



점착부여수지의 이해와 응용

Understanding and Application of Tackifying Resin

이 정 준 / 코오롱인더스트리(주) 여수공장 기술팀 팀장

1. 서론

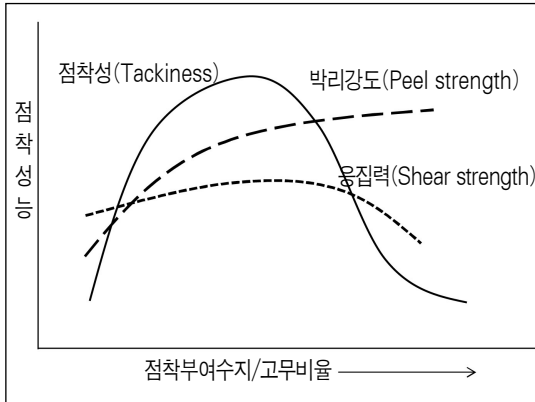
점착부여수지(tackifying resin)는 접착제 표면의 점착성을 증가시키기 위해 접착제 배합에 사용되는 화합물로서, 일반적으로 분자량이 3,000이하의 저 분자량을 가지지만 높은 유리전이온도(glass transition temperature, Tg)를 가지는 특징이 있다. 상온에서 액상 또는 고상의 열가소성수지인 점착부여수지는 다양한 형태의 접착제에서 점착부여제(tackifier)로 사용되며, 고무 컴파운드 용도에서는 가공보조제로, 페인트·잉크 용도에서는 첨가제로 그리고 폴리프로필렌 등과 같은 플라스틱 폴리머의 물성 개질제로도 널리 사용된다.

점착부여수지는 크게 두 가지 종류로 나뉘는데, 로진유도체와 같은 천연수지와 납사분해공정(Naphtha Cracking Center)에서 발생하는 지방족계 C5 유분 또는 방향족계 C9 유분을 이용하여 제조하는 석유수지가 그것이다. 천연수지인 로진 유도체에는 검로진, 개질된 로진, 그리고 로진에스터 등이 포함된다.

석유수지는 제조과정에 사용되는 원료에 따라 제품이 구분되는데, 펜타다이엔(pentadiene), 이소프렌(isoprene)등의 지방족계 C5유분을 원료 한 C5 석유수지, 스티렌(styrene), 비닐톨루엔(vinyl toluene), 인덴(indene)등의 방향족계 C9 유분을 원료로 하는 C9 석유수지가 있으며, C5유분 중의 시클로펜타디엔(cyclopentadiene)을 이량화하여 분리한 디시클로펜타디엔(Dicyclopentadiene, 이하 DCPD)을 주원료로 하는 DCPD 석유수지가 있다. C5유분, DCPD 그리고 C9 유분을 혼합 사용하여 공중합 형태인 C5-C9 석유수지, DCPD-C9 석유수지도 제조된다. 또한 모든 종류의 석유수지는 중합반응이 이루어진 이후에 수소 첨가반응을 통해 분자구조 내의 이중결합을 제거하여 무색, 투명 그리고 무취의 특성을 가지는 수침 석유수지로 만들어진다.

본고에서는 점착부여수지의 기능 및 종류에 대해 설명하며, 석유수지를 중심으로 하여 점착부여수지의 용도 및 응용기술에 대하여 대략적으로 소개하고자 한다.

[그림 1] 점착제에서 점착부여수지 사용량에 따른 점착성능 변화



1. 점착부여수지의 기능과 종류

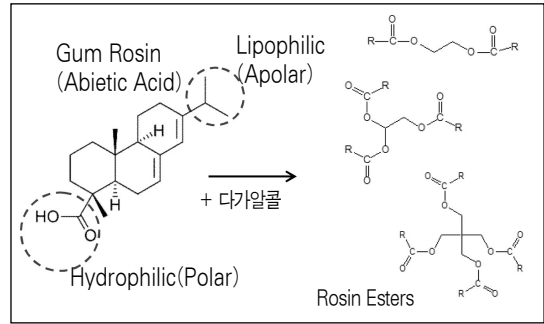
1-1. 점착부여수지의 기능

점착부여수지(tackifying resin)가 점착제에 배합되어 사용되면, 상온에서는 폴리머의 점착력을 증진시키며, 고온에서는 폴리머에 대해 가소제 역할을 한다.

점착제에서 점착부여제의 함량이 증가될수록 점착제의 인성(toughness)과, 점착성(Tackiness)이 증가되며, 점도는 감소된다.

하지만, 점착부여수지의 함량 증가는 점착제의 열적 안정성의 저하와 색상 및 냄새가 악화되는 결과를 초래하기도 하기에 요구하는 품질에 따라 적절한 점착부여제의 선정과 사용함량의 최적화가 필요하다. 일반적으로 감압점착제(pressure sensitive adhesives, 이하 PSAs) 배합에서 점착부여수지의 함량이 증가되면, 점착성(tackiness)은 일정 정도 증가되다가 다시 감소하는 경향을 보이며, 박리강도(peel

[그림 2] 검로진과 로진에스터



strength)는 지속적으로 증가되고 응집력(shear strength)은 점착부여수지 함량이 증가할수록 감소되는 경향의 점착성능 변화를 보인다(그림 1).

1-2. 점착부여수지의 종류

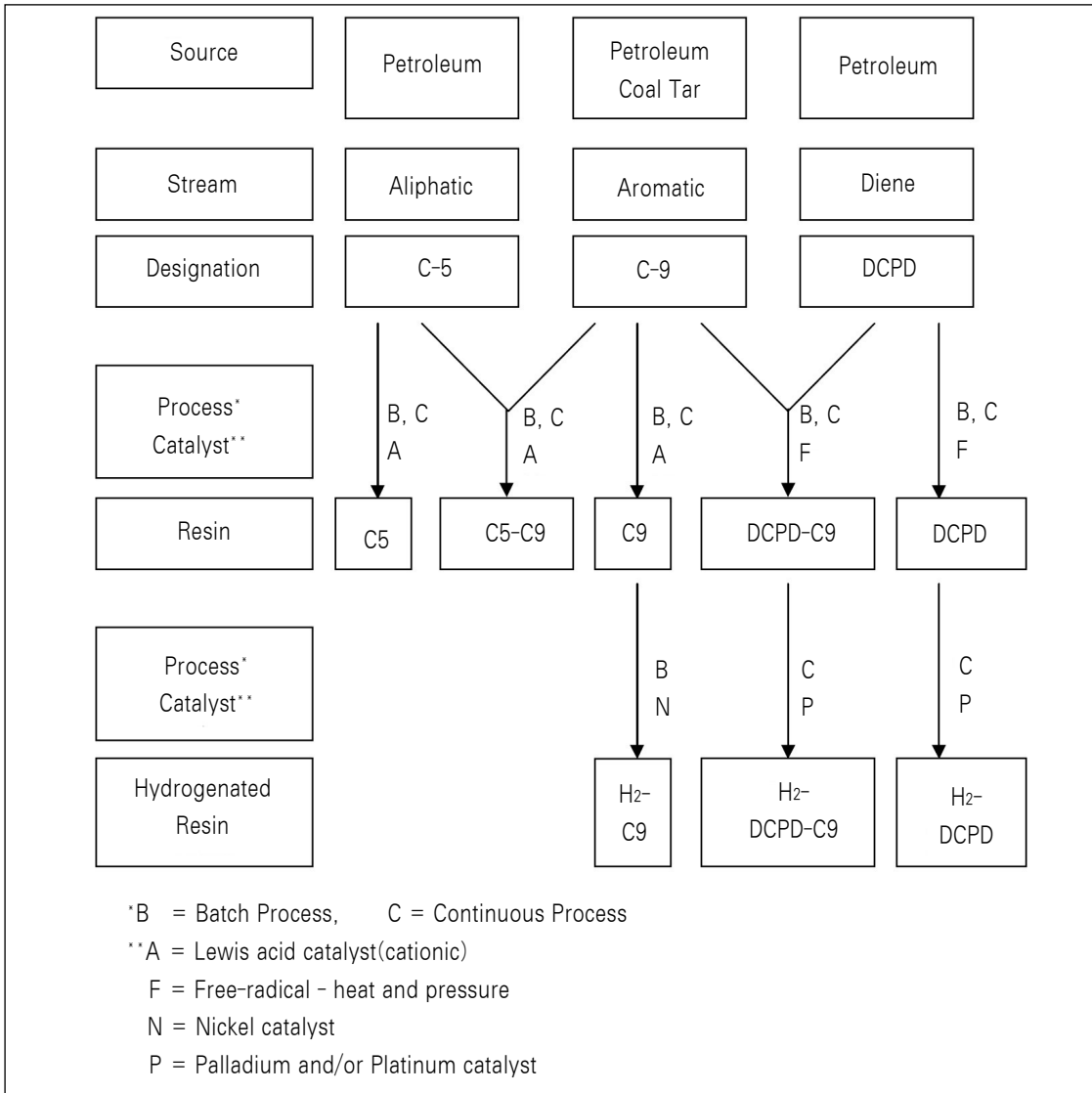
일반적으로 사용되는 천연수지로는 소나무에서 채취된 송진으로부터 정제하여 만들어지는, abietic acid가 주성분인 검로진(gum rosin)이 널리 사용된다.

검로진 그 자체로 사용되기도 하지만, 글리세롤(glycerol), 펜타에리트리톨(pentaerythritol) 등과 같은 다가알콜과의 에스테르화 반응을 통해 안정화된 형태인 로진에스터로 합성하여 사용된다(그림 2).

로진에스터와 같은 로진계의 점착부여수지는 매우 좁은 분자분포를 가지며, 친유성(lipophilic)과 친수성(hydrophilic) 구조를 함께 가지고 있어 다양한 폴리머와의 폭넓은 상용성을 나타내는 특징이 있다. 하지만, 노란색 또는 담황색의 초기색상을 가지며, 강한 취기와 피부 자극성 그리고 물에 의한 침투성의 약점을 가지



[그림 3] 석유수지의 분류



고 있다.

석유수지의 원료를 의미하는 C5와 C9은 사용된 단량체 분자당 탄소원자의 평균수를 의미하며, 지방족계인 C5 석유수지와 방향족계인 C9

석유수지, 그리고 C5 유분에서 분리한 지환족계인 DCPD 석유수지로 구분이 되고, 각각의 원료는 혼합 사용되어 공중합 형태의 석유수지 제조가 가능하다. 모든 종류의 석유수지는 수소첨

[표 1] 대표적인 점착부여수지와 물리적 특성

구분	제품명	제조사	연화점(°C)	색상(50% Sol.)	산가(KOH mg/g)	분자량(Mw by GPC)	분자분포도
로진에스터	RE-100L	Arizona	100	Ga.# 4	12	1,430	1.3
	RE-110L	Arizona	108	Ga.# 5	10	1,560	1.3
C9 석유수지	P-90	KOLON	98	Ga.# 6	< 0.1	1,200	1.3
	P-120	KOLON	120	Ga.# 5	< 0.1	1,900	1.6
C5 석유수지	A-1100	KOLON	100	Ga.# 4	< 0.1	1,850	1.7
	R-1100S	KOLON	100	Ga.# 4	2.5	2,800	2.1
C5-C9 석유수지	T-2093	KOLON	93	Ga.# 4	< 0.1	1,650	1.8
	T-3100	KOLON	98	Ga.# 4	< 0.1	2,100	2.1
수첨 DCPD 석유수지	SU-100S	KOLON	101	Hazen 20	< 0.1	530	2.0
	SU-525	KOLON	125	Hazen 15	< 0.1	630	2.0
수첨 DCPD-C9 석유수지	SU-400	KOLON	101	Hazen 25	< 0.1	630	2.0
	SU-420	KOLON	120	Hazen 25	< 0.1	700	1.9

가 반응을 통해 이중결합이 제거된 수첨 석유수지 형태로 제조 될 수도 있으며, 각종 석유수지의 원료, 중합방법 그리고 일반적인 명칭을 [그림 3]에 나타내었다.

2. 점착부여수지의 특성

천연수지인 로진에스터와 각종 석유수지의 대표적인 제품에 대한 물리적 특성은 [표 1]과 같다.

2-1. 연화점

연화점은 점착부여수지 선정에 있어 가장 중요한 물성 항목 중 하나로, 일반적으로 최종 제품의 tackiness를 중요하게 여기는 점착제 용도의 경우 100°C 수준 또는 그 이하의 연화점 제품을 선호하며, 고온에서의 내열도를 요구하는 점착제 또는 빠른 건조성을 요구하는 도료 등에는 120°C이상의 연화점을 가지는 점착부여수지가 주로 사용된다.

로진에스터의 경우 일반적으로 80°C부터 110°C까지의 연화점을 가지는 제품이 사용되며, C9 석유수지는 액상에서부터 160°C까지 다양한 범위의 연화점을 가지는게 특징이다. C5수지는 주로 80°C에서 100°C부근의 제품이 널리 사용되며 115°C이상의 높은 연화점을 가지기는 어렵다.

수첨 DCPD 석유수지와 수첨 DCPD-C9 석유수지의 연화점은 90°C부터 140°C까지 다양하기에, 제조하고자 하는 점착제의 용도와 요구특성에 따라 선택이 가능하다.

2-2. 색상

점착부여수지의 색상 측정은 Gardner Color Scale이 일반적으로 사용되는데, 숫자가 커질수록 색상이 짙어짐을 의미한다. 무색 투명한 수첨 석유수지의 색상 측정은 Hazen Color Scale이 사용되며, 마찬가지로 숫자가 커질수록 색상이 짙어지는데, 통상 Hazen Color 150



은 Gardner Color 1과 유사한 정도의 색상을 보인다.

점착부여수지의 색상은 점착제등 최종 배합품의 색상에 영향을 미칠 수 있기에, 제품 선정에 있어 중요한 항목이며, 수지 자체의 색상 뿐만 아니라, 용도에 따라 장시간 고온에서의 변색이 적은 제품이 선호되기도 하여, 기저귀용 핫멜트 점착제 등과 같이 색상이 매우 민감한 용도에서는 주로 수첨 석유수지가 사용된다.

2-3. 산가

로진에스터와 같은 천연수지와 석유수지의 구분에 있어 판단의 기준이 되는 특성이 산가인데, 로진에스터의 경우 검로진 자체는 하이드록실기를 함유하고 있기에 160~180KOHmg/g 정도의 높은 산가를 가지며, 로진에스터는 다가알콜과의 에스테르화 반응 정도에 따라 10KOHmg/g에서 30KOHmg/g까지의 산가를 가진다.

대부분의 석유수지는 원료자체에 산가를 나타내는 성분이 없어 산가는 0KOHmg/g에 가까우며, 석유수지 제조 시 사용되는 산 촉매가 중화되어 완전제거 되었는지의 여부를 판단하기 위해 산가를 측정하기도 한다.

하지만, 일부 석유수지의 경우 극성기 도입을 통해 무기혼합물과의 친화성 증대 및 점착제의 점착력 증대의 목적으로 말레인산을 부가반응시켜 일정수준의 산가를 가지게 하는 경우도 있다.

2-4. 분자량

천연수지인 로진에스터는 매우 좁은 분자분포도를 가지기에 다양한 폴리머와 우수한 상용성

을 나타내는 것이 특징이다.

C9 석유수지의 경우 연화점 증가에 따라 분자량이 커지는 경향을 보이며, C5 석유수지는 동일한 연화점을 가지더라도 분자량의 크기가 다르게 제조되어 사용될 수 있어 점착제에서 높은 점착력과 응집력이 요구되는 경우에 큰 분자량의 C5 석유수지가 사용되기도 한다.

수첨 DCPD석유수지 및 수첨 DCPD-C9 석유수지는 분자량이 매우 작은 것이 특징이며 이로 인해 점착제에 사용되는 다양한 폴리머와의 상용성이 우수하여 여러 용도에서 널리 사용된다.

3. 점착부여수지의 용도 및 선택

3-1. 점착테이프

점착테이프는 이축연신폴리프로필렌(Biaxial Oriented PolyPropylene) 필름 또는 셀로판 필름에 점착제가 도포된 형태이며, 지압 같은 극히 작은 압력으로 다른 물체 표면에 점착 가능하고, 박리 시 피착물을 오염시키지 않는 점착 소재로 박스 포장용 등에 널리 사용된다. 천연고무 등을 사용하는 용제형 점착테이프, 합성고무를 사용하는 핫멜트형 점착테이프 그리고 아크릴계 폴리머를 사용하는 수용성 점착테이프로 구분되는데 석유수지는 용제형과 핫멜트형 점착테이프에 주로 사용된다.

용제형 점착테이프에 도포되는 점착제를 제조하는 데에는 천연고무를 기초 원재료로 하여, 천연고무와 유사한 분자 구조로 상용성이 우수한 C5석유수지가 점착부여제로 사용된다. 핫멜트형 점착테이프에서는 스타이렌계 블록 코폴리머

(styrenic block copolymers, 이하 SBCs)가 합성고무로 사용되는데 그 중에서 styrene-isoprene-styrene(SIS)가 대표적이다. 아로마틱(Aromatic) 성분이 있어 스티렌계와의 상용성이 우수한 C5-C9석유수지가 주로 점착부여제로 사용되며, C5석유수지가 함께 사용되기도 한다.

3-2. 열용융형 점착제

열용융형 점착제(Hot-Melt Adhesives, 이하 HMAs)는 물이나 용제를 전혀 사용하지 않아 친환경적이고, 100% 열가소성 수지를 사용하여, 고온에서 액상으로 피착제에 도포, 압착 후 수초 내에 냉각 고화되면서 점착력을 발휘하는 것이 특징이다. 용제형 점착제 대비 환경 오염이 적고 점착 속도가 빨라 생산속도의 향상이 가능한 장점이 있어 다양한 분야에서 사용량이 확대되고 있다.

HMAs 중 석유수지가 적용되는 분야는 EVA 또는 올레핀계 폴리머를 베이스로 한 점착제이며, 이러한 제품의 주요 용도는 음료, 제과 등을 생산할 때 상품의 자동 포장을 위해 사용되는 포장용, 책 제본을 위해 사용하는 제본용 그리고 자동차, 배터리 등의 조립 생산에 사용되는 조립용 등으로 산업 각 분야에 광범위하게 사용되고 있다.

포장용, 제본용, 조립용 등에는 주로 C5계 석유수지 또는 C9계 석유수지가 사용되고 있으나, 밝은 색상이 요구되거나 고온에서의 변색 및 탄화물 발생이 적어 점착제 어플리케이션의 트러블 발생이 적은 고품질의 제품인 Trouble-free 형 점착제의 경우 수첨 석유수지의 사용이 확대되고 있다.

3-3. 열용융형 감압점착제

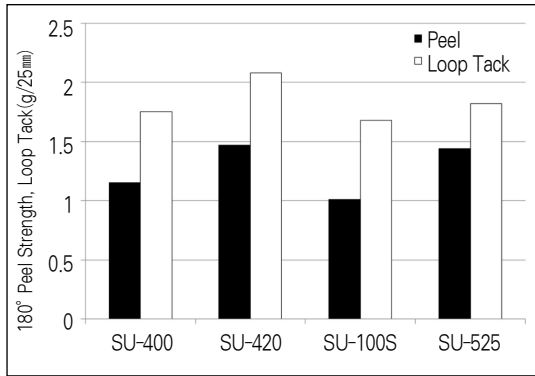
열용융형 감압점착제(hot-melt pressure sensitive adhesives, 이하 HMPSAs)는 우수한 응용 물성을 가짐과 동시에 환경적 우려가 있는 용제형 PSAs의 대체를 통해 최근 널리 대중화되었고, 점착제가 사용되는 모든 영역에서 중요성이 부각되고 있다.

HMPSAs 산업은 열가소성의 SBCs가 개발된 이후 크게 발전하였다. SBCs는 1960년대 KRATON POLYMER사에 의해 개발 및 상업화되었고, 일반적으로 많이 사용되는 SBCs에는 styrene-butadiene-styrene(SBS), SIS, 이것에 수소를 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 만들어 지는데 이런 구조적인 특성으로 점착제, 실란트, 코팅 및 필름 등 다양한 분야에서 폭넓게 이용되고 있고, 특히 점착제 분야에서는 기저귀 등 위생재 용품용 점착제로의 사용 증가로 수요가 급격히 증가되었다.

위생재 용품용 점착제는 밝은 색상, 고온에서의 변색 그리고 점착제의 냄새 등을 고려하여 SBCs와 함께 수첨 석유수지가 일반적으로 사용되는데, 사용되는 SBCs의 종류에 따라 최적의 성능을 구현하기 위해 적절한 수첨수지의 선택이 필수적이다. 일반적으로 SIS의 경우 C5석유수지, C5-C9 석유수지, 수첨 DCPD 석유수지, 수첨 DCPD-C9 석유수지등 다양한 종류의 석유수지와 쉽게 상용되어 우수한 점착성능을 발현하는데, 사용된 수지의 연화점이 증가할수록



[그림 4] 수첨 석유수지를 이용한 SIS계 HMPSAs의 접착성능 평가결과



박리강도(180° Peel Strength)와 접착력(Loop Tack)이 증가된다(그림 4).

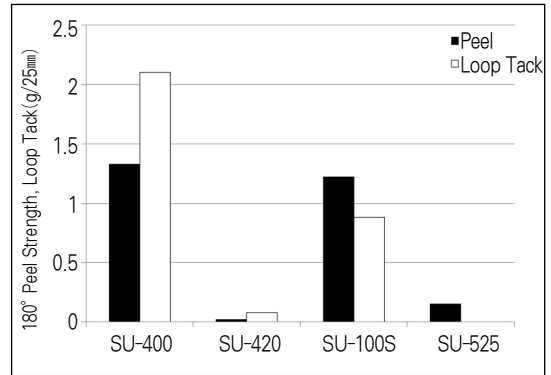
SBS는 높은 스티렌 함량으로 인해 석유수지와 제한된 상용성을 가지기에, 스티렌 영역과의 상용을 통한 접착성능 발현을 위해서는 아로마틱 성분인 C9이 적절히 공중합되어야 함은 물론 적정 수준의 연화점과 분자량이 필요하다(그림 5).

3-4. 기타 용도

석유수지는 다양한 형태의 접착제 이외에도, 타이어 또는 고무벨트를 제조하기 위한 가공 보조제로 C5 석유수지 및 C9 석유수지가 사용되며, 알키드 수지 도료의 광택 증가나 에폭시 수지 도료의 내수성 향상을 위해 C9 석유수지가 사용된다.

또한, 용착식 도로 표지용 도료에는 무기 성분과의 혼화성이 좋은 변성된 C5석유수지가 사용되며, 담배, 티박스 그리고 사탕등의 포장에 사용되는 이축연신폴리프로필렌 필름의 투명도와 스티프니스의 향상 그리고 가스투과도의 감

[그림 5] 수첨 석유수지를 이용한 SBS계 HMPSAs의 접착성능 평가결과



소 효과를 얻기 위해 수첨 석유수지가 사용되고 있다.

II. 결론

본고에서는 석유수지를 중심으로 다양한 종류의 접착부여수지에 대한 개괄적인 기능과 종류별 특성 그리고 사용 용도에 대해서 소개하였다.

최근 환경적인 요구로 인해 상품의 포장용 및 조립용으로 HMA's 또는 HMPSA's 형태의 접착제 사용이 확대되고 있으며, 이러한 접착제의 개발에 있어서는 기초가 되는 폴리머나 고무의 선정만큼이나 적합한 접착부여수지의 선택이 중요하다.

이런 종류의 접착제에서는 접착부여수지의 함량이 높기에 사용원료, 연화점, 분자량 그리고 공중합 및 수소첨가 여부 등 접착부여수지의 고유특성에 대한 이해를 통해 최적의 수지를 선정한다면 보다 효과적인 성능 구현이 가능할 것이다. 