



핫멜트접착제(1)

HotMelt Applicator(1)

1. 핫멜트접착제란?

열가소성수지를 기재(基劑)로 하는 핫멜트접착제는 용제나 수분을 전혀 함유하지 않는 가열용융형 접착제이며, 용융상태로 도포해서 냉각시키면 고화되어 접착력을 발휘한다.

오래 전부터 아스팔트, 왁스 아교 등이 가열용융형 접착제로 사용되어 왔으나 여기서 말하는 핫멜트접착제란 일반적인 합성수지를 주성분으로 하는 접착제를 말한다.

핫멜트접착제는 어플리케이터(applicator)라고 불리는 전용도포기(專用塗布機) 속에서 가열용융시켜 피착체표면에 도포한 후 실온에 방치하면 몇초이내에 고화하여 접착이 완료되기 때문에 오늘날 대량고속자동접착에 가장 적합한 접착제로서 각 산업분야에서 널리 이용되고 있다.

또한 핫멜트접착제는 여러가지 접착제중에서도 수요성장률이 가장 높은 접착제중의 하나이며, 핫멜트공법은 이러한 특유의 이점 때문에 접착제 뿐만 아니라 코팅, 시일란트 등 공업분야에도 널리 이용되고 있다.

2. 핫멜트접착제의 특징

일반접착제는 용제의 휘산이나 화학반응에 의해 경화되어 접착하는데 반해 핫멜트접착제는 가열용융시켜 도포하고, 냉각에 의해 경화되어 접착력을 발휘하는 특이한 경화기구에서 오는 빠른 접착속도가 최대의 특징이다.

한편 가열용융방식에 기인하는 여러가지 문제점도 있으며 특히 내열접착성이 약하다는 것이 가장 큰 결점이다.

2-1. 핫멜트접착제의 장점

2-1-1. 접착속도가 빠르다.

에멀전형, 용제형에 비해서 접착시간이 대단히 짧으므로 도포한 후 건조공정이 불필요하며 압착공정도 몇초면 충분하기 때문에 접착공정이 단축된다. 또한 가공속도를 몇배로 높일 수 있기 때문에 생산성이 현저히 향상된다.

2-1-2. 접착성이 범위가 넓다.

종래의 접착제로는 접착이 곤란했던 폴리에틸

렌, 폴리프로필렌, 염화비닐필름, 또 이러한 것으로 코팅된 카이본지나 왁스 등으로 발수처리된 골판지, 금속박, 목재, 섬유 등 광범위한 재질에 대해 우수한 접착력을 나타낸다.

2-1-3. 무용제형이다.

물이나 용제를 포함하지 않은 100%의 공형 분이기 때문에 비다공질(非多孔質)의 재질을 접착시킬 수 있다. 또 용제형 접착제의 결점인 건조에 의한 수축이나 중독, 화재의 위험이 없으며 물이나 용제의 증발에 필요한 장치, 시간, 열 등이 불필요하고 취급이 간단해서 운반 보관이 용이하다.

2-1-4. 경제성이 있다.

핫멜트접착제는 100%의 고분형이기 때문에 외관상의 단가가 높은 경우도 있지만 생산성의 향상, 인건비의 절감, 적은 도포량, 화재의 위험 및 생리적인 독성이 적다는 점 등을 고려할 때 핫멜트접착제는 상당한 경제성과 유용성을 갖고 있다.

2-1-5. 기타

핫멜트접착제는 무해(無害)하며 저장기간이 무한하다. 또한 핫멜트가공품은 습기, 산소, 기름 등에 대해 뛰어난 차단성(barrier 性)을 갖고 있다.

2-2. 핫멜트접착제의 단점

2-2-1. 내열성에 한계가 있다.

주성분이 열가소성수지이고 가열용융에 의해 유동상태로 만들어 사용하기 때문에 접착 후의 내열성에는 자연히 한계가 생긴다.

2-2-2. 접착강도가 낮다.

가열유동성을 갖기 위해서는 용융점도가 낮은 편이 좋지만 점도를 낮추면 응집력도 저하된다. 따라서 에폭시 등 열경화성수지계의 접착제와 같이 큰 접착력을 얻을 수 없기 때문에 구조용 접착제로서는 이용할 수 없다.

2-2-3. 가열을 필요로 한다.

접착제는 적심(wetting)이 절대조건인데 핫멜트접착제는 가열용융에 의해 유동상태로 되어 피착체의 표면을 적신다. 또 가열용융온도가 20~220℃이므로 피부에 묻으면 화상의 위험이 있으며 악취나 연기를 발생하는 경우도 있다.

2-2-4. 어플리케이터를 필요로 한다.

다른 접착제에 비해 접착속도가 빠른 반면 오픈타임이 짧기 때문에 용융도포온도나 도포량을 균일하게 하기 위해서는 전용(專用)의 어플리케이터를 필요로 하는데 이 어플리케이터는 일반적으로 고가이다.

2-2-5. 기타

내약품성이 나쁘고 특히 유기용제에는 용해된다.

3. 핫멜트접착제의 구성성분

핫멜트접착제(이하 핫멜트라 약함)는 왁스, 로진, 석유수리류를 기제(基劑)로 한 타입 및 분자량이 큰 합성폴리머 또는 이러한 폴리머류를 브랜드한 타입 등 종류가 많기 때문에 그 구성성분을 일괄해서 표현하기는 어렵다.

그러나 일반적인 핫멜트의 구성성분은 베이스

폴리머, 접착부여제수지, 가소제, 충전제 및 산화방지제 등으로 크게 구분할 수 있다.

3-1. 베이스폴리머(base polymer)

핫멜트의 베이스폴리머는 구형(舊型)으로서 는 아스발트, 쿠마론인덴수지, 페놀수지, 테르펜수지, 로진유도체, 식물 및 광물성 왁스 등이 사용되어 왔다. 이러한 구형의 핫멜트는 강성(剛性)이 크기 때문에 딱딱하고 부서지기 쉬우며, 가요성이 큰 것은 접착성이 부족해 성능면에서 충분히 만족시킬 수 없었다.

따라서 핫멜트의 베이스폴리머로서 갖추어야 할 성질은 다음과 같다.

- ① 가격이 싸고 무색, 무취, 무독 및 다른 수지 혹은 왁스 등과 상용성(相溶性)을 가질 것.
- ② 광범위한 온도범위에서 열안정성과 산화방지성을 가질 것.
- ③ 큰 응집력을 가지며 크리이프를 일으키지 않고, 각종 재료에 대해 우수한 접착성 및 내화학약품성, 내수성, 내후성을 가질 것.
- ④ 기본적으로 사용방법이 간단하고 블로킹성(blocking性)이 없어 취급이 용이할 뿐만 아니라 저장안정성을 가질 것.

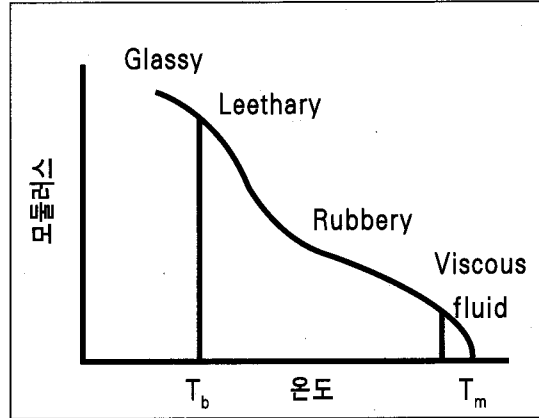
등이 있으며 상기(上記)한 성질을 가능한 한 많이 공유한 것이 필요하다.

현재 핫멜트의 기본적인 폴리머로서 다음과 같은 열가소성수지가 일반적으로 많이 사용된다.

3-1-1. 에틸렌 및 에틸렌공중합체

에틸렌공중합체에 관한 보고는 많았으며 현재 공업적으로 생산되고 있는 에틸렌과 초산비닐, 아크릴산에스테르, 메타크릴산에스테르 혹은

(그림 1) 에틸렌 비이스 폴리머의 대표적인 E-T곡선



아크릴산 등은 에틸렌의 고압중합플랜트에서 고압라디칼법으로 제조되고 있다.

에틸렌과 다른 단량체를 공중합시키는 목적은 폴리에틸렌이 무극성이기 때문에 여러가지 결점이 있어서 폴리에틸렌에 극성기를 가진 펜던트(pendant; 관능기를 가진 측쇄)기를 공중합시켜 도입하면 접착성, 인쇄성 등의 성질이 개량된다. 더우기 공중합화에 의해 유연성, 투명성 등도 부여된다.

핫멜트는 내열성과 점도, 다공질 및 비다공질인 피착제에의 접착성, 가소성 등의 특성에 있어서 어느 정도의 조정이 필요한 경우가 많다.

핫멜트의 베이스(基劑)로서 많이 사용되고 있는 에틸렌초산비닐공중합체(EVA)는 저밀도 폴리에틸렌 보다도 접착성 및 가소성은 우수하지만 융점이 낮기 때문에 내열크리이프성이 떨어진다.

고온의 영역에서 EVA의 내크리이프성을 만족시키려면 분자량이 큰 EVA를 사용해야 하지만 고분자량이기 때문에 당연히 열용융점도가

높아지는 문제가 생겨서 작업성에 악영향을 미친다.

에틸렌공중합체를 베이스로 한 핫멜트는 대부분의 용도에 대해 만족시키는 특성을 지니고 있지만 베이스폴리머의 선택상 폴리머가 나타내는 열거동이 핫멜트의 특성에 영향을 주는 중요한 요인이 된다.

에틸렌공중합체의 핫멜트는 사용되고 있는 폴리머의 E-T곡선(인장 또는 전단모듈러스의 온도의존성)에서 온도-성능범위가 결정된다. 즉 에틸렌계 폴리머 및 코폴리머는 [그림 1]에 나타난 바와 같이 넓은 온도범위에서 가죽상(狀) 혹은 고무상의 성질을 나타낸다.

폴리머는 온도의 저하와 함께 강인성이 저하되고 최종적으로는 저온에서 부서지기 쉬운 글래스상(狀)이 되며, 고온의 영역에서는 고무상을 나타내고 결국에는 점성이 있는 끈끈한 액체가 된다. 이러한 가죽상에서 글래스상으로 전이하는 온도가 취화점(脆化點: Tb)이며 끈끈한 유동성은 용점(Tm)이상에서 일어나고 핫멜트의 사용온도범위는 Tb~Tm(ΔT)의 범위이다. 에틸렌사슬에 VAc, EA 등 극성기를 가진 펜단트기를 공중합시키면 E-T곡선은 저온측으로 변화되어 저온에 있어서 가요성 등을 개량시킬 수 있다.

핫멜트의 베이스폴리머로서 에틸렌 및 그것의 공중합체에 관해서 기술하겠다.

(1) 폴리에틸렌

폴리에틸렌은 에틸렌을 중합하여 얻은 가요성이 풍부한 범용수지인데 중합조건에 따라 성질이 다른 폴리에틸렌이 얻어진다.

이와 같이 성질이 달라지는 것은 분자구조의 차

(그림 2) 폴리에틸렌의 밀도와 성질의 관계

	0.91	0.92	0.93	0.94	0.95	0.96	0.97	
		A		B		C		D
결정도%		65		75		85		95
경도 (상대치)		1		2		3		4
연화점 항장력 kg/cm ²		100		110		120		130
		140		180		250		400
	←	500	←	300	←	100	←	20
	←	10	←	8	←	4	←	3
								신장%
								내충격치

A: 고압법 B: 고압법(고밀도) C: Ziegler법(저압법)
D: Phillips법(중압법)

(표 1) 밀도, 멜트인덱스, 분자량분포에 따른 폴리에틸렌의 성질

성질	밀도	멜트인덱스	분자량분포
연화점	◎증	○	◎증
감 성	◎증	×	×
항복점	◎증	×	×
항장력(抗張力)	×	○감	○증
인열강도	○감	○감	×
투과성(가스액체)	◎감	×	×
저온취화점	○감	○	○감
응력비틀림저항	○	◎감	○증
필름의 유연성	◎감	○	○
가공성	×	◎	○감

◎: 영향이 크다. ○: 영향이 있다. ×: 영향이 없다.

증(增), 감(減): 밀도, MFI는 추가의 경우, 분자량 분포는 감소의 경우

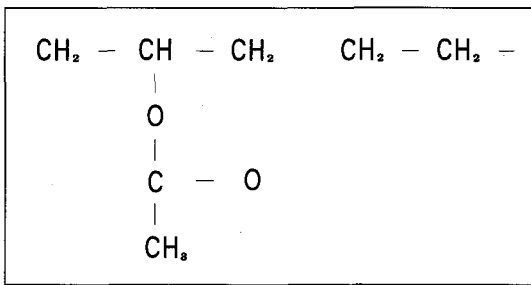
이때 문이며 화학구조상 결정성의 linear polyethylene과 무정형의 branched polyethylene으로 구분할 수 있다. linear polyethylene은 직쇄상분자가 압도적으로 많은 저합법폴리에틸렌으로, branched polyethylene은 분기상(分岐狀)분자가 많은 고압법 폴리에틸렌으로 불리어진다.

이러한 분자구조와 성질의 관계는 밀도 및 결정도가 클수록 용점, 연화점, 영율, 강성, 내약품성, 경도 등이 증가하며, 분자량이 클수록 인장강도, 신장도가 커지며 취화점(脆化點)은

낮아진다. [그림 2]에 이러한 관계를 표시하였다.

핫멜트의 베이스로서 이용되는 폴리에틸렌은 보통 저~중밀도의 폴리에틸렌이다. 폴리에틸렌은 밀도, 멜트인덱스(melt index, MI), 분자량분포에 따라 성질이 다르기 때문

(그림 3) 대표적인 EVA의 화학구조



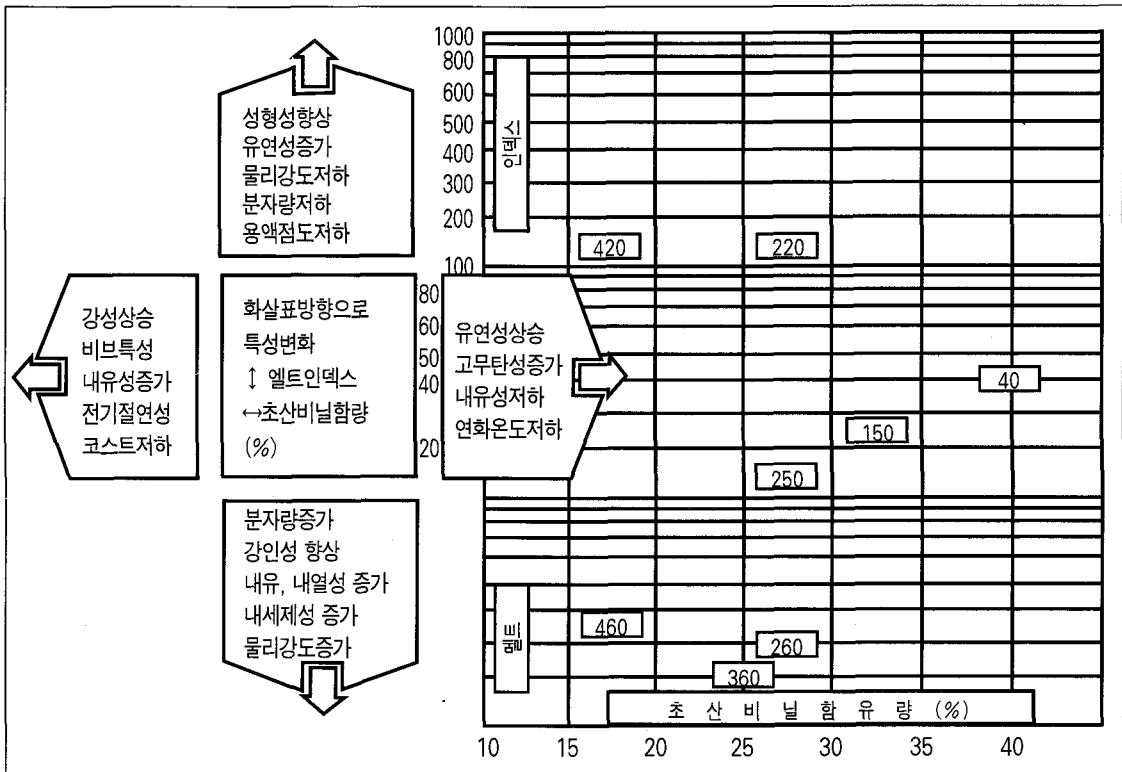
에 [표 1]에 나타난 관련성을 고려하여 선택할 필요가 있다.

(2) 에틸렌초산비닐공중합수지(EVA)

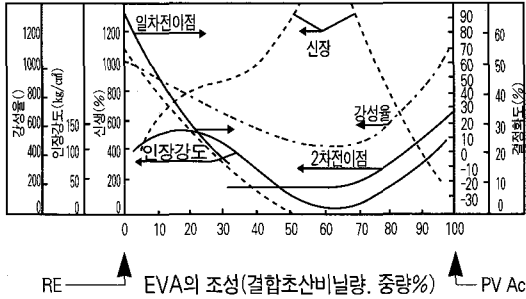
1038년 ICI社에서 EVA의 제법이 발표된 이래 약 40년, DuPont社에 의해 공업생산되어 세계시장에 등장한 후 약 20년이 지난 오늘날 EVA는 접착제, 도료, 성형재료 및 개질재료로서 많이 사용되고 있으며 각 분야에서 사용되고 있는 핫멜트는 그 80%가 EVA를 베이스로 한 접착제이다.

EVA는 에틸렌과 초산비닐의 공중합에 의해 얻어지며 [그림 3]에 표시한 바와 같이 에틸렌 주쇄(主鎖) 중에 초산비닐이 무질서하게 공중합된 분자구조를 갖는 열가소성수지이다. 두 성분

(그림 4) EVA의 초산비닐함유량 및 MI와 물성과의 관계



(그림 5) 에틸렌·초산비닐의 성질과 결합초산비닐량의 관계



의 공중합성은 우수하며 공중합비에 따라 플라스틱으로부터 엘라스토머영역까지의 성질을 지닌 여러가지 EVA가 얻어진다.

EVA는 공중합비에 따라 에틸렌이 풍부한 EVA(VAc 50% 이하)와 초산비닐이 풍부한 EVA(PE 50% 이하)로 구분되며 전자는 고압법 폴리에틸렌의 프로세스로 제조되고 후자는 용액 중합, 유화중합에 의해 제조된다.

EVA의 물성, 성질 등은 구내외에서 광범위하게 연구되고 있으며 일반적으로 엘라스토머적인 성질과 점착성, 유동특성, 내후성 및 다른 성분과의 상용성이 특히 우수하다. 이러한 모든 성질은 VAc함량 및 분자량과 역수관계인 멜트인덱스 등 2개의 파라미터에 의해 지배되며 (그림 4)와 같은 특징을 지닌다.

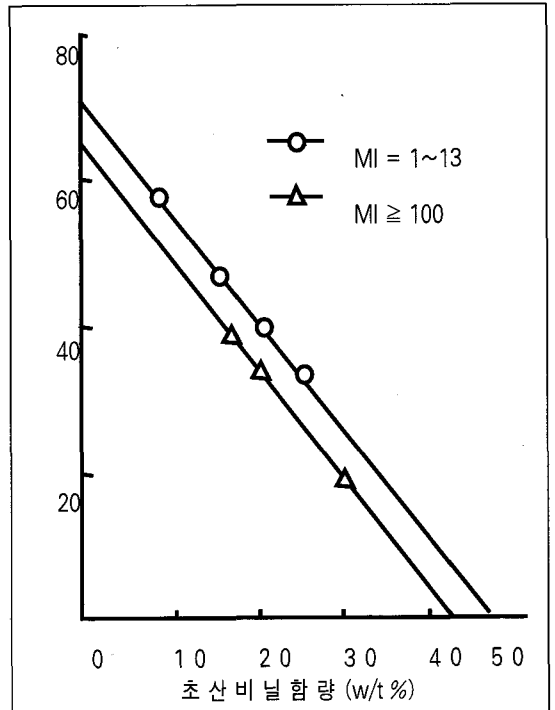
예를 들면 멜트인덱스를 일정하게 하고 VAc 함량을 증가시키면 탄성, 유연성, 내충격성이 향상되고 VAc함량을 감소시키면 탄성, 유연성이 저하되어 강성, 내유성, 전기특성, 연화점 등이 향상된다. 즉 EVA는 VAc함량에 따라 (그림 5)에 표시한 바와 같이 모든 물성이 변화한다. 이러한 현상은 EVA의 결정화도의 변화에 기인하는 것으로 결정성의 폴리에틸렌에 초산비닐을 도입시키면 (그림 3)에 표시한 바와 같이 아세

특시기(基)가 단쇄분기되어 폴리에틸렌의 결정성을 어지럽힌다.

VAc함량과 결정화도 사이에는 다음과 같은 관계식이 성립한다.

결정화도(%) = 63.0 - [1.47 × VAc함량(wt%)]
 34wt%의 VAc함량에서 결정화도는 0이 되며 에라스토머적인 물성으로 변한다. 그러나 EVA의 결정화도는 알킬형의 단쇄분기(短鎖分岐)에도 영향을 받으며 동일한 VAc함량에 있어서도 유연성 등이 다르다. 이것은 알킬분기도가 다르기 때문이라고 할 수 있다. 즉 EVA의 분자량이 대단히 적어지면 알킬 분기가 많아지고 같은 VAc함량에서도 결정화도는 작아진다. (그림 6)에 나타낸 바와 같이, 동일한 VAc함량에 있어서 멜트인덱스의 값이 작은 EVA보다 멜트인덱스

(그림 6) MI가 다른 EVA의 X선 결정화도와 초산비닐함량과의 관계



의 값이 큰 EVA가 결정화도는 낮다.

EVA와 변성제(왁스접착부여제수지)의 상용성은 핫멜트의 배합상 중요한 인자이다. 상용성은 접착강도에 큰 영향을 미친다.

EVA와 각종 변성제의 브랜드는 브랜드비(比)는 문제가 되지만 브랜드조건 및 변성제의 분자구조, 분자량, 결정성 등에 의해 상용성은 크게 변화한다. EVA는 VAc함량이 증가하면 결정화도가 저하하고 분자간의 힘이 약해지므로 다른 성분과의 상용성은 좋아진다.

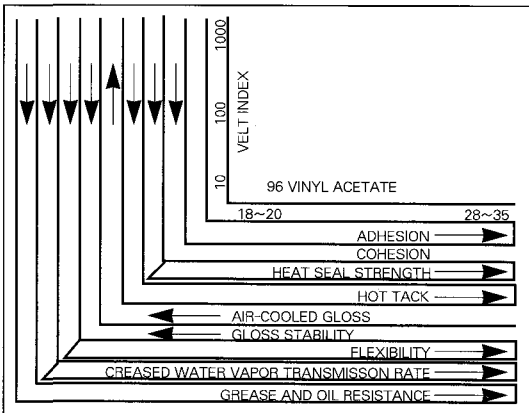
이와 같이 VAc함량의 증대와 함께 상용성은 커지지만 멜트인덱스도 상용성에 영향을 미친다.

멜트인덱스의 값이 작은 EVA는 폴리머 상호간의 응집력이 크기때문에 다른 성분과의 상용성은 멜트인덱스의 값이 큰 EVA보다도 나쁘다.

핫멜트의 베이스폴리머로서 EVA가 갖추어야 할 성능으로써는

- ① 접착력이 클 것
- ② 용융점도가 작을 것
- ③ 상용성이 클 것
- ④ 용융시 실밥이 적게 생길 것

(그림 7) 핫멜트로 EVA를 사용할 경우의 선택지침



등이 필요조건이다.

이러한 모든 조건을 만족시키기 위해서는 VAc함량 18~35%, 멜트인덱스 3~40의 EVA를 여러종류 브랜드하여 핫멜트의 베이스로 하는 방법이 좋고 핫멜트의 베이스로서 EVA를 사용할 경우 선택지침을 (그림 7)에 나타냈다. ☐

〈다음호에 계속〉

독자컬럼신설

월간 포장계는 독자여러분들의 의견을 수용하기 위해 다양한 의견의 독자컬럼을 신설합니다. 어떠한 의견이라도 좋습니다. 포장인의 독설을 펼칠 지면을 할애하니 많은 참여 기다립니다. 필자는 밝히지 않겠습니다.

월간 포장계 편집실
TEL : (02)835-9041

webmaster@kopa.or.kr