

접착성 수지의 개발동향

최상덕·손인원/(주)유공 인천고분자연구소 PE연구실

목차

- | | |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> 1. 국내 접착성 수지의 개발동향 2. 접착성 수지의 기술적 의미 3. 접착성 수지의 특성 및 용도 <ul style="list-style-type: none"> 3-1. 금속 Coating용 3-2. 다층 필름용 3-3. 다층 Bottle, 다층 Tube, 다층 Sheet용 3-4. 알루미늄 복합 Panel, pipe용 | <ul style="list-style-type: none"> 3-5. 복합수지용 3-6. 합성지용 3-7. 폴리머 Alloy용 4. 접착성 수지의 접착메카니즘 5. 국내 개발현황 6. 향후 전망 7. (주)유공의 폴리글루에 대하여 |
|---|--|

1. 국내 접착성 수지의 개발동향

93년 접착성 수지의 국내 수요량은 2,500톤 정도로 추정되며, 산업의 고도화와 포장산업의 발달로 기능성이 우수한 포장재나 용기의 수요가 급격히 증가하고 있다. 선진국에서는 Steel Pipe의 외부 Coating에 기존의 접착제나 분말 Coating 방식에서 Epoxy Powder/접착성수지/PE의 3-Layer system으로 바뀌었으나 국내에서는 접착성수지/PE의 2-Layer system이나 접착제/PE Coating, 분말 Coating이 함께 사용되고 있다.

또 Steel Pipe의 내부는 접착성수지를 분말 Coating하여 위생배관이나 화학약품 배관으로 사용하는 추세로 접착성수지의 수요가 매년 15% 이상씩 급신장될 것으로 기대된다.

90년대 들어 국내 폴리올레핀 공

급과잉이 장기화되고 출혈경쟁이 심화됨에 따라 각 업체에서는 특수한 기능이 부여된 고부가가치의 상품개발에 심혈을 기울이고 있다. 특수한 기능이 부여된 상품의 하나인 접착성 수지는 일본의 Mitsui Petrochemical사에서 70년대에 상업화한 것이 접착성 폴리올레핀수지의 시초이며 그후 세계의 유명한 폴리올레핀 Maker에서 이를 상품화하고 있다.

국내에서는 선발업체인 호남석유화학에서 Solution Grafting Plant를 건설하여 92년부터 수입제품을 대체하기 위하여 '애드폴리'란 상품명으로 국내시장을 적극적으로 공략하고 있으며, 한양화학에서도 Extruder를 이용한 Mechanical Grafting 방법으로 개발하여 'X9260A'란 Grade 명으로 상품화하였으나 시장 확보를 못하고 있는 실정이다. 또

(주)유공에서도 Mechanical Grafting 방법의 단점들을 완전히 극복하고 '폴리글루'란 상품명으로 93년부터 시장을 개척하고 있으며, 각사들은 더 우수한 품질의 제품개발을 위해 연구를 계속하고 있다. 상기의 3개 업체 외에 대림, 현대석유화학, 삼성중합화학 등에서 접착성 폴리올레핀수지 개발을 위해 연구하고 있다.

2. 접착성 수지의 기술적 의미

폴리올레핀수지는 가공성, 기계적 성질, 내화학약품성, 내수분투과성 등의 물성이 우수하고 가벼우면서도 가격이 저렴하여 광범위하게 사용되어왔다.

산업이 발달하고 고도화되면서 포장재에 대한 요구도 고급화, 고기능화, 다양화되어 기존의 폴리올레핀(PE, PP 등) 수지와 철, 알루미늄 등의 금속이나 NYLON, EVOH, PLOYESTER, EPOXY, 유리, 목재, 종이 등과 같은 극성기재와 복합적으로 사용하기 위한 노력이 경주되어 접착성수지를 개발하게 되었다.

폴리올레핀의 장점과 극성기재의 장점을 결합하여 우수한 기능성을 가지면서 폴리올레핀의 단점인 염색성, 인쇄성 등을 개량하기 위하여 비극성인 폴리올레핀의 주쇄에 무수말레인산과 같은 극성의 Monomer를 그라프트 공중합시켜 극성 및 비극성의 기재와 친화력을 갖는 접착성 폴리올레핀수지를 제조하게 되었는데, 이렇게 제조된 접착성수지는 폴리올레핀의 우수한 물성을 그대로 유지하면서 타 기재와의 접착력이 우수하여 여러

가지 용도로 사용되어진다.

극성의 Monomer와 에틸렌을 고압법으로 공중합시킨 EVA, EEA, EMA, EAA 등의 공중합체는 폴리올레핀과는 기본적인 물성이 상이하고 접착력도 떨어지며 국내에서는 EVA외의 수지는 생산되지 않고 있으며, EVA 수지도 VA(Vinyl Acetate) 함량이 15 wt% 이하로 Graft 공중합된 접착성 폴리올레핀 수지와 경쟁력은 약하다고 생각된다.

3. 접착성 수지의 특성 및 용도

접착성 폴리올레핀수지는 폴리올레핀수지가 갖는 특성인 가공성, 기계적 성질, 위생성, 내화학약품성, 내수증기투과성, 경량성 등의 물성을 그대로 유지하면서 접착성, 인쇄성 및 비극성의 폴리올레핀수지나 극성기재와의 친화력이 있어 복합소재 제조에 널리 이용되고 있다.

이러한 접착성 폴리올레핀의 용도는 금속 Coating, 다층 Film, 다층 Bottle, 다층 Tube, 다층 Sheet, 알루미늄 복합 Panel, 알루미늄 복합 Pipe 등의 제조에 주로 사용되며 복합수지, 합성지, 폴리머얼로이 개발 등에도 사용된다.

3-1. 금속 Coating용

Steel Pipe의 부식방지 및 내화학약품성, 위생성 등을 향상시킬 목적으로 내외부 Coating시 사용된다. 일반적으로 내부 Coating은 접착성수지 Powder를 사용하여 분말 Coating을 하게 되며 외부 Coating은 원형 Die나 T-Die를 통하여 압출하며, 피복층과의 접착층으로 사용된다.

요즈음은 Steel Pipe의 내구성을 높이기 위하여 Epoxy Primer로 1차 Coating한 후 그 위를 접착성수지로 Coating하는 추세이며 이렇게 Coating된 Steel Pipe는 송유관, Gas관, 수도관, 각종 공장의 Chemical Pipe 등에 사용된다.

3-2. 다층 필름용

내수증기투과성, 내기체투과성, 보향성 등이 우수한 포장용 Film을 제조하기 위하여 EVOH, Nylon, Polyester, PVDC 등과 폴리올레핀수지를 조합하여 다층 Film을 제조할 때 접착층으로 사용되며, 공압출법이나 라미네이션방법으로 제조된 Film은 육류나 햄, 소시지, 치즈 등과 같은 육가공품의 포장이나 Retort 식품의 포장재 등에 사용된다.

3-3. 다층 Bottle, 다층 Tube, 다층 Sheet용

다층 Film과 마찬가지로 내기체투과성, 내수증기투과성, 보향성 등이 우수한 용기제조를 위하여 EVOH, Nylon 등과 폴리올레핀수지를 공압출할 때 접착층으로 사용된다.

이렇게 제조된 다층 Bottle은 마요네즈, 케찹, 식용유, 향료, Solvent, 연료 Tank, 농약 등의 용기로 사용된다. 다층 Tube는 화장품, 의약품용 Tube로 사용되며, 다층 Sheet는 잼, 젤리, 주스나 인스턴트식품 용기로 진공성형하여 사용된다.

3-4. 알루미늄 복합 Panel, 알루미늄 복합 Pipe용

알루미늄 판 사이에 폴리올레핀수지를 압출하여 알루미늄/PE/알루미늄

높은 알루미늄 복합 Panel을 제조할 때 알루미늄과 PE의 접착층으로 사용되며, 이렇게 제조된 Panel은 건축물의 내외장용 Panel로 사용된다. 또 PE/AL/PE로 층이 구성되는 파이프 제조시 알루미늄과 PE의 접착층으로 사용되며, 이렇게 제조된 Pipe는 온돌, 온수, 냉수, 가스, Chemical용 배관재로 사용된다.

3-5. 복합수지용

폴리올레핀에 Glass Fiber나 무기 Filler 등을 충전시켜 물성을 보강하거나 개량한 복합수지 제조시 상용화제로 사용된다.

3-6. 합성지용

플라스틱 종이는 다층구조로 이루어지며 이때 층간 접착제로 사용된다. 인쇄성, 내수성 등이 우수하여 지도, 트레이저, 명함, 포스터, 책 등에 사용되는 신소재분야이며 국내수요는 전량 수입되고 있다.

3-7. 폴리머 Alloy용

Nylon, PS, ABS 등과 같은 POLYMER와 폴리올레핀을 Blending 할 때의 상용화제로 사용되며 이렇게 하여 제조된 Alloy는 물성의 상호 보완 및 Cost down이 가능하다.

4. 접착성 수지의 접착 메커니즘

지금까지 접착에 대한 이론은 명확하게 제시된 것이 없으며, 산무수물을 함유하고 있는 접착성수지의 접착기구도 아직 불명확한 점이 많다. 접착성 수지의 접착을 지배하는 주요 인자를 [표1]에 나타내었다.

여기서 특히 중요한 인자인 1, 2에

(표1) 접착성수지의 접착지배 인자

No.	주요인자
1	Bonding force
2	Diffusion of polar group
3	Internal stress
4	Low molecular weight material (weak boundary layer)
5	Viscosity

관해서 지금까지 밝혀진 바를 소개한다. 우선 접착성 수지는 극성재료로서 Polyamide, EVOH, 금속간의 결합력을 나타내는 주요 요인이 무엇인가를 단정하기는 어렵지만, 결합력의 종류는 [표2]에 보인 바와 같다. 접착성수지와 극성재료 간의 결합력은 기재의 종류, 접착조건 등에 지배된다.

접착성수지와 EVOH를 용융 혼련한 후 그 혼합물을 IR로 분석하면 1, 720cm의 ester(COO-) 흡수 peak가 나타나며, 분자량의 척도인 MFR이 저하된다. 이것은 [그림1]의 화학식에서와 같이 접착성수지의 MAH와 EVOH의 -OH기가 반응하여 ester기를 형성함으로써 강력한 결합력을 나타냄은 물론 분자량이 증가한다는 것을 반영하는 것이다.

이와같이 산 무수물의 계면으로의 확산을 용이하게 하기 위해서는 접착조건 및 가공조건이 매우 중요하다.

접착성수지를 이용한 다층 Film의 제조시 접착성수지와 극성기재간의 접착강도에 영향을 미치는 가공조건

(표2) 접착력 PE와 극성재료간의 결합력

결합종류	거리(A)	결합력(Kcal/mol)
Covalent bond	1-2	15-170
Ionic bond	1-2	140-250
Hydrogen bond	2-3	5-10
Van der Waals	3-5	1-5

(표3) 가공조건과 접착강도

가공조건	접착강도
Temperature of molten state	→
Time in melt contact	→
Blow up ratio	→
Take up speed	→
Thickness of adhesive PE	→

으로는 다음과 같은 것이 있다.

▲압출온도 ▲용융상태에서의 접촉시간 ▲가공시의 변형 ▲변형속도 ▲접착성수지의 두께

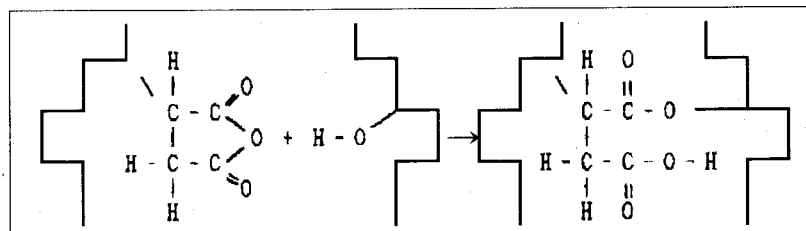
압출온도가 높거나 접촉시간이 길면 MAH의 확산을 용이하게 하므로 접착강도가 감소한다. 따라서 가공조건 최적화가 필수적이다.

또한 접착성 PE와 Polyamide간의 결합은 amide기와의 수소결합은 물론 접착성 PE의 MAH와 반응성이 큰 Polyamide의 말단기인 amino기 사이에 condensation 반응이 일어남으로써 형성된다.

한편 접착성 수지와 금속간의 결합은 강한 primary ionic bond를 형성하는 것으로 알려져 있다.

접착성수지에 도입된 산무수물

(그림1) 접착성수지와 EVOH의 반응



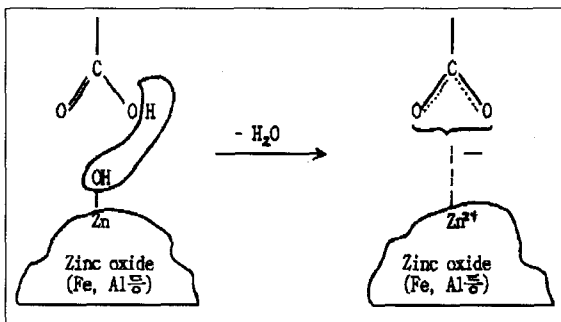
(MAH)은 대단히 반응성이 크기 때문에 극성물질과의 사이에 강한 결합력을 부여한다. 이와같은 결합은 용융상태에서 극성물질과의 접촉시에 접착성수지의 산무수물(MAH)이 열역학적으로 접촉계면에 확산하여 계면에서의 농도가 높아짐으로써 강한 결합력이 생긴다. [그림4]는 산무수물기(MAH)의 접착계면에서의 확산을 도식적으로 보여준다.

한양화학(주)에서도 Extruder에서 Reactive Extrusion에 의한 Mechanical Grafting 방법으로 접착성 폴리올레핀수지를 개발하여 88년에 특허출원 후 X9260A란 Grade명으로 상품화하였으나 시장확보가 아주 미미한 상태이다.

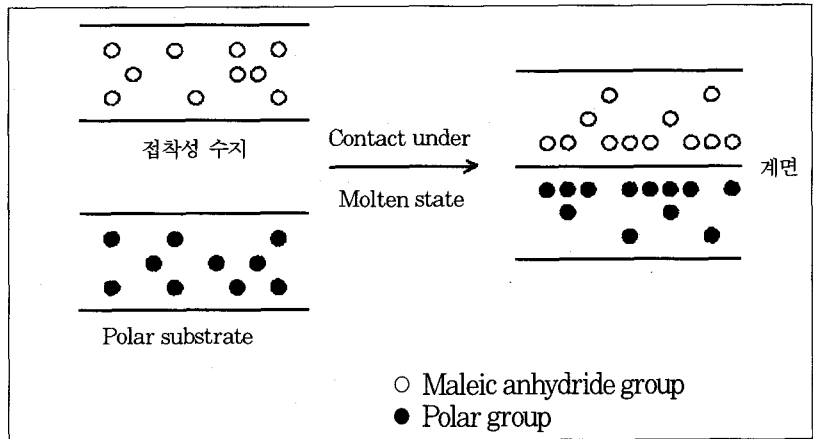
(주)유공에서는 91~93년에 걸쳐 Reactive Extrusion에 의한 Mechanical Grafting 방법으로 접착성 폴리올레핀수지를 자체기술로 개발하였으며, 93년에 '폴리글루'란 상품명으로 상업화하였다. 또한 상업화하기 전인 92년에 알루미늄 복합 Pipe인 Kitec Pipe 제조에 사용하던 DSM사의 Plexar를 수입대체하고 Kitec Licensee에 수출을 추진중이며 일부 수출도 실시하였다.

일반적으로 Mechanical Grafting 방법의 단점으로 인식되어온 미

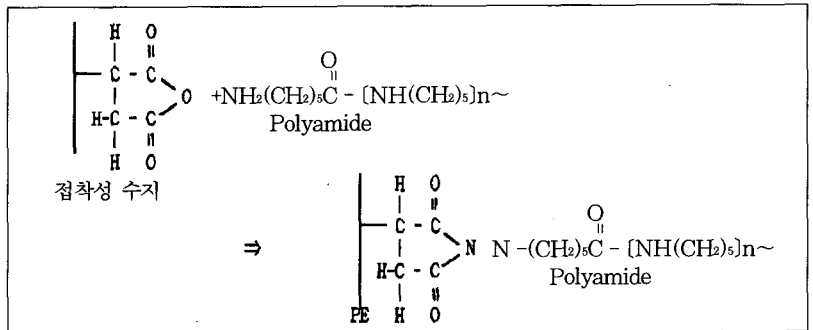
(그림4) 접착성수지와 금속간의 ionic bonds



(그림2)접착성수지의 Maleic anhydride group의 확산 Model



(그림3) 접착성수지와 Nylon과의 condensation 반응



반응 Monomer, 접착력 열세, 내후성, 순도 등의 문제점들을 완전히 극복함으로써 Solution Grafting 방법에 의한 접착성 폴리올레핀수지와 경쟁하고 있다. 또 이들보다 후발업체인 대림산업, 현대석유화학, 삼성중합화학 등에서도 접착성 폴리올레핀을 개발하기 위하여 연구중에 있다.

5. 국내 개발현황

국내의 접착성 폴리올레핀수지 개발은 호남석유화학에서 84~91에 걸쳐 한국화학연구소

와 2년간의 공동연구, 자체연구 등을 통하여 연 200톤 규모의 Plant를 건설하여 '애드폴리'란 상품명으로 92년에 상업화하였다.

(주)유공의 경우 Mechanical Grafting 방법으로 출발하였으나 여러 가지 문제점에 봉착하여 Solution Grafting 방법으로 바꾸었으며, Licenser인 일본의 Mitsui Petrochemical사의 영향을 많이 받는 것으로 알려졌다.

6. 향후 전망

접착성 폴리올레핀수지는 인스턴트식품, 육가공품, 육류 등을 중심으로 한 식품포장용 Film의 수요증가

와 신선도유지, 유통기간 연장 등의 요구에 따라 수요가 꾸준히 증가할 것으로 예상된다. 다층용기나 다층 Sheet도 내공기투과성, 내수증기투과성, 보향성 등의 목적으로 수요증가가 예상된다.

Steel Pipe의 Coating용으로 국내에서는 아직도 접착제 Coating이나 분말 Coating 방식을 주로 사용하고 있으나 선진국의 추세로 보아 서서히 접착성수지의 압출 Coating으로 변화가 예상된다.

특히 지금까지는 주로 외부에만 Coating을 실시하였으나 내부 Coating이 각광을 받을 것으로 예상되며 위생 상수도 Pipe를 중심으로 급성장 가능성이 기대된다.

이밖에도 건축자재인 알루미늄 복합 Panel, 알루미늄 복합 Pipe를 중심으로 지속적인 성장이 예상되므로 상가에서 언급한 세 가지 용도, 즉 식품포장용, 철관 내외부 Coating 용, 건축자재용으로 성장이 꾸준히 지속되어 연 평균 15% 이상의 고성장이 기대된다.

7. (주)유공의 폴리글루에 대하여

접착성 폴리올레핀수지의 제조는 극성 Monomer를 Grafting시켜 Graft copolymer인 SEED를 제조하는 공정과 제조된 SEED를 사용하는 용도에 맞게 분자를 설계하여 Blending하는 공정으로 나누어진다.

극성 Monomer를 Grafting하여 SEED를 제조하는 방법은 Reactor에서 Solvent에 녹여 Grafting시키는 Solution Grafting법과 Extruder에서 반응압출시키는 Mechanical Grafting법으로 나누어진다.

Mechanical Grafting법은 Solution에 비해 미반응 Monomer의 잔류량이 많고 Grafting효율이 낮으며 작업환경이 열악하다는 단점이 있었으나 Screw configuration의 최적화, 체류시간, 반응온도, 미반응 Monomer제거, Formulation 최적화 등을 통하여 단점을 극복하고 접착력이 우수한 접착성 폴리올레핀수지를 Extruder에서 연속적으로 생산하게 되어 투자비나 생산 Cost를 획

기적으로 낮출 수가 있었으며, 수요 변화에 능동적으로 대처할 수 있게 되었다. 그러나 폴리글루는 아직 초기단계로 Grade 다양화를 위한 연구가 병행되고 있으며, 개발이 완료된 Grade는 적극적으로 국내시장을 개발함은 물론 해외시장 개척도 활발히 진행중이다.

폴리글루는 미반응 Monomer의 잔류량이 Solution Grafting에 의한 것과 비교하여 동등수준 이하로 지금까지 소극적이었던 다층 Film, 다층 Tube, 다층 Sheet 등의 식품포장용으로도 시장확대가 기대된다.

폴리글루의 특성은 첫째, 극성기재(금속, 목재, 플라스틱 등)와의 접착력이 우수하다. 둘째, 시간이나 외부환경(자외선, 열, 수분 등) 변화에도 강력한 접착력을 그대로 유지한다. 셋째, PE나 PP와 마찬가지로 가공성이 우수하다. 넷째, PE나 PP의 우수한 기계적물성, 내열성, 내화학약품성, 내후성 등이 그대로 유지된다.

(표4) 유공의 접착성 수지 '폴리글루'의 물성표

물성	시험방법	단위	LE149V	LE110U	LE310M	ME308G	ME509B	HB800D	RS231H	RS340B
			DPE TYPE	LLDPE TYPE	LLDPE TYPE	MDPE TYPE	MDPE TYPE	HDPE TYPE	PP TYPE	PP TYPE
M.I.	ASTM D 1238	g/10min	1.50	2.2	0.6	4.8	0.30	0.22	2.3	7.0
밀도	ASTM D 1505	g/cm ³	0.921	0.921	0.930	0.931	0.943	0.955	0.90	0.90
항복점 인장강도	ASTM D 638	kg/cm ²	190	190	190	200	210	300	370	270
파단점 신율	ASTM D 638	%	>850	>850	>850	>800	>800	>800	>500	>500
경도	ASTM D 2240	Shore D	55	55	55	56	62	67	-	76
접착력	Y.K METHOD	kg/cm	2.4	2.4	2.2	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
VICAT 연화점	ASTM D 1525	°C	102	102	103	107	119	125	155	150
성형방법	EXTRUSION COATING		○	○	○	○	○	-	-	-
	FILM		○	○	○	○	-	-	○	○
	SHEET		○	○	○	○	-	○	○	○
	다층 BLOW		○	○	-	-	-	○	-	○

주: 상기물성은 대표치임.