접착 및 계면 제15권 제4호, 2014년
〈연구논문(Original Article)〉
Journal of Adhesion and Interface
Vol.15, No.4, 2014

수첨 DCPD계 석유수지를 이용한 SBCs계 핫멜트점착제의 접착성능 연구

심재호 · 김윤호 · 이정준†

코오롱인더스트리(주)
(2014년 11월 27일 접수, 2014년 12월 8일 수정, 2014년 12월 11일 채택)

A Study on Adhesion Performance of Styrene-Block-Copolymer Based Hot Melt Pressure Sensitive Adhesives with Dicyclopentadiene Based Hydrogenated Hydrocarbon Resins

Jaeho Shim, Yunho Kim, and Jungjoon Lee†

Kolon Industries, Inc., Yeosu 555-280, Korea
(Received November 27, 2014; Revised December 8, 2014; Accepted December 11, 2014)

요 약: Dicyclopentadiene (DCPD)계 석유수지는 많은 분야에서 점착부여수지로 널리 사용되고 있다. 특히, 수소첨가 반응으로 수지 내 이중결합을 수소로 치환시킨 수첨(水添) DCPD계 석유수지는 무색투명의 색상과 빛과 열에 대한 우수한 안정성으로 인해, 고급 핫멜트접착제(hot melt adhesives, 이하 HMAs) 또는 열용융형 감압접착제(hot melt pressure sensitive adhesives, 이하 HMPSAs) 용도에 널리 사용되고 있다. 본 논문에서는 다양한 수첨 DCPD계 석유수지가 SIS와 SBS와 같은 SBCs를 기본 엘라스토머로 사용한 HMPSAs에서 점착부여수지로 사용될 때의 접착성능에 대해 논의하며, 점착부여수지의 특성과 HMPSAs의 접착성능과의 상관관계를 보여준다. 높은 연화점의 점착부여수지를 사용할 수록 HMPSAs의 T_g, 연화점 그리고 crossover temperature가 높아졌다. 높은 방향족 모노머 함량의 점착부여수지를 사용할 경우에는, PSAs의 crossover temperature 및 연화점 감소로 확인할 수 있듯이 PSAs의 내열온도를 저하시키는 경향을 보였다.

Abstract: Dicyclopentadiene (DCPD)-based hydrocarbon resins are widely used as tackifiers in many applications. In particular, hydrogenated DCPD-based hydrocarbon resins are widely used in premium hot-melt-type adhesives such as hot melt adhesives (HMAs) and/or hot melt pressure-sensitive adhesives (HMPSAs), because are water-white in color and possess excellent stability to light and heat. This article discusses the adhesive performance of various hydrogenated DCPD resins when they are used as tackifiers in styrene-block-copolymer (SBC)-based HMPSAs. This article shows the correlation between the characteristics of tackifiers and the adhesive performance of SBC-based HMPSAs. The higher the softening point of the tackifier, the higher is the T_g, softening point, and crossover temperature of the PSAs. High aromatic H wt% content reduces the high-temperature resistance of PSAs, as suggested by the decrease in the crossover temperature and softening point of the PSAs.

Keywords: *DCPD, tackifier, hydrogenated hydrocarbon resin, HMPSAs, SBCs, Rheology*

1. 서 론

석유수지는 저분자량, 무정형의 열가소성 수지로 정의되는데, 다양한 접착제 용도에서 점착부여제, 고무 컴파운드의 가공 보조제, 페인트 또는 잉크의 물성 조절제, 그리고 폴리프로필렌 수지의 개질제 등으로 널리 사용되고 있다[1,2].

Dicyclopentadiene (DCPD)계 석유수지는 주요한 두 가지 유형이 있는데, 주로 DCPD로만 구성되어 있는 DCPD 수지와 DCPD와 함께 스티렌, 알파메칠스치렌, 비닐톨루엔 또는 혼합된 방향족계 모노머 성분을 상당량 함유하는 DCPD-C9 수지가 그것이다. 특히, 수소첨가 반응으로 수지 내 이중결합을 수소로 치환시킨 수첨(水添) DCPD계 석유수지는 무색투명의 색상과 빛

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

Table 1. Styrene Block Copolymers Used in this Study

Grades	Melt Flow Rate (190°C/2.16 kg)	Hardness Shore A	300% Modulus (MPa)	Styrene (%)
D1161	2.2	37	0.9	15
Tufprene A	2.6	85	2.5	40

* D1161 was supplied from KRATON.
* Tufprene A was supplied from ASHAIKASEI.

Table 2. Tackifiers Used in this Study

Grades	Softening Point (°C)	Molecular Weight (M_z)	Aromatic H (wt% by ^{1}H NMR)	Hydrogenation Level of Non-Aromatic C=C
SU-90	90	810	0	95%
SU-100	105	970	0	95%
SU-120	120	1370	0	95%
SU-500	103	1050	0	99%
SU-525	125	1250	0	99%
SU-100S	103	1050	1	95%
SU-210	110	1130	1	90%
SU-230	130	1500	1	90%
H-2120	120	1270	1	85%
H-2300	103	1080	3	85%
SU-420	120	1300	4	95%
SU-490	90	940	8	95%
SU-400	103	1150	8	95%

* All tackifiers were supplied from KOLON INDUSTRIES.

과 열에 대한 우수한 안정성으로 인해, 고급 핫멜트접착제(hot melt adhesives, 이하 HMAs) 또는 열용융형 감압접착제(hot melt pressure sensitive adhesives, 이하 HMPSAs) 용도에 널리 사용되고 있다[3].

일반적으로 이러한 점착부여수지들은 연화점, 방향족계 모노머의 함유 정도 그리고 수첨율 등으로 특징지어지는데, 엘라스토머와 함께 배합될 때, 점착부여수지의 이러한 특징들은 최종 배합물의 접착성능에 영향을 미친다.

감압접착제(pressure sensitive adhesives, 이하 PSAs)는 유연한 재료간 표면 접착이 매우 용이하여 테이프, 라벨, 플렉시블 웹, 제품 조립 용도 등 다양한 응용분야에 사용되고 있다[3]. HMPSAs는 우수한 응용 물성을 가짐과 동시에 용제형 PSAs가 가지고 있는 환경적 우려로 인해, 이의 대체로 최근 널리 대중화되었고, 접착제가 사용되는 모든 영역에서 중요성이 부각되고 있다[4,5]. HMPSAs는 100% 고체의 열가소성 컴파운드로, 접착력을 발현하기 위하여 어떠한 용제도 필요로 하지 않는다[6]. 또한, 상온에서 고체 상태이나 열을 주면 액체 상태가 되어 접착 기재에 도포된 후 식으면서 고화되어 접착이 이루어지기에 빠르고 강한 접착력이 요구되는 조립 공정에서 사용된다[7,8].

HMPSAs 산업은 열가소성의 스타이렌계 블록 코폴리머(styrenic block copolymers, 이하 SBCs)가 개발된 이후 크게 발전하였다. SBCs는 1960년대 KRATON POLYMER사에 의해 개발 및 상업화되었고, 일반적으로 많이 사용되는 SBCs에는 styrene-butadiene-styrene (이하 SBS), styrene-isoprene-styrene (이하 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[8-15].

본 논문에서는 SBCs 중 SIS와 SBS를 기초로 하는 HMPSAs에서 점착부여수지로 사용되는 수첨 DCPD계 수지들의 특징이 접착성능에 미치는 영향을 연구하였다.

Table 3. Hot-melt Adhesive Formulations

Ingredient	Product (Supplier)	SIS-based PSA	SBS-based PSA
SIS	Kraton D-1161 (Kraton)	25	
SBS	Turfprene A (Ashahikasei)		25
Tackifying Resin	SUKOREZ® (KOLON)	57	57
Plasticizer	Paraffinic Oil	18	18
Antioxidant	Songnox 1010 (Songwon)	0.5 phr	0.5 phr

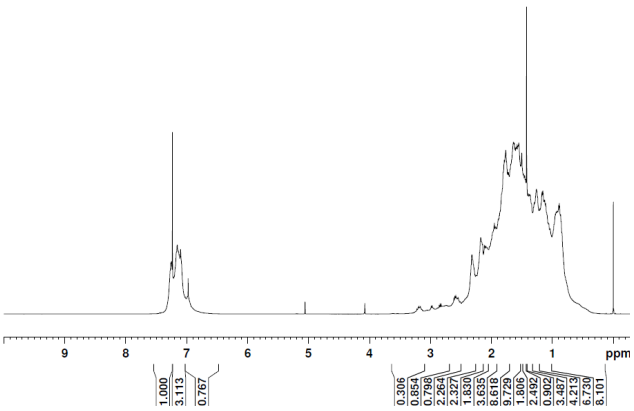

Figure 1. ^{1}H NMR spectra of SU-400.

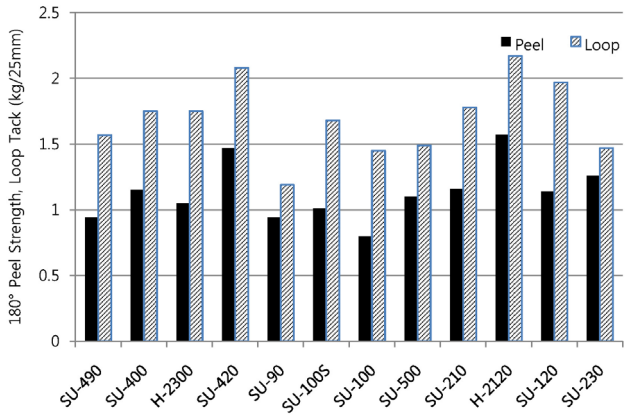

Figure 2. Test results of adhesive performance of SIS-based HMPSAs containing different tackifiers.

2. 실 험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서는 HMPSAs의 제조를 위해 스치렌-이소프렌-스티렌 코폴리머(styrene-isoprene-styrene copolymer, 이하 SIS)와 스치렌-부타다이엔-스치렌 코폴리머(styrene-butadiene-styrene copolymer, 이하 SBS)를 엘라스토머로 사용하였고, 점착부여수지로는 다양한 특성의 수첨 DCPD계 수지가 사용되었으며, 이들의 특성에 대한 정보는 Table 1과 Table 2에 정리하였고, 점착부여수지의 방향족 모노머 함량은 proton nuclear magnetic resonance (이하 ^{1}H NMR)로 aromatic proton의 함량을 계산하여 판단하였으며, 대표적인 결과를 Figure 1에 나타내었다.

2.2. HMPSAs와 점착시편의 제조

본 연구에서는 SIS와 SBS를 기본 엘라스토머로 하는 HMPSAs로서 상세 배합비는 Table 3에 나타내었고, 이들은 laboratory internal mixer를 이용하여 180°C에서 2 h 동안 배합하여 제조하였다. 또한, HMPSAs는 ChemInstruments사의 hot melt coater를 이용하여 40 μm PET 필름에 20 μm 두께로 도포하여 점착시편을 제조하였다.

2.3. 물성 분석

ChemInstruments사의 LT-1000 loop tack tester를 이용하여 점착시편에 대한 loop tack을 측정하였으며, 접착력은 PSTC-1의 180° peel 접착 테스트 방법을 사용하여 온도와 습도가 각각 23℃와 65%로 조절된 상태에서 진행하였다.

HMPSAs의 유변학적 특성은 TA Instruments사의 AR-2000 사용하여 측정하였으며, 시편은 두께와 지름이 각각 2, 8 mm가 되도록 제작하였고, shear rate는 1 Hz로 하고, 측정 온도 범위는 -50°C에서 120°C까지였으며 승온 속도는 7 °C/min였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SIS계 HMPSAs의 물성 평가

본 실험에는 연화점(softening point), 방향족 모노머의 함유 정도(aromatic H wt% by ^{1}H NMR), 그리고 수첨율(hydrogenation level of non-aromatic C=C) 등에 따라 총 13종의 점착부여수지를 비교 평가하였다. 종류에 따라 다소의 차이가 있긴 하였으나, 실험에 사용된 모든 점착부여수지는 엘라스토머로 사용된 SIS에 쉽게 점착성을 부여하였고 이들 모두는 의미 있는 접착성능을 보였다. Figure 2는 SIS계 HMPSAs를 이용하여

Table 4. Correlation Between Characteristics of Tackifier and Properties of SIS-based HMPSAs

	r	P
Softening Point of Tackifier vs.		
T_g of PSAs	**0.922**	0.000
Crossover Temperature of PSAs	**0.760**	0.004
Softening Point of PSAs	**0.718**	0.009
Molecular Weight Mz of Tackifier vs.		
T_g of PSAs	**0.839**	0.001
Crossover Temperature of PSAs	0.521	0.082
Softening Point of PSAs	0.493	0.104
Aromatic H wt.% of Tackifier vs.		
T_g of PSAs	-0.281	0.376
Crossover Temperature of PSAs	**-0.831**	0.001
Softening Point of PSAs	**-0.791**	0.002

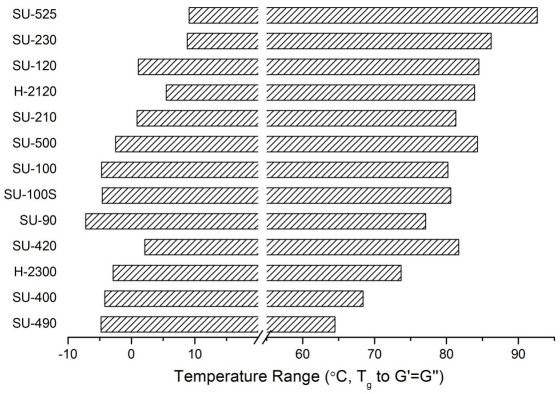

Figure 3. Temperature ranges from T_g to crossover temperature as calculated from rheological analysis of SIS-based HMPSAs.

제작된 점착시편에 대한 180° peel strength와 loop tack 측정 결과를 보여주고 있다. 모든 점착시편은 PSAs로서 충분한 peel strength adhesion과 tackiness를 보여 주고 있지만, 사용된 점착부여수지의 특성에 따라서 몇 가지의 경향이 확인되었다. 동일한 연화점을 가지는 점착부여수지 중에서는 방향족 모노머의 함량이 낮거나 없는 것을 사용한 경우 보다, 방향족 모노머 함량이 높은 점착부여수지일수록 높은 peel strength와 loop tack을 보였다. 구제적으로 보면, SU-100, SU-100S, SU-500 그리고 SU-400은 모두 유사한 연화점을 가지고 있지만, 방향족 함량이 가장 높은 SU-400의 peel strength와 loop tack이 가장 크게 측정되었다. 뿐만 아니라, SIS계 HMPSAs에서 연화점이 높은 점착부여수지를 사용할수록 peel strength와 loop tack이 증가되는 경향을 보였다.

HMPSAs에 대한 유변물성 측정결과는 다양한 접착성능에 대한 정보를 제공하는데, 이를 이용하여 접착력, 접착가능 온도 그리고 접착제의 내열온도 등에 대한 해석이 가능하다. 유리전이온도(glass transition temperature, 이하 T_g)는 폴리머가 glassy에서 rubbery material로 변화하는 온도를 나타내는데, 유변물성 측정결과에서 $\tan\delta$ 곡선이 최대인 점이 T_g로 여겨지며, T_g는 HMPSAs의 접착가능온도와 연관이 높다. Temperature sweep test를 통한 유변학적 분석은 고온에서 접착제의 유지력에 대한 정보를 제공하는데, 일반적으로 접착제의 crossover temperature ($G' = G''$ 그리고 $\tan\delta = 1$인 지점)는 실험적인 측정결과인 접착제의 shear adhesion failure temperature (SAFT) Test결과와 매우 높은 연관성을 보여준다.

SIS계 HMPSAs 제조에 사용된 점착부여수지의 특성과 HMPSAs의 접착성능에 대한 연관성이 Minitab Version 14 (Minitab Inc., State College, PA, USA) 소프트웨어를 이용하여 통계학적으로 분석되었다. Pearson's correlation coefficient (r)가 비교 변수로 사용되었으며, 유의수준 P 값이 0.05 이하는 통계학적으로 유의미하다고 여겨진다. Table 3에서는 통계분석 결과를 나타내었는데, SIS계 HMPSAs에 사용된 점착부여수지의 연화점, Mz 분자량 그리고 방향족 모노머 함량과 SIS계 HMPSAs의 T_g, crossover temperature 그리고 연화점과의 연관성을 보여준다. 구체적으로 보면, 점착부여수지의 연화점은 HMPSAs의 T_g, crossover temperature 그리고 연화점 모두에 양의 상관관계를 보였다. 즉, 점착부여수지의 연화점이 높을수록 HMPSAs의 T_g로 판단할 수 있는 점착가능 온도가 상승하며, HMPSAs의 crossover temperature으로 판단할 수 있는 고온에서의 유지력 증가에 기여하는 것으로 해석된다. 점착부여수지의 Mz 분자량은 HMPSAs의 T_g와 매우 높은 양의 상관을 보이는 반면, HMPSAs의 crossover temperature 및 연화점에는 별다른 영향이 없는 것으로 나타났다. 또한, 점착부여수지의 방향족 모노머 함량이 증가할수록 HMPSAs의 crossover temperature와 연화점은 오히려 감소하는 음의 상관을 보였으며, PSAs의 Tg와는 상관성이 보이지 않았다.

Figure 3는 유변물성 분석으로부터 얻은 결과인 HMPSAs의 T_g로부터 crossover temperature까지의 온도범위를 나타내는데, 이 온도범위를 PSAs로 이용 가능한 온도범위로 해석될 수 있다. 사용된 점착부여수지의 특성에 따라 배합된 HMPSAs는 서로 다른 이용가능 온도범위를 보이는데, 방향족 모노머 함량이 전혀 없는 SU-500은 동일한 연화점을 가지지만 높은 방향족 함량을 가지는 SU-400에 비해 넓은 이용가능 온도범위를 나타내었다. 높은 연화점을 가지는 점착부여수지를 사용한 HMPSAs의 이용가능 온도범위는 고온으로 옮겨져, 저온에서의 점착성능은 저하되지만, 고온

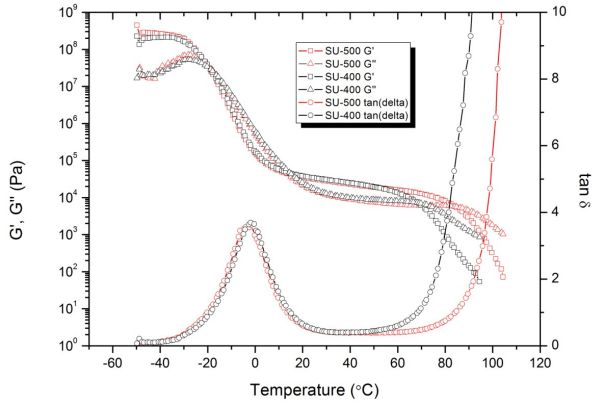

Figure 4. Temperature sweep comparison of SIS-based PSAs using SU-400 and SU-500.

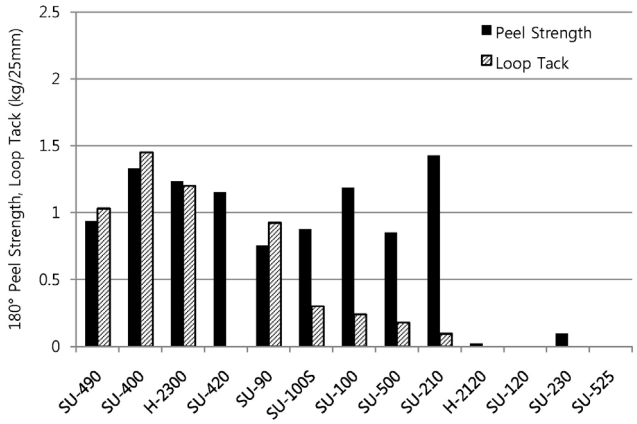

Figure 5. Test results of adhesive performance of SBS-based HMPSAs containing different tackifiers.

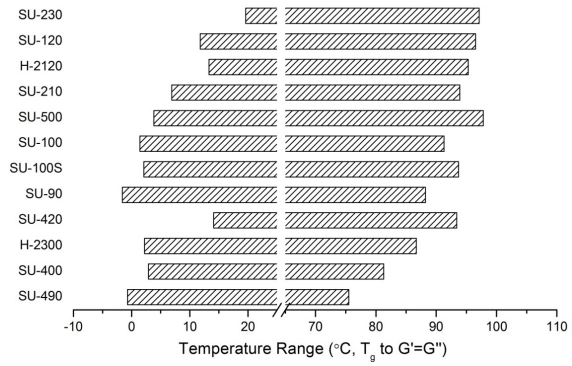

Figure 6. Temperature ranges from T_g to crossover temperature as calculated from rheological analysis of SBS-based HMPSAs.

에서의 유지력이 증가될 것으로 해석된다.

Figure 4에서, 동일한 연화점이면서, 방향족 모노머 함량이 전혀 없는 SU-500과 가장 높은 방향족 모노머 함량을 가진 SU-400을 사용한 점착제를 비교하였는데, 상온 이하의 온도에서는 G′, G″ 그리고 tan δ 모두 매우 동일한 온도 의존성을 보이는 반면 SU-500은 SU-400보다 약 12°C 가량 높은 crossover temperature를 나타내었는데, 이는 SIS계 HMPSAs에서 SU-500과 SU-400 모두 상온 및 그 이하의 온도에서는 유사한 접착성능을 보이는 반면 HMPSAs의 내열온도는 SU-500을 사용한 것이 보다 높다는 것을 예측할 수 있다.

동일한 연화점을 가지면서 방향족 모노머의 함량이 증가할수록 또는 동일한 방향족 모노머 함량을 가지면서 연화점이 낮아질수록 점착부여수지는 SIS의 crystalline 영역에 대한 상용성이 증가되고 swell되는 점착부여수지 농도가 높아져서 SIS의 styrene block T_g가 저온으로 옮겨짐에 따라 HMPSAs의 crossover temperature는 낮아지며, 내열온도도 낮아지는 것으로 판단된다.

3.2. SBS계 HMPSAs의 물성 평가

Figure 5는 SBS계 HMPSAs에서 다른 종류의 점착부여수지를 사용한 배합의 접착성능을 비교한 결과를 보여준다. 이 결과에서, 단지 몇몇 점착부여수지 만이 상온에서 접착성능을 발현하였다. 구체적으로는, 방향족 모노머 함량의 척도인 Aromatic H이 3 wt% 이상을 가지거나 연화점이 110°C 이하인 점착부여제 만이 상온에서 의미 있는 수준인 0.5 kg / 25 mm 이상의 loop tack strength를 보였는데, SU-490, SU-400 H-2300 그리고 SU-90이 그 예이다. 이는 스치렌 함량이 15%인 SIS에 비해 40%로 높은 스치렌 함량을 가지는 SBS와 상용 가능한 점착부여수지가 제한적임을 의미한다.

Figure 6는 SBS계 HMPSAs의 유변학적 분석으로부터 계산한 PSAs의 T_g로부터 crossover temperature까지의 온도범위를 나타내고 있다. 관찰된 패턴은 Figure 3에서 보여준 것과 유사하게, 방향족 모노머 함량이 없는 점착부여수지는 높은 방향족 모노머 함량을 가지는 것보다 넓은 이용가능 온도 범위를 보여주며, 높은 연화점의 점착부여수지를 사용한 PSAs의 이용가능 온도 범위는 보다 높은 쪽으로 옮겨졌다. 그러나 SBS를 엘라스토머로 사용한 HMPSAs들은 SIS를 사용한 것보다 높은 T_g를 보이는데, 이것은 SBS가 SIS에 비해 점착부여수지가 swell될 수 있는 rubbery 영역이 적어서 rubbery 영역에 swell된 점착부여수지의 농도가 상대적으로 더 높기에 배합된 HMPSAs의 rubbery 영역 T_g 증가가 더 많이 되는 것으로 이해된다.

4. 결 론

본 논문에서는 SIS와 SBS와 같은 SBCs를 기본 엘라스토머로 사용한 HMPSAs에서 점착부여수지의 특성과 접착성능과의 상관관계를 보여준다. 높은 연화점의

점착부여수지를 사용할수록 HMPSAs의 T_g, 연화점 그리고 crossover temperature가 높아졌다. 높은 방향족 모노머 함량의 점착부여수지를 사용할 경우, PSAs의 crossover temperature 및 연화점 감소로 확인할 수 있듯이 PSAs의 내열온도를 저하시키는 경향을 보였다. SBS를 엘라스토머로 사용한 HMPSAs에서는 높은 방향족 모노머 함량을 가지거나 연화점이 낮은 몇몇 점착부여수지를 사용한 경우만이 상온에서 의미 있는 접착성능을 발현하였다.

참 고 문 헌

1. E. E. J. Ewins, D. J. St. Clair, J. R. Erickson, and W. H. Korcz, In *The Handbook Pressure-Sensitive Adhesive Technolgy*, 2nd ed., Satas D. Ed., Van Nostrand Reinhold: New York (1989).
2. Rolf Mildenberg, Ger Collin, and Mechthild Zander, *Hydrocarbon Resins*, VCH Verlagsgesellschaft mbH-A Wiley company, Weinheim (1997).
3. DeWitt & Company Incorporated, The Worldwide Hydrocarbon Resin Report, Issue Number 23 (2009).
4. S. Cimmino, C. Silvestre, and G. dellaVecchia, *J. Appl. Polym. Sci.*, **92**, 3454-3465 (2004).
5. S. Cimmino, E. D'Alma, M. L. Di Lorenzo, E. Di Pace, and C. Silvestre, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, **37**, 867 (1999).
6. C. Sivestre, S. Cimmino, and M. L. DiLorenzo, *J. Appl. Polym. Sci.*, **71**, 1677 (1999).
7. M. L. Di Lorenzo, S. Cimmino, and C. Silvestre, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 358 (2001).
8. Istvan Benedek, *Volume 2 Pressure-Sensitive Design and Formulation, Application*, Leiden, Boston (2006).
9. S. Cimmino, R. Greco, M. Iavarone, and C. Sivestre, In preparation.
10. S. Cimmino, P. Guarrata, E. Martuscelli, C. Silvestre, and P. P. Buzio, *Polymer*, **32**, 18 (1991).
11. S. Cimmino, E. Di Pace, F. E. Karasz, E. Martuscelli, and C. Silvestre, *Polymer*, **34**, 5 (1993).
12. E. Caponetti, D. C. Martino, S. Cimmino, M. A. Floriano, E. Martuscelli, C. Silvestre, and R. Triolo, *Journal of Molecular Structure*, **383**, 75 (1996).
13. L. C. Mendes, M. I. B. Tavares, and E. B. Mano, *Polymer Testing*, **15**, 53 (1996).
14. A. Triolo, C. Silvestre, S. Cimmino, E. Martuselli, E. Caponetti, and R. Triolo, *Polymer*, **39**, 8 (1998).
15. A. Triolo, J. S. Lin, G. D. Wignall, and R. Triolo, *Polyer.*, **41**, 3751 (2000).
16. J. K. Li, J. Li, S. Chen, S. Zhu, H. Li, Y. Cao, F. Yang, and M. Xiang, *J. Appl. Polym. Sci.*, DOI:10.1002/APP.38699 (2013).
17. C. Silvestre, S. Cimmino, and B. Pirozzi, *Polymer*, **44**, 4273 (2003).