C 및 70 °C에서 핫 멜트를 5분간 유지한 후 kraft paper를 부착하여 이들의 open time을 측정하였다.

결과 및 고찰

핫 멜트의 열적특성. Table 1은 DSC에 의하여 측

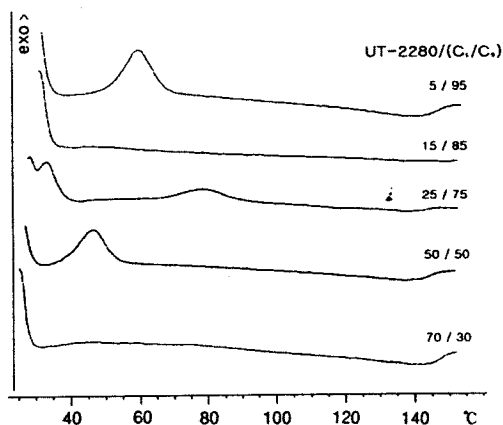
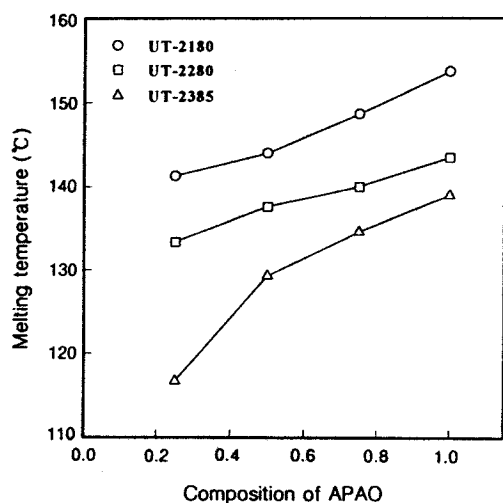


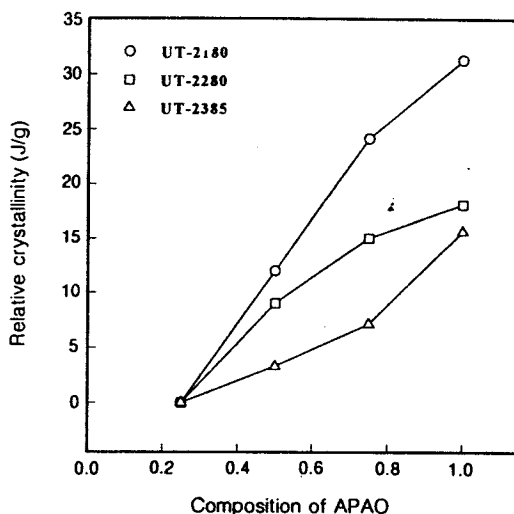
Figure 3. DSC thermograms of polyalphaolefin/petroleum hot melts (UT-2280/(C₅/C_{9H})).

정된 순수 APAO와 석유수지의 용융온도를 나타낸 것이다. 보는 바와 같이 APAO수지에 포함하고 있는 에틸렌의 함량이 증가할수록 용융온도가 감소하고 이들의 용융 엔탈피 즉, 결정화도 역시 감소함을 알 수 있었다. 에틸렌의 함량이 14-15 wt%인 UT-2585의 경우 무정형 고분자와 같은 DSC curve를 보여 용융온도의 측정이 불가능하였다. 이는 APAO 주쇄의 에틸렌 함량의 증가에 의하여 주쇄의 규칙성이 감소되고 따라서 같은 열처리 조건에서 결정영역의 결정화가 어려워짐을 의미한다. Table 2에서 보는 바와 같이 석유수지는 60-70 °C에서 유리전이온도만을 갖는 것으로 보아 비 결정성 수지임을 알 수 있고, aromatic 구조를 갖는 C₉수지가 그 경직된 구조에 의하여 aliphatic 구조를 갖고 있는 C₅수지에 비하여 보다 높은 유리전이온도를 갖는 것을 알 수 있다. C₅와 C₉ 석유수지의 공중합체에 수소를 첨가한 C₅/C_{9H}는 C₅보다는 높고 C₉보다 낮은 유리전이온도를 갖는 것을 확인할 수 있다.

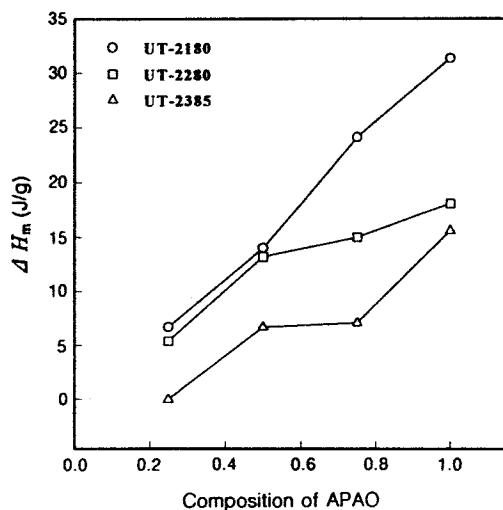
Figure 3은 에틸렌 함량이 4-5 wt%인 APAO에 C₅/C_{9H} 석유수지를 블렌딩한 핫 멜트의 DSC thermogram들이다. Figure 3에서 보는 바와 같이 석유수지의 함량이 증가됨에 따라 용융 피이크의 감소를 확인할 수 있으며, cold crystallization peak가 발현함을 알 수 있다. Cold crystallization peak의 크기는 석유수지의 함량이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있으며, 석유수지의 조성비가 50% 이상에서



(a)



(c)



(b)

Figure 4. Thermal properties of polyalphaolefin/petroleum hot melts. Used petroleum resin is C₅. (a) melting temperature, (b) melting enthalpy, and (c) relative crystallinity.

는 다시 감소하는 경향을 보인다. Cold crystallization peak 온도 역시 석유수지의 양이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다. 특이한 사항은 조성비 5/95 즉, APAO가 소량 첨가된 경우 cold crystallization peak가 급격히 증가하고 그 결과 140 °C 부근에서 순수 석유수지에서는 나타나지 않았던 용융 피크가 발현함을 알 수 있다. 이러한 현상으로부터 첨가된 석유수지는 APAO의 결정 형성을 방해하고 석유수지의 함량이 증가될수록 APAO의 결정형성이 더욱

더 어려워짐을 확인할 수 있으며, 궁극적으로는 APAO수지를 무정형화시키는 역할을 하는 것으로 해석될 수 있다. Cold crystallization peak의 발현은 석유수지의 첨가에 의하여 불안정한 형태로 존재 하던 APAO의 결정영역이 DSC scanning 시 가해진 열처리에 의하여 결정화되어지나, 석유수지의 함량이 증가될수록 이러한 DSC scanning 상의 열처리에 의한 결정화가 더 어려워지고 결과적으로 이들 피크의 감소와 온도가 증가되는 현상을 보인다. 5/95의 조성비에서 나타나는 cold crystallization의 급격한 증가는 APAO가 석유수지의 결정화를 유발시키는 기핵제의 역할을 하여 무정형 수지인 석유수지의 결정화를 유발시키는 것으로 사료되나 이에 대한 보다 심도 깊은 연구가 수행되어야 할 것으로 생각된다.

Figure 4는 에틸렌 함량이 다른 APAO에 C₅ 석유수지를 블렌딩하였을 때 이들 에틸렌 함량이 핫 멜트의 용융온도 및 결정화도에 미치는 영향을 나타내었다. Figure 4a에서 보는 바와 같이 석유수지의 함량이 증가함에 따라 용융온도가 감소하며 이러한 감소정도는 에틸렌 함량이 많은 APAO에서 두드러짐

을 알 수 있다. 이는 Figure 1의 APAO의 구조에서 알 수 있듯이 에틸렌 함량이 증가함에 따라 주쇄의 conformation의 규칙성이 떨어지고 그 결과 결정영역이 감소된다. 따라서 낮은 온도에서 용융이 가능하며, 이러한 APAO에 무정형 수지인 석유수지를 블렌딩함에 따라 APAO의 규칙성은 더욱 더 감소하게 되어 용융온도는 더욱 낮아지게 된다. 특히 에틸렌 함량이 많아 결정영역이 상대적으로 작은 UT-2385의 경우 석유수지의 첨가에 의하여 이러한 현상이 더 빨리 진행됨을 알 수 있다. 그러나 Figure 4b에서 보는 바와 같이 25/75, 50/50 조성비에서 C_5 석유수지를 첨가하였을 경우 에틸렌의 함량이 4-5 wt% 첨가된 UT-2280 수지가 에틸렌이 전혀 함유되어 있지 않은 UT-2180을 비교하여 보면 용융 엔탈피가 거의 유사함을 보인다. UT-2280이 상대적으로 높은 용융엔탈피를 갖는 이유는 Figure 3에서 확인된 바와 같이 cold crystallization의 증가에 기인된다. 즉, 에틸렌의 함량이 전혀 없는 수지보다 다소간의 에틸렌의 함량이 존재하는 것이 DSC scanning 시 발현된 열처리에 의한 재결정을 촉진시켜 주는 것으로 사료된다. 하지만 Figure 4c에서 보는 바와 같이 용융 엔탈피에서 cold crystallization 엔탈피를 빼주어 얻은 상대 결정화도는 에틸렌 함량이 가장 적은 UT-2180이 가장 높으며 에틸렌 함량이 증가될수록 상대 결정화도가 낮음을 알 수 있다. 그리고 에틸렌 함량이 낮을수록 석유수지 첨가에 의한 상대 결정화도의 감소가 적음을 확인할 수 있다. 이는 에틸렌 함량이 높으면 APAO 자체의 상대 결정화도가 낮으며 따라서 석유수지를 첨가하여도 결정화도의 변화가 적음에 기인된다.

Figure 5에 석유수지의 종류가 APAO/석유수지 핫 멜트의 용융온도 및 상대 결정화도에 미치는 영향을 나타내었다. Figure 5a에서 보는 바와 같이 aromatic 구조를 갖는 C_9 수지를 점착제로 사용한 핫 멜트가 다른 두 수지를 점착제로 사용한 핫 멜트에 비하여 용융온도가 높음을 알 수 있다. 하지만 Figure 5b에서 보는 바와 같이 상대 결정화도는 C_9 가 첨가된 핫 멜트가 낮음을 알 수 있다. 이는 C_9 수지의 aromatic 구조의 경직성에 의하여 APAO의 용융온도는 증가시키나, 이러한 구조의 경직성은 APAO의 결정 형성을 저해시켜 보다 낮은 상대 결정화도를 갖

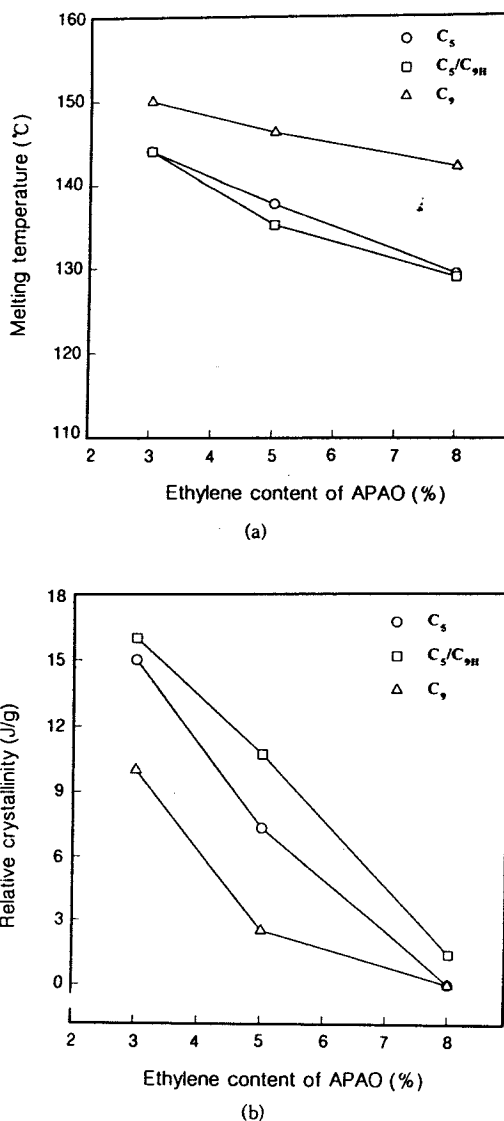


Figure 5. Effect of petroleum resin on the thermal properties of polyalphaolefin (UT-2280)/petroleum hot melt (50/50). (a) melting temperature and (b) relative crystallinity.

는 것을 알 수 있다.

핫 멜트의 접착력. Figure 6에 APAO/석유수지 핫 멜트의 조성비에 따른 접착특성의 변화를 open time으로서 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 에틸렌의 함량이 적은 APAO일수록 낮은 접착력을 보임을 알 수 있다. 석유수지의 첨가에 의하여 접착력

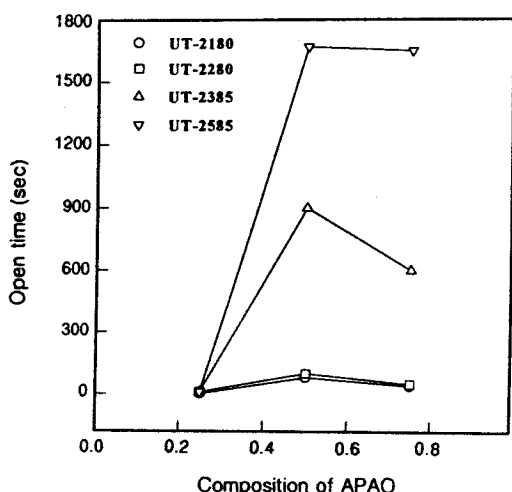


Figure 6. Adhesion strength of polyalphaolefin/petroleum (C₅) hot melts.

이 증가함을 보이나 이들의 조성비가 50%이상의 경우 접착력이 현저히 감소함을 알 수 있다. 에틸렌 함량이 적은 APAO는 Figure 5b에서 보는 바와 같이 상대적으로 결정영역이 많이 존재하며, 따라서 접착력의 증가에 필요한 사슬의 유연성이 떨어지게 된다. 그 결과 낮은 접착력을 보인다. 또한 APAO에 비하여 900-1000정도의 상대적으로 낮은 분자량을 갖는 석유수지가 첨가됨에 따라 이들의 낮은 분자량에 의하여 접착면에서 분자량이 사슬의 움직임에 반비례하는 이론적 근거로¹⁵ 보아 석유수지의 저분자량에 의한 주쇄의 mobility가 APAO의 고분자량에 비해 상대적으로 빨라 같은 접촉시간 동안 contact area의 단위 면적당 계면에서 접착하려고 하는 분자수가 많기 때문에 해석할 수 있다. 하지만 석유수지를 50%이상 첨가했을 경우 핫 멜트 전체의 평균 분자량 감소를 유발하여 분자량의 영향에 의해 접착력이 감소되고 그 결과 open time이 감소되는 것으로 사료된다. 석유수지의 함량에 따른 접착성의 변화는 에틸렌의 함량이 많은 APAO일수록 두드러짐을 보인다. 일반적으로 주쇄 계면의 접착성은 접촉 고분자의 morphology와 밀접한 관계를 갖는다. 즉 상대적으로 주쇄의 유연성이 큰 무정형 주쇄가 결정성 주쇄에 비하여 계면에 쉽게 접착된다. 따라서 비 결정영역이 많은 APAO의 접착성이 크며, 무정형 수지인 석유

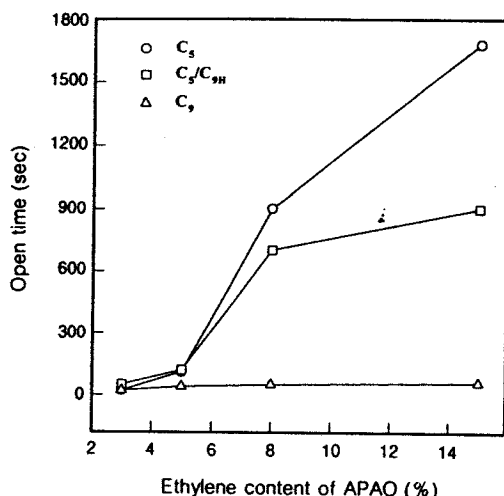


Figure 7. Effect of petroleum resin as a tackifier on the adhesion strength of polyalphaolefin/petroleum hot melts (50/50).

수지의 함량에 많은 영향을 받는 것으로 사료된다. 이러한 결과는 Figure 7의 사용 석유수지의 종류에 따른 접착력의 변화에서도 확인될 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 주쇄의 유연성이 상대적으로 큰 aliphatic 주쇄를 갖는 C₅ 석유수지가 aromatic 구조를 갖는 C₉수지에 비하여 높은 접착력을 나타냄을 알 수 있다.

Figure 8에 핫 멜트의 형태학적 변화를 주기 위하여 각기 다른 온도에서 열처리하여 APAO/석유수지 핫 멜트의 열처리 온도에 따른 접착력의 변화를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 순수 APAO (UT-2280)는 열처리 온도를 다르게 하여도 open time이 크게 변하지 않은 반면, 석유수지 (C₅/C_{9H})를 첨가하면 열처리 온도에 따라 각기 다른 open time을 가짐을 알 수 있다. 이는 열처리에 의한 핫 멜트의 형태학적인 변화에 기인한 것으로 예측된다. 즉, 열처리에 의하여 결정화 정도가 다르게 되고 이러한 변화는 결정화 정도에 영향을 많이 주는 핫 멜트내의 석유수지의 함량과 밀접한 관계를 갖는다. 그림에서 보는 바와 같이 같은 APAO/석유수지 조성비를 갖는 핫 멜트 수지에서 열처리 온도를 낮추어 줄수록 즉, 결정화 정도가 감소할수록 접착력이 증가함을 알 수 있다. 특히 이러한 경향은 석유수지의 조성비가 높은 핫 멜트 수지에서 두드러지고, 이는 앞에서 언급한

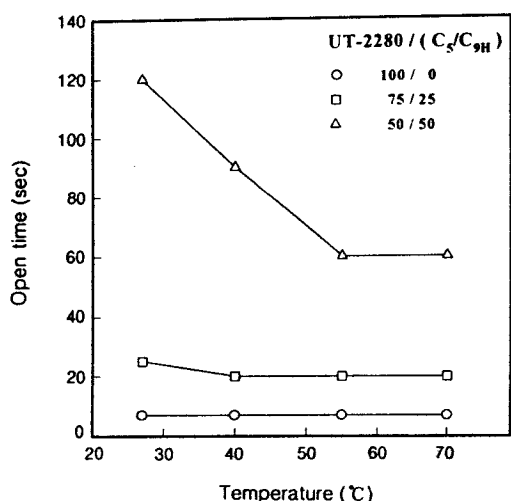


Figure 8. The effect of annealing temperature on adhesion strength of polyalphaolefin/petroleum hot melts (UT-2280/(C₅/CH_{9H})).

바와 같이 상대적으로 주쇄의 유연성이 떨어지는 비 결정 주쇄의 계면 확산능의 증가에서 비롯된 결과임을 알 수 있다.

결 론

본 연구에서는 폴리알파올레핀/석유수지 핫 멜트 접착제에 있어서 tackifier로 사용되는 석유수지가 비 결정성 올레핀 수지의 열적 특성 및 결정화거동에 미치는 영향을 살펴보고 이에 따른 접착특성의 변화를 고찰하여 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 폴리알파올레핀/석유수지 핫 멜트에 있어서 석유수지의 함량이 증가될수록 폴리알파올레핀의 용융온도가 감소됨을 확인할 수 있었으며, 이러한 현상은 에틸렌의 함량이 많은 폴리알파올레핀에서 두드러짐을 확인할 수 있었다. 또한 aromatic 구조를 갖는 C₉ 석유수지를 첨가하였을 경우 aliphatic 구조를 갖는 C₅ 석유수지를 첨가하였을 때 보다 석유수지의 aromatic 구조에 의하여 용융온도가 증가됨을 알 수 있었다.

2. 석유수지의 첨가에 의하여 폴리알파올레핀의 상대 결정화도의 감소를 확인할 수 있었으며 에틸렌 함

량이 적은 폴리알파올레핀에서 그 감소의 폭이 많음을 확인할 수 있었다. 이러한 상대 결정화도의 감소 정도는 aromatic 구조를 갖는 C₉ 석유수지가 aliphatic 구조를 갖는 C₅ 석유수지에 비하여 더 큼을 확인할 수 있었다.

3. 석유수지의 첨가에 의하여 폴리알파올레핀/석유수지 핫 멜트의 접착력이 증가됨을 알 수 있었으며 조성비 50/50에서 접착성이 최대가 됨을 확인할 수 있었다. 이러한 접착력은 상대적으로 유연한 주쇄를 갖는 C₅ 석유수지가 경직된 구조를 갖는 C₉에 비하여 높으며, 같은 조성비를 갖는 핫 멜트에서는 이들의 morphology 변화와 밀접한 관계를 갖음을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. D. Satas, "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology", Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
2. M. J. Satriana, "Hot Melt Adhesives Manufacture and Applications", Noyes Data Corp., New Jersey, 1974.
3. T. P. Flanagan, U.S. Patent 3,448,178 (1969).
4. A. B. Zimmerman and J. Fischer, *J. Adhesives Age*, **18**, 29(1975).
5. C. L. Rohn, *Tappi Hot Melt Symposium*, 77 (1988).
6. C. Scholl, *Packaging*, **24**, 100 (1989).
7. V. K. Park, U. S. Patent 3,850,858 (1974).
8. A. G. H. Kapfer, *Coating*, **23**, 267 (1990).
9. T. T. Chiu, B. P. Thill, and W. J. Fairchok, *1985 Polym. Lamination Coating Conference*, 2, 375 (1985).
10. K. W. McLaughlin and D. D. Latham, *Polymer Preprints A. C. S. Division of Polymer Chemistry*, **29**, 406 (1988).
11. T. P. Flanagan and I. I. Kay, U.S. Patent 3,577,372 (1971).
12. A. Taketa, *Chem. Econ. Eng. Rev.*, **8**, 26 (1976).
13. A. Lepert, U.S. Patent 4,078,132 (1978).
14. Y. Iwase, S. Katayama, and T. Nakano, U. S. Patent 4,105,843 (1978).
15. P. G. deGennes, *J. Chem. Phys.*, **55**, 572 (1971).