

Understanding of the Materials and Structure Evaluation System for Packaging Materials

환경친화형 라벨용 에멀전 접착제의 설계

Writer

이영시

한국계면활성제접착제공업협동조합
기술전문위원

Contents

- I. 서론
- II. 에멀전형과 용제형 접착제 비교
- III. 반응성 유화제
- IV. 입자크기와 투명성
- V. 첨가제와 황색도
- VI. 접착부여제의 선정과 첨가방법
- VII. 가교

I. 서론

접착제는 용제계와 무용제계로 분류되는데, 용제계는 최근 환경문제로 사용규제가 강화되고 있어 용제계에서 무용제계로 시프트되고 있는 추세이다. 에멀전계 접착제는 무용제계의 하나로 환경친화형으로 많은 점착제품에서 활용되고 있다.

최근 접착제의 이러한 추세에 맞추어 수요 확대가 진행되면서 이에 부응할 수 있는 점착제들이 개발되고 있다. 3차원을 피착체로 하는 곡면 점착성이나 올레핀에 대한 점착성의 부여한 강점성의 점착제, 그리고 저온에서도 접착이 가능하거나 결로 면에의 접착이 가능한 저온성 점착제 등 특수한 성능을 발휘하는 점착제가 개발되고 있다. 재박리 용도에 있어서는 그 용도에 따라 접착력의 크기를 달리하는 점착제도 개발되고 있다.

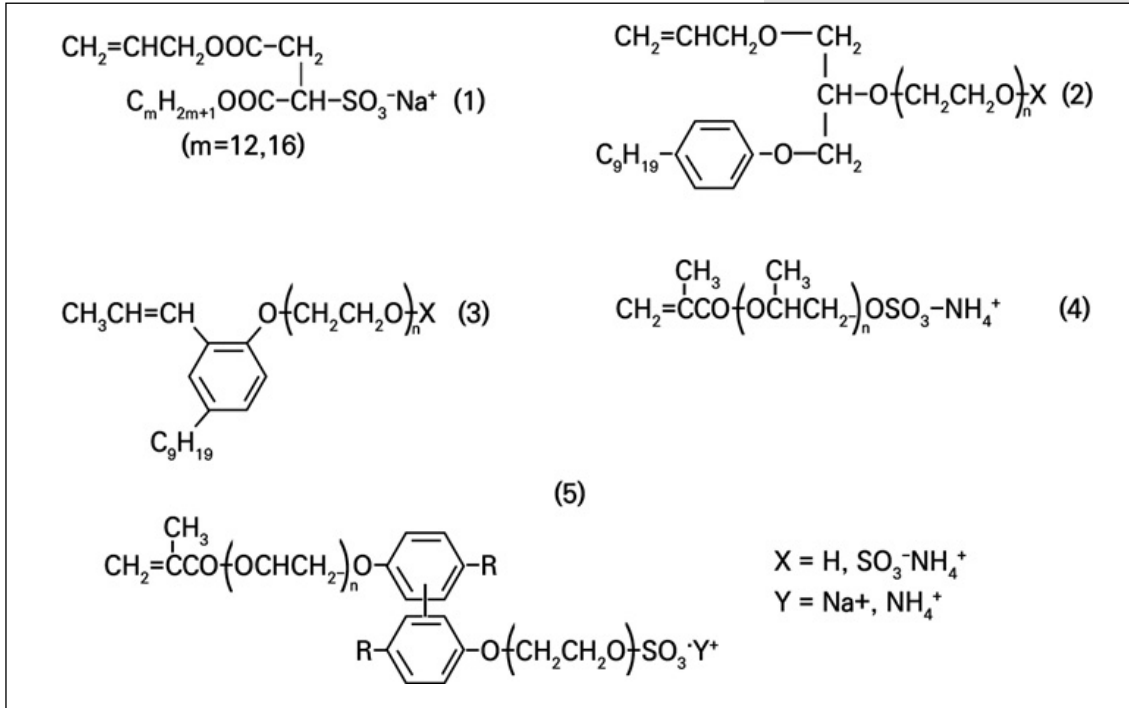
또 에멀전계 접착제의 특징인 친수성을 적극적으로 컨트롤함으로써 물에 해리하는 것이 가능한 점착제나 알칼리 수용액 중에서 박리 가능한 점착제도 개발되고 있다.

II. 에멀전형과 용제형 접착제 비교

에멀전계 접착제는 용제계에 비해 내수성, 투명성, 필름기재에 대한 앵커효과가 떨어진다. 이것은 유화제 및 점착제의 점착물성이나 저장안정성, 도공적성의 향상을 위하여 사용되는 각종 첨가제와, 점착제의 피막구조의 차이에 기인하는 바가 크다.

유화제는 물론이고 각종 첨가제도 또한 점착제와의 상용성을 고려

[그림 1] 반응성 유화제의 예



하여 친수성이 높은 것들이 사용되기 때문에 내수성의 저하가 우려된다. 이들 화합물은 대부분 저분자이어서 건조 후의 에멀전 입자 표면에 편재하는 경향이 있기 때문에 기재나 피착체에 대한 접착성이나 접착제 피막강도의 저하요인이 되고 있다. 또한 저분자이기 때문에 에멀전계 점착제층층을 자유롭게 이동하여 경시적으로 내수성이나 접착성을 저하시키는 경우도 있다. 점착제의 피막구조를 비교해보면 용제계는 균일 용액으로

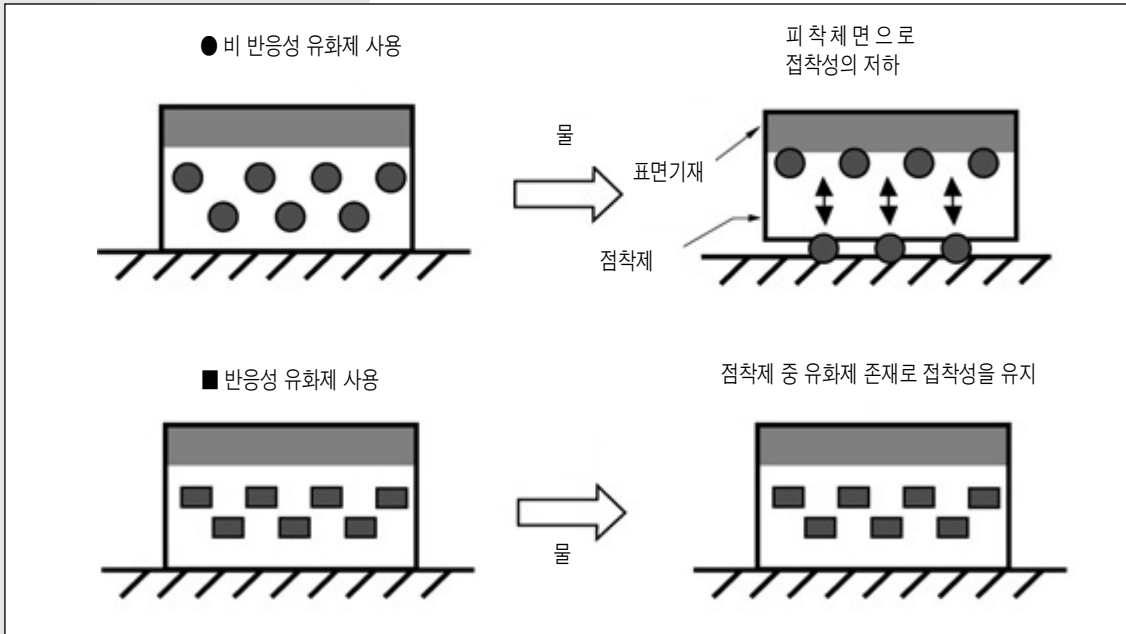
되는 연속피막이 형성되는데 비해, 에멀전계에서는 분산용액으로 된 비연속의 용착피막이 형성된다. 이같이 비연속체로 된 피막에서는 입자의 표면부분에 생기는 빈 구멍으로 외부로부터 수분이 침투하기 때문에 친수성 첨가제의 영향을 받아 내수성이 저하한다. 또한 이 피막구조의 차이에 따라 용제계에 비하여 응집력이 떨어진다. 용제계와 같은 피막강도를 설계하기 위해서는 입자 내 및 입자 간에서의 가교를 제어할 필

요가 있다. 또 에멀전계로 되는 피막은 입자표면에 생기는 빈 구멍이 광산란을 일으켜 투명성이 떨어진다. 더욱이 유화중합에 의하여 얻어지는 폴리머는 용액중합에 의해 얻어지는 폴리머보다도 일반적으로 분자량이 높아 기재나 피착체에 대한 앵커효과를 얻기 어렵다.

III. 반응성 유화제

에멀전 점착제가 용제계에 비해 떨어지는 성능의 하나가 내수성이다. 점착라벨로서 내수

[그림 2] 점착제층(건조피막) 중의 유화제와 내수성



성에는 습도나 수침지 중에 뜨거나 떨어지는 것을 고려한 내수점착력은 1분자 중에 래디컬 중합가능한 비닐기를 갖는 반응성 유화제를 선정하여 내수성의 개선을 시도하고 있다.

또한 에멀전 점착제가 갖고 있는 관능기의 피착체에 대한 수소결합력이 저해되는 문제를 해결하기 위한 방법의 한 예로서 래디컬 중합이 가능한 중합성 관능기를 분자 중에 갖는 반응성 유화제 대한 적용이 활발하게 검토되고 있다. 현재 시장에 있는 대표적인 반응성 유화제를 [그림 1]에 나타냈다.

반응성 유화제는 유화중합에

있어서 미셀의 형성과 중합장소를 제공하는 역할을 가지고 있는데, 중합이 진행되면서 동시에 폴리머의 쇠로 들어가 버린다. 그래서 중합 후에는 중합시에 의한 내수성 저하가 일어나지 않고, 각 입자의 표면에 보호층으로 존재함으로써 입자의 분산안정화에 기여한다. 유화제의 선정은 유화중합 안정성, 분산 안정성, 기포성 등의 도공액 물성뿐 아니라 건조 후 피막의 내수성, 점착성을 결정하는 중요요소가 되고 있다. [그림 2]는 유화제와 점착제의 내수성과의 관계를 나타내는 모식도이다. 일반적으로 사용하는 유화제를 사용할 경

우는 점착제 중의 유화제가 물이 침입할 때 기재나 피착체 표면으로 이동하여 점착성을 저하시키는 것에 반하여 반응성 유화제를 사용할 경우에는 유화제가 이동하지 않고 원래 상태를 그대로 유지함으로써 기재나 피착체에 대하여 양호한 점착성을 나타내는 것이 가능하다.

그러나 반응성 유화제를 사용한 에멀전계 점착제는 내수성이 뛰어난 반면 유화중합 안정성이나 분산 안정성이 불충분한 경우가 많은데, 그 종류나 사용량, 비 반응성 유화제와의 병용 등 보다 충분한 검토가 요망된다.

IV. 입자크기와 투명성

점착라벨이 높은 습도나 수침지환경 하에 놓이게 되면 점착제 안으로 물이 침입하게 됨으로써 점착력이 저하하여 뜨거나 떨어지는 경우가 발생하기 쉽다. 또 점착제의 투명성이 현저히 저하됨도 관찰되고 있다.

점착제층의 투명성 저하는 점착제 입자표면의 친수성 성분에 수분이 작용하여 입자경(徑)이 광을 산란할 수 있는 크기로 팽윤함으로써 일어난다고 알려졌다. 에멀전으로 된 비연속의 용착피막에서는 입자의 표면부분에 적지 않은 빈 구멍(空隙)

이 존재하게 된다. 이 빈 구멍들이 광을 산란시켜 투명성이 떨어진다. 이러한 현상은 입자크기를 보다 단분산적이고 또 소립자 크기(300nm이하)로 조정함으로써 건조 후 입자의 충전밀도가 높아져 입자 표면부분에 생기는 빈 구멍을 적게 함으로써 해결할 수 있다.

에멀전계 점착제의 투명성은 반응성 유화제의 사용이나 에멀전 입자크기의 제어에 의해 크게 진보되었으나, 건조피막속 빈 구멍을 완전히 없애는 것은 어려운 일이다. 또한 입자크기를 적게 만들면 점도가 높게 되어 도공적성이 저하하는 등의 문제가 남아 있다.

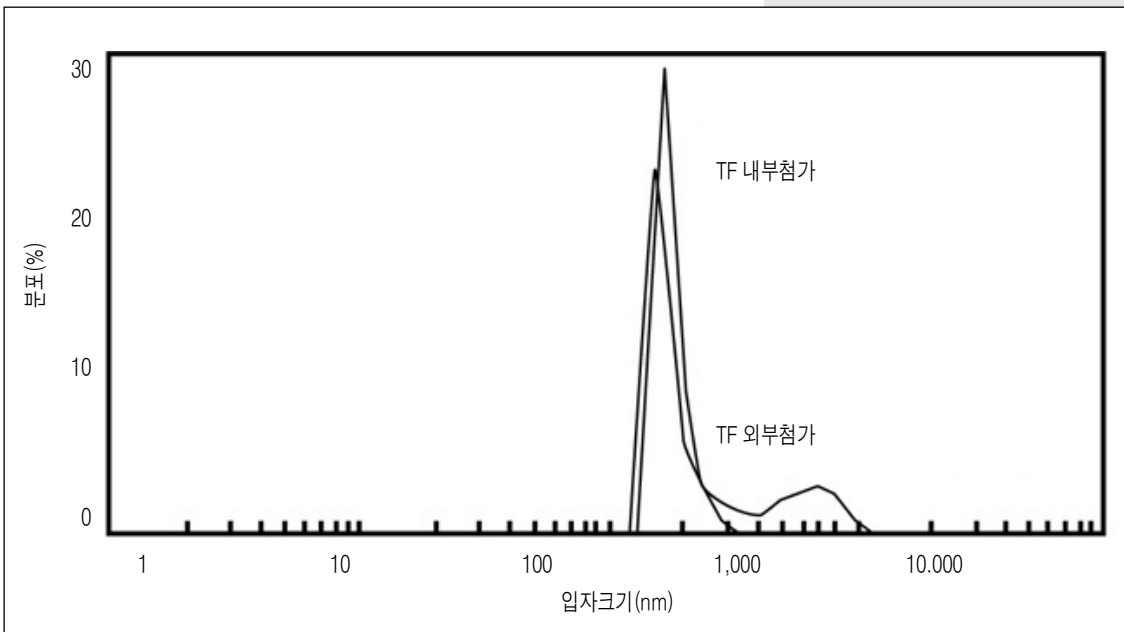
V. 첨가제와 황색도

에멀전계 점착제에는 점착물성, 도공액의 안정성, 유동특성을 고려하여 여러 가지 첨가제가 사용된다.

첨가제 중에는 재료 자신이 황색을 띄는 것도 있고, 이들을 첨가하게 되면 필연적으로 점착제의 황색도(黃色度)가 높게 된다. 또 무색의 원료라도 광이나 열에 의해 열화하여 황변하는 첨가제도 있다. 따라서 오버 래미네이트 등에 점착제의 고투명성을 요구하는 용도에 사용하는 첨가제는 특히 재료 선정에 주의가 필요하다.

점착제의 내(耐)열황변성을 향

[그림 2] TF첨가방법의 차이에 따른 입도분포



상시키기 위한 방법으로 음이온계 유화제나 점착주제인 아크릴 폴리머를 알칼리금속염으로 중화하는 기술이 개발되었다.(일본 특허 공개 2007-23126) 기존부터 중화제로서 사용되고 있는 암모니아가 점착제층의 황변의 하나의 요인이 되는 것으로 생각되고 있다.

VI. 점착부여제의 선정과 첨가방법

점착제는 일반적으로 폴리올레핀과 같은 극성이 낮은 피착체에 대하여는 점착력이 낮다. 저극성 피착체에의 점착력 향상에는 점착부여제(tackifier, 이하 TF)의 첨가가 유효하다. 동시에 기재에 대한 침투성 향상에 도 효과가 있다.

용제계의 점착제에는 톨루엔, 키실렌, 초산에틸 등의 공업용제에 TF와 점착제를 희석시키기 때문에 어느 정도는 상용이 가능하다. 그러나 에멀전계 점착제에서는 유화한 TF입자(0.1~1 μ m정도)를 첨가하기 때문에 입자 레벨에서의 분산이 이루어져 입자간의 응집력이 저하한다. 이 때문에 조막성의 저하도 확인되고 또 점착성능도 발현하기 어렵다.

또 TF를 유화시키기 위하여 다

량의 유화제가 필요로 하기 때문에 점착제 중의 유화제량이 증가하여 내수성까지 저하시키게 된다.이런 점을 고려하여 아크릴모노머를 유화중합할 때 미리 TF를 모노머 중에 용해시켜 아크릴에멀전의 입자 내부에 혼입(내부 첨가)하는 방법이 제안되고 있다.

아크릴 에멀전에 TF를 모노머 중에 미리 유화시키는 내부첨가한 점착제와 별도로 첨가한 외부첨가 점착제의 입도분포를 보면, [그림 3]에서와 같이 외부첨가의 경우 300~1000nm부근에 TF 유래의 폭넓은 피크가 존재한다.

한편 내부첨가한 점착제에서는 200nm부근에 샤프한 피크가 확인되고, TF가 입자 중에 도입된 비교적 단분산 에멀전이 얻어진다는 것이 알려졌다. TF의 사용량은 동량일 경우 내부첨가한 점착제는 외부첨가한 점착제보다도 점착력이 높다. 특히 PE판에 대한 점착력에 있어서 내부첨가의 효과가 현저하게 나타났다

VII. 가교

점착라벨에 필요한 응집력을 얻기 위해서는 가교제의 도입이 불가결한데, 에멀전계 점착제에 있어서도 종종 가교시스

템이 제안되고 있다.

가교에는 입자 내를 가교하는 입자 내 가교와 입자 간을 가교하는 입자 간 가교가 있는데, 용도에 따라 설계가 이루어지고 있다. 가교가 불충분한 설계이면 조막성이 떨어지고, 점착라벨로서의 응집력이나 재단하는 롤 끝부분에서 점착제가 빠져나오는 등 가공 상 문제점이 생긴다. 그 때문에 비닐기, 아세트 아세톡시기 등을 갖는 다관능성 모노머를 사용하여 입자 내 가교를 행함으로써 응집력을 조정하는 예도 있다.

이 가교시스템을 사용하는 경우 포토라이프는 에멀전의 분산안정성에 의해 지배되는데, 일반적으로 제조에 1년 정도이다. 또한 1액으로 저장이 가능하고 제조면에서 배합에 의한 트러블을 일으키지 않는다는 장점이 있다. 이것에 대하여 용제계에서는 주체에 가교제를 첨가하면 수 시간 반응이 진행되고 겔화가 일어나기 때문에 가공 직전에 배합하는 2액 타입이 일반적이다.

한편 입자간 가교에서는 히드라지드기, 보디이미드기, 옥사졸린기 등을 사용함으로써 1액타입이면서도 입자 내 가교와 마찬가지로 수개월의 저장안정성을 갖는 것이 가능하다. 