

스타이렌 블록 공중합체(SBC)와 석유수지를 이용하여 제조한 핫멜트 접착제의 제조 및 특성

정부영¹ · 천정미¹ · 유종선¹ · 천제환^{1,2†}

¹한국 신발 피혁 연구소(KIFLT), ²부산대학교 고분자공학과
(2008년 11월 3일 접수, 2008년 11월 27일 수정, 2008년 11월 27일 채택)

Preparation and Their Properties of Hot-Melt Adhesive using Styrene Block Copolymer and Petroleum Resin

Booyoung-Jeong¹, Jungmi-Cheon¹, Chongsun-Yoo¹, and Jeahwan-Chun^{1,2†}

¹Korea Institute of Footwear Technology (KIFLT)

²Department of Polymer Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(Received November 3, 2008; Revised November 27, 2008; Accepted November 27, 2008)

요약: 핫멜트 접착제는 상온에서 고체상태로 존재하나 열에 의하여 활성화되어 지압 정도의 압력으로 접착이 가능하다. 또한 접착속도가 빠르고 공정의 자동화가 가능하며 친환경적인 장점을 가지고 있다. 본 연구에서는 SBS와 석유수지의 종류 및 이들의 조성비가 핫멜트 접착제의 물성에 미치는 영향을 알아보았다. 핫멜트 접착제의 스타이렌 함량 및 C₉계 석유수지의 함량이 증가함에 따라 점도, 인장강도, 접착력 및 내열성 등이 증가하는 경향을 나타내었다.

Abstract: Hot-melt adhesive was solid phase in room temperature as 100% solid contents. So it has advantage which attach to substrate with the low pressure heat, fast adhesion speed and environment friendly. In this study, We studied about the effect of a kind of SBS resin and petroleum resin as a tackifier resin and their ratio for hot-melt adhesive on properties. The styrene and C₉ resin contents in hot-melt adhesive was increased with increasing viscosity, tensile strength, peel strength and thermal resistance.

Keywords: Hot-melt, adhesive, SBC, petroleum resin

1. 서 론

최근 산업의 발전이 자동차, 전기전자 산업 등의 조립산업 분야에서 현저하게 이루어졌으며 이에 따라 기능성 접착제에 대한 요구가 날로 다양화되고 있다 [1]. 핫멜트 접착제는 용제를 사용하지 않는 고형분 100%의 물질로서 상온에서 고체상태로 존재하나 열에 의하여 활성화되어 지압 정도의 압력으로 접착이 가능하며 접착속도가 빠르고 공정의 자동화가 가능하며 친환경적인 장점을 가지고 있다.

현재 가장 많이 사용되고 있는 접착제로는 EVA (ethylene vinyl acetate)를 base polymer로 하는 EVA 핫멜트 접착제가 가장 널리 사용되고 있으나[2,3], 상대

적으로 내열성이 낮고 고온에서 반복사용시 접착력의 감소, 점도 변화, 변색 등의 문제점을 유발시킨다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 폴리 에스테르계, 폴리 아미드계, 폴리 스타이렌계의 수지들이 핫멜트 접착제의 base polymer로 연구되어지고 있는 실정이다[4].

폴리 스타이렌계 열가소성 수지는 상업적으로 음이온 중합에 의하여 스타이렌, 부타디엔, 이소프렌 등을 모노머로 사용하여 합성되어지며, 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트의 두 구조가 결합되어 A-B-A의 구조를 가지는 열가소성 탄성체이다[4,5]. 그 중의 한 종류인 폴리 스타이렌-부타디엔-스타이렌 수지(Styrene-Butadien-Styrene, SBS)는 대표적인 열가소성 탄성체로서 고무의 물성 예를 들면 부드러움, 유연성, 반발력 등을 가지고 있어 사출기 등으로 가공이 가능하고 또한 재사용 할 수 있어 핫멜트 접착제의 base polymer로 사용

†Corresponding author: Jeahwan-Chun (jhchun@kiflt.re.kr)

Table 1. Preparation conditions of SBC type Hot-melt adhesives

No.	Material	KTR 201	KTR 602	A-1100	P-90S	White oil (w-1500)	Styrene con. (%)*
HMA-1		100	0	100	-	30	31.5
HMA-2		75	25	100	-	30	33.75
HMA-3		50	50	100	-	30	36
HMA-4		0	100	100	-	30	40.5
HMA-5		-	100	75	25	30	40.5
HMA-6		-	100	25	75	30	40.5
HMA-7		-	100	0	100	30	40.5

* Calculated

되어질 수 있다. 하지만 스타이렌계 열가소성 수지는 EVA에 비하여 점착력이 떨어져 tackifier resin의 사용이 필수적이다[6-8].

tackifier resin은 분자량 300~3,000 범위 내의 열가소성 물질로서 로진계, 터르펜계, 석유수지계, 쿠마론계 등이 있으며, 핫멜트용으로는 주로 석유수지계 tackifier resin이 사용되고 있다. 석유수지계는 지방족 C₅, 방향족 C₉ 및 C₅/C₉ 수지가 주로 사용되고 있으며, 이러한 tackifier resin은 SBS의 점착성능을 증가시키는 한편 이들의 내열특성 등에 영향을 미칠 것으로 판단된다[9-12].

따라서 본 연구에서는 핫멜트 제조시 SBS의 스타이렌 함량과 접착부여제로 사용되는 석유수지의 종류 및 이들의 조성비가 핫멜트의 열적 거동 및 기계적 물성에 미치는 영향을 알아보고 이와 함께 이러한 특성변화에 따른 접착특성의 변화를 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

일반적으로 핫멜트 접착제의 구성 성분은 base polymer, tackifier resin, 점도조절용 wax 및 oil, 충전제, 안정제 등으로 이루어져 있다. 따라서 본 실험에서는 SBC계 핫멜트 접착제의 스타이렌 함량에 따른 영향과 석유수지의 영향을 알아보기 위하여 base polymer로 금호석유화학의 SBS 수지 KTR 201 (styrene 함량: 31.5%)과 KTR 602 (styrene 함량: 40.5%)를 사용하였으며, tackifier resin으로는 코오롱 유화의 방향족 및 지방족 석유수지를 사용하였다. 방향족 석유수지로는 A-1100을 사용하였고, 지방족 석유수지로는 P-90S를 사용하여 블렌딩하였다. 또한 핫멜트 접착제의 점도 조절 및 실늘어짐 현상 방지, 가사시간 조절 등을 위하여 미창석유화학의 W-1500을 사용하여 Table 1과 같은 조건으로 핫멜트 접착제를 구성하고자 하였다.

2.2. 실험방법

핫멜트 접착제를 제조하기 위하여 4구 반응기에 SBS 수지와 process oil을 넣고 180°C에서 30 min간 50 rpm 이하로 교반하여 용융시킨 다음, A-1100 수지와 P-90s 수지를 블렌딩하여 투여하고 30 min 동안 교반하여 핫멜트 접착제를 제조하였다.

2.3. SBC계 핫멜트 접착제의 물성분석

제조된 핫멜트 접착제의 점도는 Brookfield 점도계 (RV-II pro)를 사용하여 온도범위 200~240°C에서 spindle No. 7, 10 rpm의 조건에서 측정하였으며, 한편 인장강도, 신율 등의 기계적 물성은 만능 인장시험기 (PME Korea, DTU-900HMA)로 측정하였다. 이때 시편은 ASTM D 638 시험규격에 따라 제조한 후, 시험속도를 500 mm/min, 시료의 두께와 너비는 각각 0.5 ± 0.05와 10 ± 0.05 mm로 하여 인장강도 및 신율을 측정하였다.

2.4. 핫멜트 접착제의 열적성질

제조된 핫멜트 접착제의 열적성질을 알아보기 위하여 DSC (TA instrument, DSC Q-100)를 사용하여 온도범위 -50~200°C에서 승온속도 10°C/min으로 하여 시료의 열적성질을 알아보았다. 또한 연화점을 측정하기 위하여 KS M2250 시험규격에 따라 시편을 제작한 뒤 환구법으로 측정하였으며, 측정값은 3회 시험하여 평균값으로 나타냈다.

2.5. 핫멜트 접착제의 점착력 및 내열성

핫멜트 접착제의 점착력을 평가하기 위하여 160°C에서 30 min간 방치하여 용융시킨 뒤 필름 어플리케이션을 사용하여 두께 12.5 μm의 필름을 제조하였다. 제조된 필름을 갑피(기모층, 2 × 12) 사이에 넣고 160°C, 1 kgf로 압착시켜 접착시편을 제조한 뒤 점착력을 평가하였다.

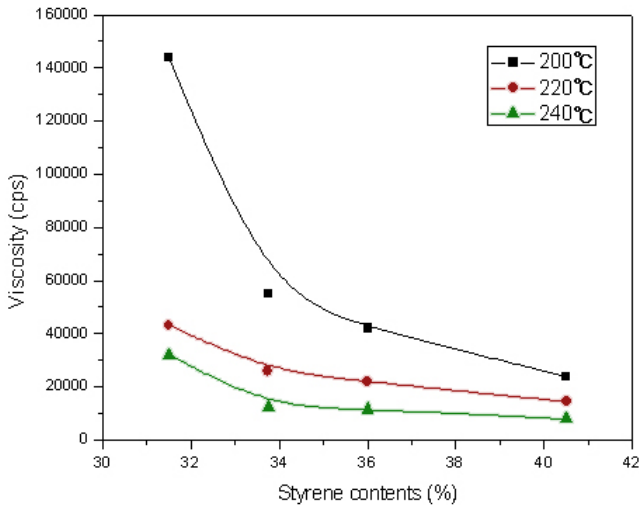


Figure 1. Viscosity of hot-melt adhesives by styrene contents.

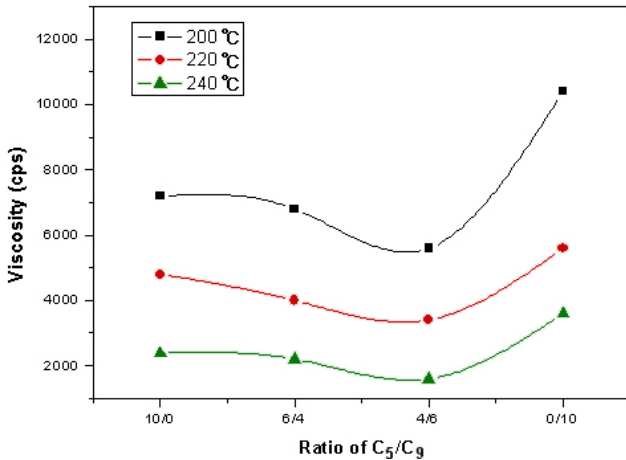


Figure 2. Viscosity of hot-melt adhesives by C₅/C₉ resin ratio.

또한 제조된 핫멜트 접착제의 내열성을 알아보기 위하여 creep test를 진행하였다. 접착 24 h 후 180° 박리시험법의 형태로 50°C 오븐에서 100 g 추를 달아 10 min 동안 낙하한 거리를 측정하여 비교하였으며 접착력과 내열성 모두 동일시편 3개를 측정한 평균값으로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SBC계 핫멜트 접착제의 점도

제조된 SBC계 핫멜트 접착제의 점도 측정한 결과를 Figures 1 및 2에 나타내었다. Figure 1에서 보는 바와 같이 핫멜트 접착제 내의 스타이렌 함량이 증가함에 따라 점도는 낮아지는 결과를 보였다. 이는 이미 알려진 바와 같이 SBS는 삼차원의 망상구조를 가지고 있

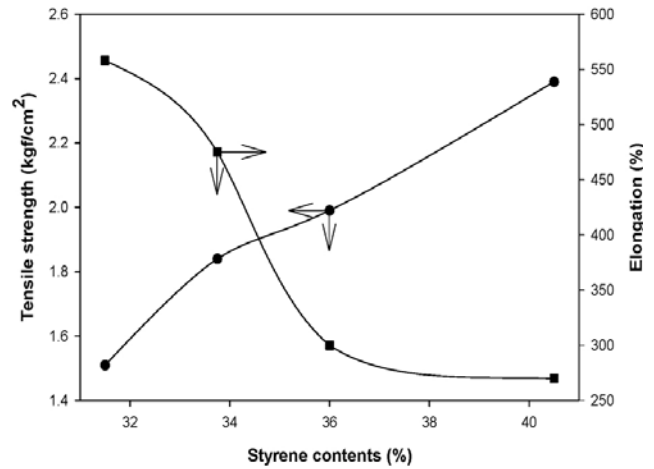


Figure 3. Mechanical properties of hot-melt adhesives by styrene contents.

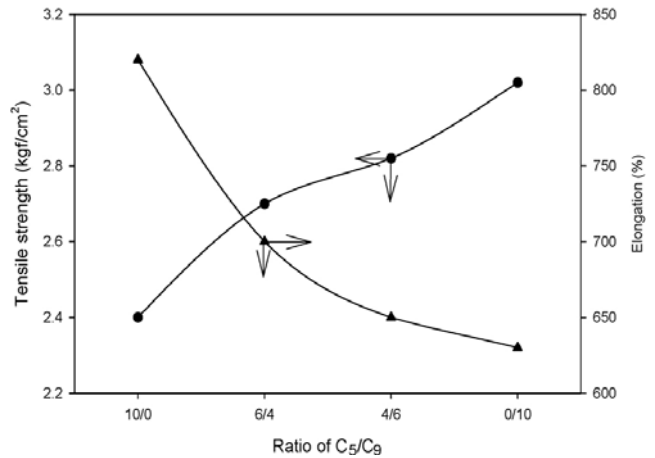


Figure 4. Mechanical properties of hot-melt adhesives by C₅/C₉ resin ratio.

어 열을 가하게 되면 스타이렌 도메인이 풀어지며[9], 스타이렌 함량이 증가하면 경도 및 탄성이 증가한다고 보고된 연구 결과와 일치한다[13-16]. 또한 Figure 2에서 보는 바와 같이 핫멜트 접착제 내의 C₉ 석유수지 함량이 증가함에 따라 점도는 다소 감소하는 경향을 나타내었으나, C₉ 석유수지만 접착부여제로 사용한 경우에는 점도가 증가하였다. 이는 C₉ 석유수지의 aromatic 구조 경직성에 의하여 SBS 수지의 용융온도를 증가시키기 때문인 것으로 판단된다.

3.2. SBC계 핫멜트 접착제의 기계적 물성

제조된 핫멜트 접착제의 기계적 물성을 평가한 결과를 Figures 3 및 4에 나타내었다. Figure 3는 접착부여제의 함량을 고정하고 SBS 수지의 블렌드에 따른 결과를 나타낸 것으로, 핫멜트 접착제의 스타이렌 함량이 증가

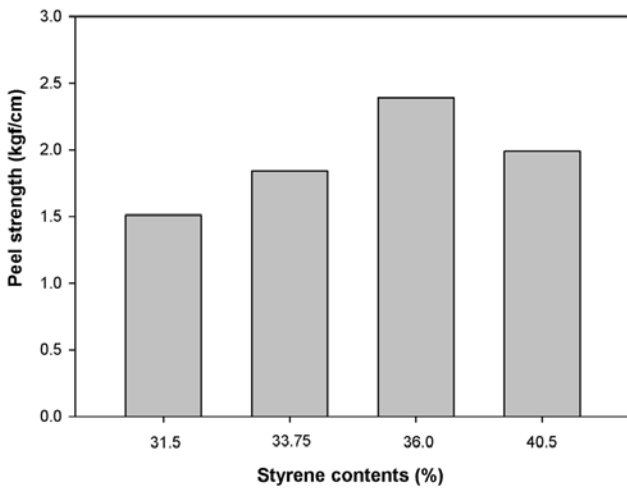


Figure 5. Peel strength of hot-melt adhesives by styrene contents.

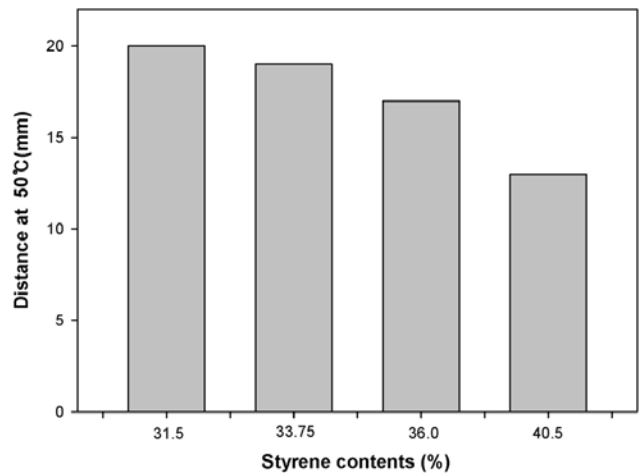


Figure 7. Thermal resistance of Hot-melt adhesives by styrene contents.

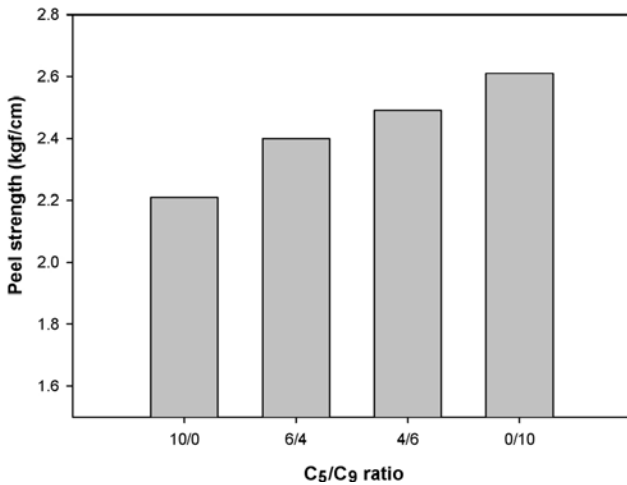


Figure 6. Peel strength of Hot-melt adhesives by C₅/C₉ resin ratio.

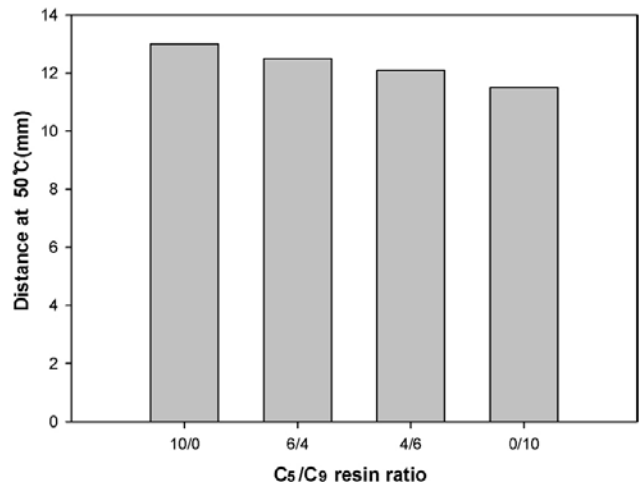


Figure 8. Thermal resistance of Hot-melt adhesives by C₅/C₉ resin ratio.

함에 따라 인장강도는 증가하고 신율은 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 base polymer인 SBS 수지의 스타이렌 함량이 증가함에 따라 경도, 탄성, 인장강도 등이 증가한다는 보고와 일치하며[13], SBS 수지의 스타이렌 함량이 물성을 결정짓는 중요한 요소임을 의미하고 있다.

Figure 4는 점착부여제의 블렌드비에 따른 기계적 물성을 나타내었다. Figure 4에서 보는 바와 같이 C₉ 석유수지의 함량이 증가함에 따라 인장강도는 증가하였고, 신율은 감소하였다. 이는 C₉ 석유수지가 C₅ 석유수지에 비해 주쇄의 유연성이 상대적으로 작아 인장강도가 증가하는 것으로 판단된다.

3.3. SBC계 핫멜트 접착제의 접착력

제조된 핫멜트 접착제의 접착특성을 평가한 결과를

Figures 5 및 6에 나타내었다. Figure 5에서 보는 바와 같이 핫멜트 접착제 내의 스타이렌 함량이 증가함에 따라 접착력이 상승하는 경향을 나타내었으나 스타이렌 함량이 40% 이상인 경우에는 오히려 감소하였다. 이는 SBS 수지 내에서 하드 블록으로 작용하는 스타이렌 함량이 접착제의 응집력을 증가시켜 접착력에 영향을 미치기 때문으로 판단되며, 스타이렌 함량이 일정 수준 이상을 넘어서면 높은 응집력이 접착에 방해가 되는 것을 알 수 있었다. 또한 Figure 6에서는 C₉계 석유수지의 함량이 증가함에 따라 접착력 또한 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 aromatic 구조를 가지는 C₉계 석유수지의 유연성이 aliphatic 구조를 갖는 C₅계 석유수지에 비해 상대적으로 작아 응집력 향상에 도움을 주기 때문으로 판단된다.

3.4. SBC계 핫멜트 접착제의 내열성

제조된 SBC계 핫멜트 접착제의 내열성을 평가한 결과를 Figures 7 및 8에 나타내었다. Figures 7, 8에서 보는 바와 같이 스타이렌 함량과 C₉계 석유수지의 함량이 증가함에 따라 내열성은 다소 상승하는 것으로 나타났다. 이는 SBS 수지 내에 소프트 블록에 비해 상대적으로 유리전이온도가 높은 하드블록이 증가함에 기인한 것이며, 또한 C₉계 석유수지가 C₅계 석유수지에 비해 경직된 구조를 가지고 있어 보다 높은 유리전이온도를 가지고 있기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

SBC계 핫멜트 접착제의 스타이렌 함량과 석유수지의 종류에 따른 특성을 알아본 결과는 다음과 같다

1) 핫멜트 접착제 내의 스타이렌 함량이 증가함에 따라 점도는 감소하였고, tackifier resin으로 C₉계 석유수지를 단독으로 사용했을 때, C₅/C₉ 석유수지를 블렌딩하여 사용한 경우보다 점도가 증가하였다.

2) 핫멜트 접착제 내의 스타이렌 함량 및 C₉계 석유수지의 함량이 증가함에 따라 인장강도는 증가하고 신율은 감소하는 경향을 나타내었다.

3) 핫멜트 접착제 내의 스타이렌 함량 및 C₉계 석유수지의 함량이 증가함에 따라 접착력 및 내열성은 증가하는 경향을 나타내었으나, SBS 수지의 하드 블록이 일정 수준 이상이 되면 접착에 방해가 되는 것을 확인하였다.

참 고 문 헌

1. K.-H. Chung, K.-A Han, and W.-S. Cho, *J. Korean*

Ind. Eng. Chem., **16**, 6 (2005).

2. T.P. Flanagan, U.S. Patent 3,448, **178** (1969).
3. A. B. Zimmerman and J. Fischer, *J. Adhesives Age*, **18**, 29 (1975).
4. C. Scholl, *Packaging*, **24**, 100 (1989).
5. A. G. H. Kapfer, *Coating*, **23**, 267 (1990)
6. T. T. Chiu, B. P. Thill, and W. J. Fairchok, *Polym. Lamination Coating Conference*, **2**, 375 (1985)
7. D. Satas, "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology", Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
8. I. O. Hong, W. K. Kim, and H. J. Kang, *Polymer Korea*, **24**, 4 (2000).
9. D. L. Kim, *Polymer Technology/Lucky*, **25**, 61 (1993)
10. N. R. Legge, S. Davison, H. E. De, L. Mare, G. Holden, and M. K. Martin, *Applied Polymer Science*, American Chemical Society, chap. **9**, 189 (1985).
11. G. Kraus, F. E. Naylor, and K. W. J. Rollmann, *Polym. Sci.*, **9**, 1839 (1971)
12. D. H. Lim, S. E. Kim, B. J. Kim, H. S. Do, and H. J. Kim, *J. Adhesion and Interface*, **4**, 4 (2003).
13. H. J. Kim, *J. Adhesion and Interface*, **4**, 3 (2003).
14. K. Kamagata, H. Kosaka, K. Hino, and M. Toyama, *J. Appl. Polym. Sci.*, **15**, 483 (1971).
15. Y. S. Chun, Y. K. Hong, and K. H. Chung, *J. Korea Ind. Eng. Chem.*, **9**, 226 (1998).
16. I. S. Seo, M. C. Park, and M. C. Lee, *J. Polym. Sci. Tech*, **11**, 451 (2000).