

메탈로센 폴리올레핀을 이용한 핫멜트 점착제의 제조 및 특성

심재호 · 성익경 · 이정준[†]

코오롱인더스트리(주)
(2013년 5월 29일 접수, 2013년 6월 18일 수정, 2013년 6월 20일 채택)

Adhesion Properties of Hot-Melt Pressure Sensitive Adhesives Based on Metallocene Polyolefin

Jaeho Shim, Ickkyeung Sung, and Jungjoon Lee[†]

Kolon Industries, Inc., Yeosu 555-280, Korea
(Received May 29, 2013; Revised June 18, 2013; Accepted June 20, 2013)

요약: 본 연구에서는 메탈로센 폴리올레핀(metallocene polyolefin, me-PO)과 점착부여제(tackifier)를 이용해 열용융형 감압점착제(hot-melt pressure sensitive adhesives, HMPSAs)를 제조하여 물리적 특성을 확인하였고, me-PO가 HMPSAs의 용도에서 스타이렌계 블록 코폴리머(styrenic block copolymers, SBCs)를 대체하여 사용 가능한지에 대해 고찰하였다. 또한, me-PO를 베이스 폴리머로 사용한 HMPSAs의 성능을 최적화하기 위하여 점착부여제가 가져야 할 특성을 알아보고자 하였다. me-PO를 이용하여 Dahlquist Criterion을 만족하는 HMPSAs를 얻기 위해서는 점착부여제와 함께 10% 이상의 프로세스 오일을 혼합 사용하여야 했고, Spray Type의 Applicator에 적합한 수준의 점도를 가지는 HMPSAs를 얻기 위해서는 상대적으로 결정화도가 낮은 제2의 me-PO를 사용해야 했다. 그리고, 분자량이 큰 점착부여제를 사용하면 SBCs계 HMPSAs에 비해 부족한 유지력을 개선시키는데 기여하는 것으로 밝혀졌다.

Abstract: In this study, a series of hot-melt pressure sensitive adhesives (HMPSAs) based on metallocene polyolefin (me-PO) were prepared to investigate their possibility of replacing the HMPSAs based on styrenic block copolymers (SBCs). In addition, to optimize the performance of HMPSAs based on me-PO, several tackifiers having different softening point and molecular weight were evaluated. To achieve the HMPSAs which can satisfy the Dahlquist Criterion, hot melts required over 10% of process oil. To obtain the HMPSAs having low viscosity which can be applied by a spraying type applicator, secondary polymer having relatively low crystallinity was required. And, tackifier having high molecular weight attributed to increasing the cohesive strength of me-PO based HMPSAs.

Keywords: hot melt pressure sensitive adhesives, tackifier, metallocene polyolefin

1. 서론

감압점착제(pressure sensitive adhesives, PSAs)는 유연한 재료간 표면 점착에 매우 용이하여 테이프, 라벨, 플렉시블 웹, 제품 조립 용도 등 다양한 응용 분야에 사용되고 있다[1].

열용융형 감압점착제(hot-melt pressure sensitive adhesives, 이하 HMPSAs)는 우수한 응용 물성과 용제형 점

착제의 환경적 우려로 인해 최근 널리 대중화되었고, 점착제가 사용되는 모든 영역에서 중요성이 부각되고 있다[2,3]. HMPSAs는 100% 고체의 열가소성 컴파운드로, 점착력을 발현하기 위하여 어떠한 용제도 필요로 하지 않는다[4]. 또한, 상온에서 고체 상태이나 열을 주면 액체 상태가 되어 점착 기재에 도포된 후 식으면서 고화되어 점착이 이루어지기에 빠르고 강한 점착력이 요구되는 조립 공정에서 사용된다[5].

HMPSAs 산업은 열가소성의 스타이렌계 블록 코폴리머(styrenic block copolymers, 이하 SBCs)가 개발된 이

[†]Corresponding author: Jungjoon Lee (jjlee@kolon.com)

Table 1. Physical Properties of Base Polymers

Properties	OBC	POP	SIS	Test method
Density, g/cm ³	0.866	0.870	0.920	ASTM D 792
Melt Index, g/10 min	15	1000	2.2	190°C, 2.16 kg
T _m , °C	118	67.8	-	DSC
Tensile Strength, MPa	3.00	1.55	28	ASTM D412

OBC : Olefin Block Copolymer (DOW, INFUSE™9807)

POP : Polyolefin Plastomer (DOW, AFFINITY™GA1900)

SIS : Styrene-Isoprene-Styrene (Kraton, D1161 J)

Table 2. Physical Properties of Tackifiers

Properties	HCR1	HCR2	HCR3	HCR4	Test method
Softening Point, °C	90	100	110	100	ASTM E 28
T _g , °C	44	53	62	54	DSC
Color, Hazen	20	20	80	20	ASTM D 1544
Molecular Weight (Mw)	520	570	650	1,000	GPC

HCR1 : Hydrocarbon resin (Kolon Industries, SUKOREZ® SU-90)

HCR2 : Hydrocarbon resin (Kolon Industries, SUKOREZ® SU-500)

HCR3 : Hydrocarbon resin (Kolon Industries, SUKOREZ® SU-210)

HCR4 : Hydrocarbon resin (Kolon Industries, SUKOREZ® SU-700)

후 크게 발전하였다. SBCs는 1960년대 KRATON POLYMER사에 의해 개발 및 상업화되었고, 일반적으로 많이 사용되는 SBCs에는 styrene-butadiene-styrene (SBS), styrene-isoprene-styrene (SIS)과 이것을 수소 첨가한 styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS), styrene-ethylene-propylene-styrene (SEPS) 등이 있다. SBCs는 음이온 중합을 통해 엘라스토머 영역과 스타이렌 영역, 이 두 개의 유리전이영역을 구성하여 만들어지는데 이런 구조적인 특성으로 접착제, 실란트, 코팅 및 필름 등 다양한 분야에서 폭넓게 이용되고 있다[6-9]. 특히 접착제 분야에서는 기저귀 등 위생제 용품용 접착제로의 사용 증가로 SBCs의 수요는 급격히 증가되었다.

그러나 SBCs는 높은 가격과 장기 노화 성능이 검증되지 않는다는 점에서 단점을 가지고 있다. SEBS, SEPS 등 일부 SBCs는 장기 노화 성능이 뛰어나기는 하지만 이는 일반적인 접착제 용도로 사용하기에는 너무 고가이다. 최근 이러한 SBCs의 단점을 극복하기 위한 대체제를 개발한 결과, amorphous poly-alpha olefins (APAO)이 소개되었고 생리대, 특수 라벨, 제품 조립 용도로 일부 SBCs를 대체하여 사용되었으나 SBCs대비 물성적인 한계가 있어 사용 용도가 제한적이었다[10,11]. 최근에는 메탈로센 촉매 기술 발전으로 분자량과 분자 구조가 조절된 메탈로센 폴리올레핀(metallocene based polyolefin, 이하 me-PO)의 상업화가 잇따르고 있으며, 접·접착 분야의 폴리머로 사용 가능한 제품들이 등장하고 있다. 그 중 특히 올레핀 블록 코폴리머(olefinic

block copolymers, 이하 OBCs)는 SBCs를 대체 가능한 폴리머로 소개되고 있다. OBCs는 낮은 코모노머 함량과 높은 용융온도를 가지며 결정화 가능한 에틸렌-옥텐 블록과, 높은 코모노머 함량과 낮은 유리전이온도를 가지는 무정형의 에틸렌-옥텐 블록으로 구성되어 있다. 이런 me-PO를 이용하여 최적화된 HMPSAs를 제조하기 위해서는 적절한 점착부여제(tackifier)의 선택이 중요하다.

따라서 본 연구에서는 최근 이슈가 되고 있는 me-PO를 활용하여 HMPSAs를 제조하고 기계적 물성, 열적 특성 등을 평가하였으며, 점착부여제의 특성에 따른 점착성능의 변화를 알아보려고 하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

HMPSAs를 제조하기 위한 폴리머로는 Table 1과 같이 Kraton사의 SIS (D1161J), Dow사의 me-PO (Affinity™ GA1900, Infuse™ 9807)를 사용하였고, 점착부여제는 Table 2와 같이 코오롱인더스트리(주)의 SUKOREZ® (SU-90, SU-500, SU-210, SU-700)를 사용하였다. 또한 프로세스 오일은 서진화학의 파라핀계 오일(KL-240)을 사용하였고, 산화방지제는 송원산업의 Songnox-1010을 사용하였다.

Table 3. HMPSAs Formulations (parts by weight)

HMPSA	Components								
	HCR1	HCR2	HCR3	HCR4	OBC	POP	SIS	Oil	A.O
A1	30				70				0.5
A2	40				60				0.5
A3	50				50				0.5
A4	60				40				0.5
A5	70				30				0.5
B1	60				40			5	0.5
B2	60				40			10	0.5
B3	60				40			15	0.5
B4	60				40			20	0.5
C1	57				25			18	0.5
C2		57			25			18	0.5
C3			57		25			18	0.5
D1		57					25	18	0.5
D2		57			12.5	12.5		18	0.5
D3				57	12.5	12.5		18	0.5

* A.O : Antioxidant

2.2. 열용융형 감압점착제의 제조

본 연구에서 me-PO와 SIS를 기본 폴리머로 하여 HMPSAs를 제조하였고, 각 재료의 혼합비에 대한 세부 사항은 Table 3에 나열하였다. 300 mL SUS 비커에 용융이 쉬운 점착부여제, 프로세스 오일 그리고 산화방지제를 먼저 넣고 온도 조절이 가능한 오일배스에서 180°C, 10 min간 방치한 뒤, 50 rpm의 속도로 교반을 시작하면서 나머지 폴리머를 20 min에 걸쳐 천천히 투입하였고, 이후 1 h 30 min간 같은 속도와 온도에서 교반하며 제조하였다.

2.3. 열용융형 감압점착제의 물성 분석

연화점은 연화점 측정기(RKA-2, Petrotest)를 이용하여 ring & ball 분석법(ASTM E 28)으로 확인하였고, 용융점도는 브룩필드 점도계(brookfield viscometer, spindle no.27)를 사용하여 측정하였다(ASTM D 3236). 유리전이 온도(T_g)는 DSC (differential scanning calorimeter, DSC 2910, TA Instruments)를 이용하여 -80~120°C 범위에서 10 °C/min의 승온 속도로 분석하였다. 유변학적 특성은 rheometer (AR-2000, TA Instruments)를 사용하여 두께 2 mm, 직경 8 mm인 시편을 1 Hz의 전단속도와, -40~130°C 범위에서 7°C/min의 승온 속도로 분석하였다.

2.4. 열용융형 감압점착제의 점착 성능 평가

제조된 HMPSAs를 이축연신 폴리프로필렌(biaxially

oriented polypropylene, BOPP) 필름에 Hot Melt Coater (HLC-101, ChemInstruments)를 이용하여 25 µm의 두께로 코팅한 뒤, 일정한 온도(23°C)와 습도(65%)가 유지되는 조건에서 8 h 동안 방치한 후 점착 성능을 평가하였다.

점착력(tack)은 rolling ball tack tester (PSTC-6)와, loop tack tester (LT-1000, ChemInstruments)로 측정하였다. Loop Tack 측정을 위해 점착제가 도포된 필름을 폭 1인치, 길이 12인치의 시험편을 준비하여 사용하였다.

180° 박리 강도(180° peel strength)는 HMPSAs가 코팅된 필름을 폭 1인치로 절단하여 SUS재질의 시험판에 1 kg 하중으로 점착시키고 인장시험기의 아랫 부분에 고정시킨 후, 점착된 필름을 시험판과 180°가 되도록 위쪽으로 들어 올린 다음 12인치/min의 속도로 인장시켜 시험편과 시험판이 분리될 때의 하중을 측정하였다 (PSTC-1).

유지력(holding power)은 점착제가 도포된 필름을 폭 1인치로 절단하여 SUS재질의 시험판에 1 kg 하중으로 점착시키고, 50°C로 유지된 열풍오븐 내에서 시험편에 1 kg 하중의 추를 매달아 시험편과 시험판이 분리될 때까지의 시간을 측정하였다. 전단점착과괴온도(shear adhesion failure temperature, SAFT)의 측정은 유지력과 같은 방법으로 시험편을 준비한 뒤, 열풍 오븐내에서 0.4 °C/min의 속도로 승온하면서 시험편과 시험판이 분리될 때의 온도를 확인하였다.

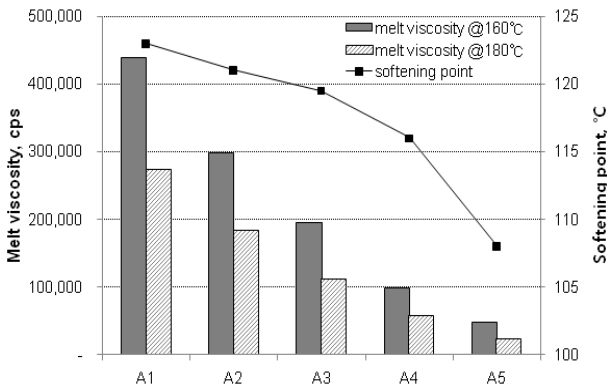


Figure 1. Melt viscosity and softening point of HMPASs as a function of tackifier contents in hot melts.

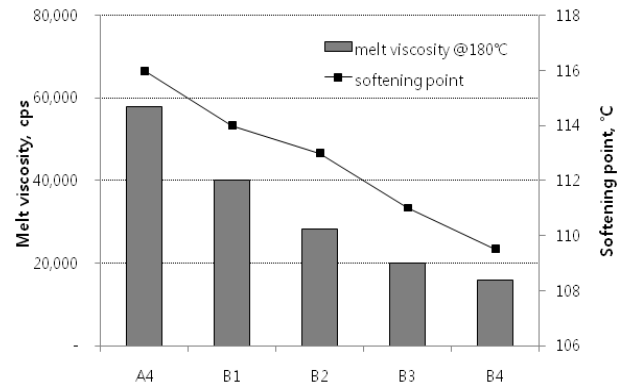


Figure 3. Melt viscosity and softening point as a function of oil contents in HMPASs.

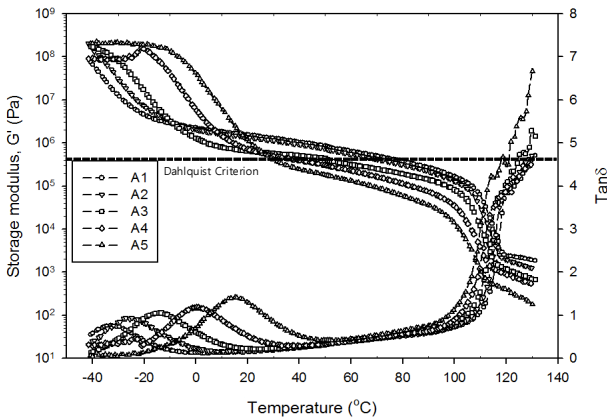


Figure 2. Variation of storage modulus (G') and tan δ as a function of tackifier contents in hot melts.

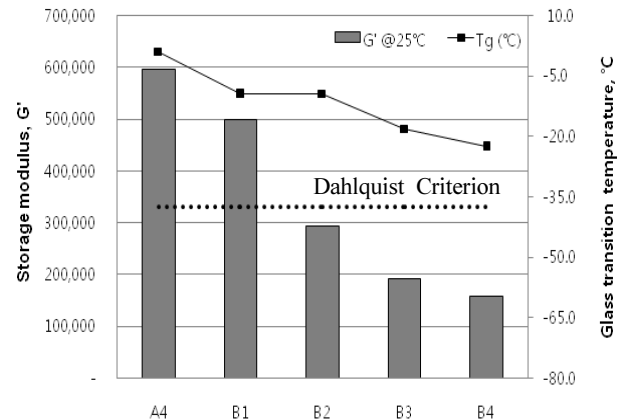


Figure 4. Storage modulus at 25°C and tan δ of elastomeric region as a function of oil contents in HMPASs.

3. 결과 및 고찰

3.1. OBCs와 점착부여제의 함량별 물성 변화

OBCs와 점착부여제만의 배합으로 제조한 HMPASs는 Figure 1에서와 같이 점착부여제의 함량이 증가될수록 연화점 및 용융점도가 뚜렷이 낮아지는 경향을 보이는 하지만, 점착부여제가 70%까지 배합된 경우에도 160°C에서의 점도가 50,000 cps 이상으로 매우 높은 수준이어서 Spray Type의 Applicator 용도로는 부적합한 수준이었다. Figure 2의 점탄성 거동 결과로 보면, 점착부여제의 함량 증가에 따라 HMPASs의 엘라스토머 영역의 유리전이온도가 비례적으로 증가하는 경향으로 보아 사용된 점착부여제가 OBCs의 엘라스토머 영역에 충분히 상용됨을 확인할 수 있었다. 한편, 점착제는 점착제의 점착 표면에너지가 피착물의 점착 표면에너지보다 작을 때 피착물과의 젖음성이 나타나 비로소 점착력 발현이 가능하고, 이를 유변학적으로 해석할 때 storage modulus G'값이 3.3×10^5 Pa 이하(Dahlquist Criterion)에서 점착제의 점착력 발현이 가능하다[12,13]. 하

지만 OBCs와 점착부여제만의 배합으로 제조한 HMPASs의 plateau영역은 25°C 상온에서 Dahlquist Criterion을 만족하지 못하기에, 점착성을 발현하지 못하는 것을 확인하였다.

3.2. 프로세스 오일 첨가량에 따른 물성 변화

점착성을 발현하는 배합을 확인하고자, OBCs와 점착부여제 함량을 각각 40 wt%와 60 wt%로 고정하고 프로세스 오일을 5%에서 20%까지 추가로 첨가하여 HMPASs를 제조한 후 물성변화를 확인하였다. Figure 3에서와 같이 프로세스 오일 첨가량을 증가시킬수록 연화점과 용융점도는 비례적으로 낮아지는 경향을 보였지만, 용융점도는 여전히 높았다. 점탄성 거동의 값을 정리한 Figure 4에서는 프로세스 오일 첨가량이 10% 이상일 때 상온에서 storage modulus G'값이 Dahlquist Criterion을 만족하는 것을 확인하였고, 이때 엘라스토머 영역의 유리전이온도는 감소하는 경향을 보였다.

Table 4. Physical Properties and Adhesive Performance of HMPSAs as a Function of Softening Point of Tackifier

Properties	HMPSA						
	C1	C2	C3	D1	D2	D3	
Softening Point, °C	105.5	107	107.5	85	89	90	
Melt Viscosity (cps)	160°C	10,823	11,125	12,318	2,900	2,517	3,027
	180°C	5,826	6,262	6,925	1,843	1,241	1,445
T _g by rheometer, °C	-13.9	-9.1	-2.8	2.1	-4.6	8.8	
G' by rheometer @25°C	91,490	124,900	125,600	23,340	72,710	151,558	
Loop Tack (gf/in)	Initial	897	1,005	1,134	1,677	1,415	1,948
	Aged	569	638	720	1,002	806	1,109
180° Peel-Strength (gf/in)	Initial	1,132	1,372	1,639	1,136	2,131	2,361
	Aged	777	926	1,128	1,209	1,497	1,946
Holding Power (min)	Initial	22	42	70	114	30	80
	Aged	46	86	144	235	62	146
SAFT (°C)	Initial	54	57	63	67	60	68
	Aged	59	61	66	76	65	77

* Aged : 70°C × 72 h

3.3. 점착부여제 연화점별 물성과 점착성능의 변화

Table 4의 C1, C2 그리고 C3의 결과에서와 같이 사용된 점착부여제의 연화점이 20°C 가량 증가될 때 HMPSAs의 연화점은 2°C 정도밖에 증가되지 않아 영향이 미미하였다. 용융점도의 경우 연화점 증가에 따라 함께 증가되는 경향을 보이기는 하지만 증가폭이 그리 크지는 않았다. 25°C에서 storage modulus G' 값은 Dahlquist Criterion을 만족하는 범위 내에서 증가되는 경향을 보였다. 점착 성능면에서는 점착부여제의 연화점이 증가될 때 점착제의 점착력 및 유지력 모두 우수해지는 경향을 보였다.

3.4. 폴리머 타입별 물성과 점착성능의 변화

HMPSAs의 저점도화 배합을 확인하고자 상대적으로 결정화도가 낮은 타입의 me-PO계 폴리머인 폴리올레핀 플라스틱머(polyolefin plastomers, 이하 POPs)를 OBCs와 동일 비율로 혼합하여 HMPSAs를 제조한 후 물성변화를 확인하였다. Table 4의 C2, D1 그리고 D2의 결과에서와 같이 OBCs에 POPs를 혼합 사용함으로써 HMPSAs의 연화점과 점도가 SIS사용 HMPSAs와 유사 수준으로 낮아지는 것을 확인했다. 점착 성능면에서는, me-PO를 사용한 HMPSAs가 SIS를 사용한 것에 비해 loop tack은 약간 낮은 수준이었으나 그 차이는 크지 않았고, 180° 박리 강도는 우수하였다. 그러나 유지력은 me-PO를 사용한 HMPSAs가 SIS를 사용한 것에 비해 낮은 값을 보이기에 이에 대한 개선이 필요하다.

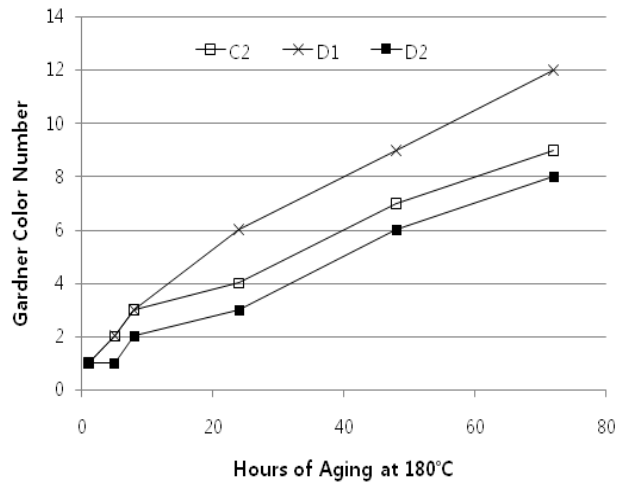


Figure 5. Color stability of HMPSAs as a function of hours of aging.

한편 Figure 5에서와 같이 me-PO를 사용한 HMPSAs는 SIS를 사용한 것에 비해 고온에서 색상 변색에 대한 저항성이 우수한 것을 확인할 수 있다. 이 점은 HMPSAs의 제조 및 사용 시 높은 온도에서 열화되어 발생하는 탄화물과 점착제 색상 저하 등의 문제를 개선할 수 있을 것으로 사료된다.

3.5. 점착부여제의 분자량에 따른 물성 변화

me-PO계 폴리머를 사용한 HMPSAs의 제조에서 적용 가능한 점착부여제의 최적 물성을 확인하기 위해

분자량이 다른 점착부여제를 사용하여 HMPSAs를 제조한 후 물성을 확인하였다. Table 4의 D2 그리고 D3의 결과에서와 같이 큰 분자량의 점착부여제를 사용한 HMPSAs의 연화점과 점도가 다소 증가한 경향을 보였고, 25°C에서 storage modulus G' 값 또한 Dahlquist Criterion을 만족하는 범위 내에서 증가하였다. 접착 성능면에서는 큰 분자량의 점착부여제를 사용함에 따라 접착력과 유지력이 모두 우수해지는 경향을 보였다. Table 4의 D1 그리고 D3의 결과에서 보면 SIS사용 HMPSAs에 비해서도 접착력과 180° 박리 강도는 우수하였고, 부족했던 유지력도 개선됨을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 me-PO를 사용하여 제조 조건을 달리 하며 HMPSAs를 제조하고 이를 SBCs계 HMPSAs와 비교 분석하였다. 세부적으로는 me-PO가 SBCs를 대체하여 사용 가능한지와 me-PO사용 HMPSAs의 성능을 최적화하기 위하여 점착부여제가 가져야 특성을 살펴본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

me-PO를 사용하여 Dahlquist Criterion을 만족하는 HMPSAs를 제조하기 위해서는 점착부여제와 함께 10% 이상의 프로세스 오일을 혼합 사용하여야 하고, 또한 OBCs이외에 상대적으로 결정화도가 낮은 me-PO계 폴리머인 POPs를 혼합 사용함으로써 Spray Type의 Applicator에 적합한 수준의 점도를 가지는 HMPSAs 제조가 가능하다. 접착 성능 중 SIS사용 점착제에 비해 유지력이 부족한 단점은 분자량이 큰 점착부여제를 사용함으로써 개선 가능하다.

참 고 문 헌

1. D. Satas, Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology (1989).
2. A. T. Hu, R. S. Tsai, and Y. D. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **37**, 1863 (1989).
3. S. U. Ahmed, 2001 Hot Melt Symposium, TAPPI (2001).
4. N. R. Jarvis, *Adhes. Age*, **38**, 26 (1995).
5. L. D. Turreda, Y. Sekiguchi, M. Takemoto, M. Kajiyama, Y. Hatano, and H. Mizumachi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 409 (1998).
6. D. Satas, Adhesive Products, in the United States, Handbook of Pressure-sensitive Adhesive Technology, Sec. Ed., Chapt. 1, Van nostrand Reinhold, New York (1989).
7. N. D. Keyzer and X. Juyldermans, Hydrogenated Styrenic Block Copolymer Offers Benefits for PSAs, Adhesives & Sealant Industry, May (2003).
8. N. Nakajima, R. Babrowicz, and E. R. Harrell, *J. Appl. Polym. Sci.*, **44**, 1437 (1992).
9. F. C. Jagisch and J. M. Tancrede, Styrenic Block Copolymers.
10. M. Karvo, Latest Development in Rosin Esters for Hot Melt Adhesives 22nd Munich Adhesive and Finishing Seminar, Munich, Germany (1997).
11. D. W. Bamborough, Amorphous Poly-alpha Olefins in Hot Melt Pressure Sensitive Adhesives (1989).
12. S. S. Heddleson, D. D. Hamann, and D. R. Lineback, The Dahlquist Criterion: Applicability of Rheological Criterion to the Loss of Pressure-Sensitive Tack in Flour-Water Dough (1993).
13. C. A. Dahlquist, Proc. Nottingham Conf., Fundamentals and Practise, Mac Laren & Sons, London (1966).