



PPC를 이용한 핫멜트 접착 기술 개발과 도전과제

Technology Development of the hot-melt adhesives based on Poly Propylene Carbonate

김현중, 박지원, 김판석 / 서울대학교 산림과학부 환경재료과학전공 바이오복합재료 및 접착과학연구실

1. 서론

21세기에 들어 다양한 산업의 발전과 함께 각각의 산업들은 새로운 문제들을 맞이하게 되었다. 특히 환경에 대한 관심이 부각되면서 산업들은 환경 친화적이고 지속가능한 기술들에 대해 주목하기 시작했다. 이러한 환경문제들에 대해 국가들 간의 다양한 규제 활동이 시작되었으며 그 중에서도 지구온난화와 관련된 다양한 규제 사항들이 발효되었다.

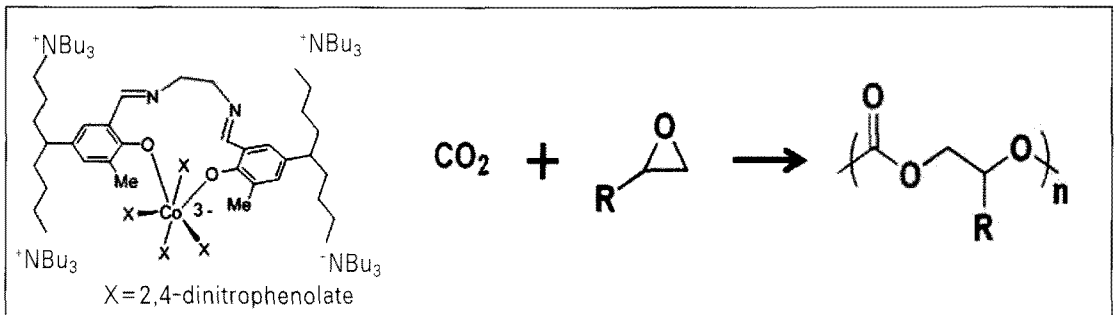
지구온난화 문제에서 이산화탄소배출 문제는 각 산업의 가장 큰 고민거리로 발생하였고 이산화탄소 포집기술, 이산화탄소 트래킹기술, 저이산화탄소 배출 공정 기술 등이 산업에서의 큰

화두로 대두되었다.

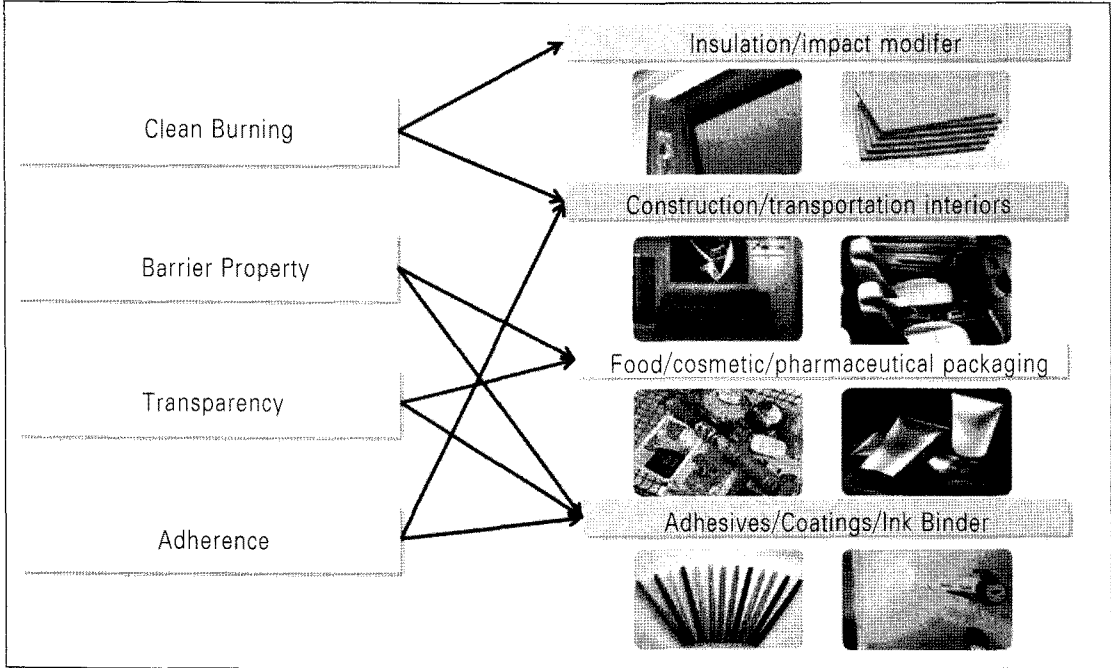
이산화탄소 기술 중에서 포집기술은 대기 중의 이산화탄소를 직접 저감할 수 있는 기술로 최근 그린공정기술의 핵심기술로 부상하고 있다. 특히 이산화탄소를 이용한 소재개발기술은 포집된 이산화탄소를 가장 유익하게 고정시킬 수 있다는 점에서 크게 관심을 받았던 기술이다. 하지만 이산화탄소의 낮은 전환율과 촉매기술부진에 따른 소재양산화 기술이 부족하였고, 실험실 수준의 소량 배치타입의 소재 개발이 그 한계였다.

이산화탄소를 이용한 소재개발 기술의 핵심 목표는 촉매개발로써 촉매 단위당 중합가능한 소재의 한계생산량과 촉매제조 공정 등이 가장

[그림 1] PPC를 제조하기 위한 촉매와 PPC 반응 메커니즘



[그림 2] PPC의 장점과 그 장점을 응용한 이용분야



문제가 되어 왔다. 지난 2009년 SK이노베이션 2관능성 촉매의 개발과 함께 이산화탄소를 이용한 소재중합기술 개발에 박차를 가하였고 [그림 1]에서 볼 수 있는 PolyPropylene Carbonate(PPC)를 생산하기 시작했다.

1. PPC의 제조와 그 응용기술

PPC는 이산화탄소(CO₂)와 프로필렌옥사이드(Propylene Oxide)를 공중합시킨 고분자로 소재전체에 이산화탄소가 44% 가량 함유된 친환경 고분자 소재이다. 촉매 조건 및 공정 조건에 따라 성장가능 한 분자크기가 다양하지만 약 10k~300K 분포의 분자 크기로 제어 가능하며, 낮은 수준의 PDI를 가지고 있는 것이 특징

이다. 비결정질 소재이기 때문에 투명하고 극성 성질을 띠는 물질이다. PPC의 가장 큰 특징은 고유의 Tg로 약 32~40℃의 분포를 가지는 것이 특징이다.

이러한 Tg분포는 기존의 범용 고분자재료와의 큰 차이로 평가되고 있다.

PPC는 앞선 물리적 특성으로 인해 다양한 장점을 가지고 있으며 각각의 장점을 통해 다양한 응용분야에 적용 될 수 있을 것으로 보여진다.

내연성 시험에서는 기존의 PVC와 PS와 비교하여 우수한 저배출특성을 보였다. 차폐성 시험에서는 LDPE 등의 범용 포장소재와 비교하여 낮은 수준의 결과를 보여주었을 뿐 아니라 나일론 등과 비교하여서도 대등한 결과를 얻을 수 있었다. 또한 소재의 투명성은 범용 포장소재들과



[표 1] PPC 핫멜트 접착소재의 적용분야 및 적용분야별 특이사항

핫멜트 적용분야	특성
Packaging	⇒ 포장용 접착제의 사용은 제품 생산 line의 speed, 제품의 온도, 제품의 유통상태, 피착재의 재질 등을 고려하여 선정 ⇒ 최근에는 접착성능 외에 환경, 기계유지보수, 작업성, 위생성 등을 고려한 탄화, 열안정성, 인체 유해성 등이 주요한 물성으로 요구
Book	⇒ 책 제본을 위해 사용되는 접착제로 종이의 재질, 생산속도, 접착부위 등을 고려하여 선택 ⇒ 최근에는 제본기의 고속화로 핫멜트 접착제의 녹는 속도, 취기, 다양한 종이재질에 대한 접착력이 중요한 선택 기준
Hygiene	⇒ 핫멜트 접착제인 인체에 무해한 특성을 이용하여 기저귀, straw접착에 사용 ⇒ 사용되어지는 원료는 미국 FDA의 승인을 받은 원료를 사용하게 되므로 안정성에 대한 신뢰가 바탕
Industry	⇒ 자동차, 전자, 담배 filter, 배터리, Air filter 등 조립과 생산에 관련된 접착제로 주로 산업용 접착제라고 분류 ⇒ 가장 다양한 용도를 가지고 있으며 접착제의 종류도 다양 ⇒ 용제형 접착제를 대체하여 핫멜트 접착제로 전환되고 있는 용도가 많고 환경 친화적인 이점을 보유
PSA	⇒ 핫멜트 접착제는 양면 점착 tape, 벨크로 점착 tape, 자동차 내장재 (헤드라이너, 도어트림등)의 부착에 사용 ⇒ 용제형 점착제, 수성 점착제를 이용하여 생산 할 때보다 3배 이상의 생산성을 향상 ⇒ 건조 공정이 필요하지 않아 작업공간을 최소화 ⇒ 휘발성 유기용제를 사용하지 않아 작업장의 환경이 깨끗이 유지

비교하여 보다 우수한 결과를 보여주었다. [그림 2]는 PPC의 장점들을 통한 응용분야를 표현한 것이다.

2. 핫멜트 접착소재의 개발과 그 응용

앞서 소개한 PPC의 응용분야 중에서도 접착소재 분야는 그 응용범위가 광대하고 각각의 응용범위들에서 필요로 하는 요구 물성이 다르기 때문에 각 분야에 대해 접근하는 방식의 차이가 발생한다.

특히 핫멜트 접착소재는 빠른 적용시간과 우수한 물성 등으로 다양한 분야에서 적용되고 있으며 [표 1]은 핫멜트 접착소재의 응용분야별 특성을 나타낸 것이다.

PPC의 핫멜트 접착소재 개발에 있어 요구되는 사항은 다음과 같다.

1) Tg : 일반적인 핫멜트 접착소재는 상온에

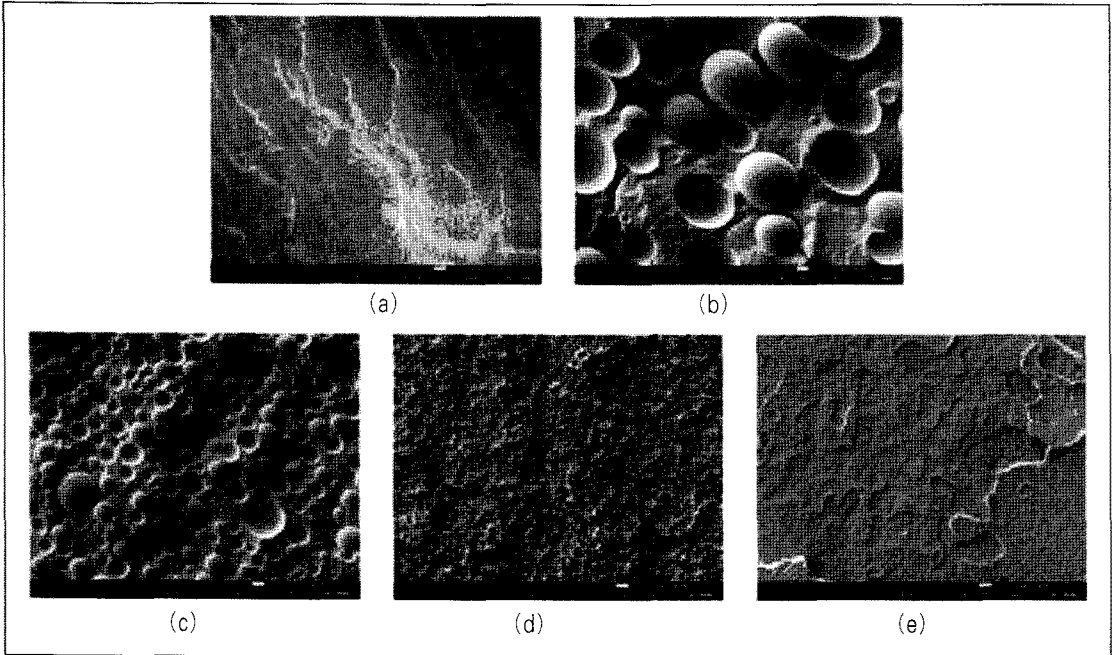
서 유연성을 유지 해야 하며 그 사용범위내에서 깨짐현상 등이 발생하지 않아야 한다. 이러한 특징 때문에 PPC의 상온 Tg 특징은 개선되어야 할 사항이며 일반적인 사용범위인 -20℃이하의 범위를 가질 수 있도록 해야 한다.

2) Flexibility : 핫멜트 접착소재중에서도 신발이나 책바인딩 등의 분야는 우수한 유연성을 필요로 한다. 사용되는 환경이 가혹하며 빠른시간동안 젖힘과 퍼짐이 반복되기 때문에 필수적으로 연구 되어야 할 항목이다.

3) Viscosity : 핫멜트 접착제는 도포 후 수초 내에 코팅층을 형성하기 때문에 가공시간동안 충분한 가공성을 가져서 모든 면이 도포되고 코팅되어야 한다. 이러한 성질을 좌우 하는 것이 점도로써 가공성 제어를 위해 필수적으로 제어 되어야 할 물성이다.

PPC는 고유의 특이 Tg를 가지고 있어서 상온 조건에서는 유리상태를 유지하지만 신체와 접촉

[그림 3] Compatibility Test by SEM(PPC/EVA)



하거나 가열조건이 발생 할 경우 고무상태로 변화하게 되는 특징을 가지고 있다. 이러한 특징은 4계절 특성을 가진 국내와 같은 기후에서는 제품의 파괴 및 탈착현상등이 발생할수 있으며 이러한 문제를 해결하기 위해 Tg의 조절은 필수적이라고 할 수 있다. Tg 및 기초물성의 조절을 위해 접근 가능한 방법에는 1) 가소제를 이용한 고분자의 연화, 2) 분자구조 재설계를 통한 분자 Packing Design설계, 3) 혼용 고분자를 이용한 PPC의 특성 완화 등이 존재한다.

가소제를 이용한 고분자의 연화방법은 일반적으로 가장 많이 사용되는 방법이다. 용융점이 낮고 저분자량의 소재와 고분자를 혼합하여 저분자량의 소재에 의한 분자간의 De-packing현상을 유도하는 방법으로, 가소제는 혼용성

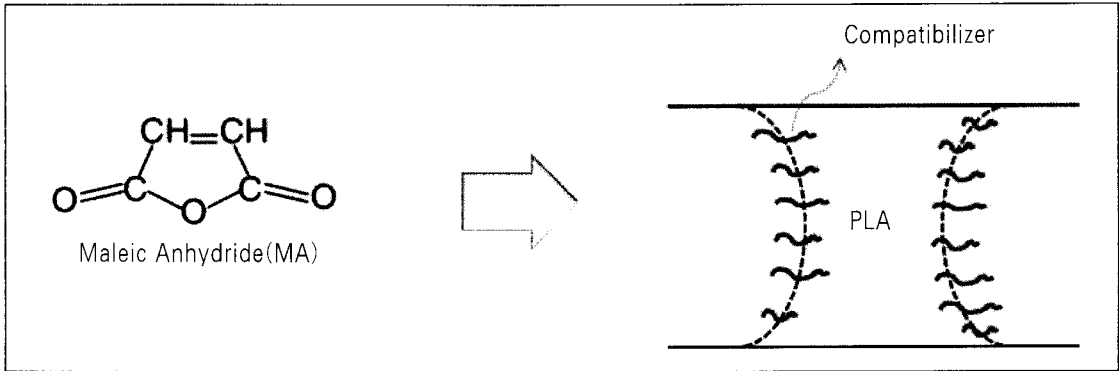
[compatibility]이 있는 것이어야 하며, 가소제를 활용할 경우 가소성을 증가시킴과 동시에 내열성·내한성·내연성·전기적 성질 등 다른 성질도 향상 시킬 수 있다는 장점이 있다.

일반적으로 많이 활용되는 가소제의 종류는 DOP(다이옥틸프탈레이트)·DOA(다이옥틸아디페이트)·TCP(트라이크레실포스테이트) 등이 있다. 하지만 이러한 가소제는 고분자의 사용 환경에 따라 고분자와 분리되어 표면으로 배출되는 현상이 목격되었고 다양한 규제항목에 제한되어 있는 실정이다. 이러한 문제를 극복하기 위해 최근 다양한 구조의 가소제가 개발 중에 있으며 특히 무 프탈레이트계 가소제의 연구가 진행 중이다.

특히 PPC와의 혼용성에 있어서도 PPC는 극



[그림 4] 무수말레인산(MA)을 이용한 PLA의 표면 개질 사례



성이 강한 분자이며 분자 내에 Methyl Branch 구조와 Carbonate 구조를 동시에 가지고 있으므로 혼용성을 고려하는 것이 가장 우선시 되는 부분이라고 할 수 있다.

분자구조의 재설계는 기존의 프로필렌옥사이드와 이산화탄소만으로 이루어져 있는 구조를 화학적 구조 자체에서 변화시켜 접근 하는 방식으로 엄밀하게 말하면 PPC가 아닌 새로운 고분자를 형성시키는 방법이라고 할 수 있다. 이러한 방식은 소재의 특성을 원천적으로 변화 시킬수 있기 때문에 소재 자체의 응용범위를 원초적으로 확대 시킬 수 있다는 장점이 있다.

특히 PPC를 반응성 올리고머 형태로 설계하고 다양한 응용분야에 적용하고자 하는 연구가 진행 중이다. 동성화학 등에서는 PPC를 이용한 functional diol을 개발 중에 있으며 제조된 diol을 이용한 접착소재 개발을 진행 중에 있다.

혼용고분자를 이용하는 PPC의 물성제어 방법은 일반적인 범용 고분자를 PPC와 블렌딩하여 장점을 살리는 방법으로 두 소재간의 상용성 (miscibility)이 존재 할 때 각각의 특성이 혼합되어 발현되는 특징을 가지고 있다.

PPC의 저온 특성 및 유연성을 극복하기 위해 다양한 상용고분자와의 혼용성 연구가 진행되어 왔다.

[그림 3]은 일반적으로 핫멜트 접착제의 주원료로 활용되고 있는 EVA(Ethylene Vinyl Acetate)를 PPC와 혼합하여 상용특성을 SEM으로 측정된 결과이다.

그림에서 보이듯이 EVA와 PPC의 계면간의 경계선이 있는 것이 확인되며 이러한 계면간의 현상은 소재간의 상용성이 부족하기 때문에 나타난 결과이다. 이러한 결과는 DMA, DSC 등의 기계, 열 분석과정에서도 확인 할 수 있다.

상용성은 소재의 열적거동에 의해 발현되는 개념으로 소재의 분자 구조와 표면 interaction 등에 의해 결정된다. 상용성이 존재 하지 않으면 소재의 혼합 후에 각각의 특성이 발현되지 않고 오히려 특성이 감소하거나 각각의 단점이 모두 발현되는 현상을 보이게 된다.

상용성을 개선하기 위해 일반적으로 유화제가 활용되는데 이때 활용되는 유화제는 두소재 모두와 상용성을 가져야 하며, 적당한 크기를 가지고 있어 각 소재간의 계면에서 각각의 소재가 서

[표 2] 핫멜트 접착소재의 구성성분과 종류

조성물	Base Resin	Tackifier	Etc (Wax, additives)
비율	40~70%	60~30%	Under 10part
종류	Rubber : SBS, SIS, SIBS, SEBS etc Polymer : PE, PS, EVA, PI etc	Petroleum sys. : C5, C9, DCPD Terpene Rosin	Wax Antioxidant Dispersion agent Catalyst

로 섞일 수 있도록 해주어야 한다.

최근에는 유화제를 직접 투여하여 두 소재간의 계면에서 상용성을 부여 해줄 뿐 아니라 소재에 화학적인 처리를 통해 부분적인 상용성이 존재 할 수 있도록 하고 있다.

[그림 4]는 범용고분자와 상용성이 좋지 않다고 알려진 PLA의 표면을 무수말레인산을 이용하여 표면의 화학적 특성을 개선한 그림이다. 이와 같은 방법을 이용할 경우 유화제의 전이 문제 등이 발생하지 않는다는 장점이 있지만 분자 자체의 성질이 변화할 수 있다는 가능성을 가지고 있다.

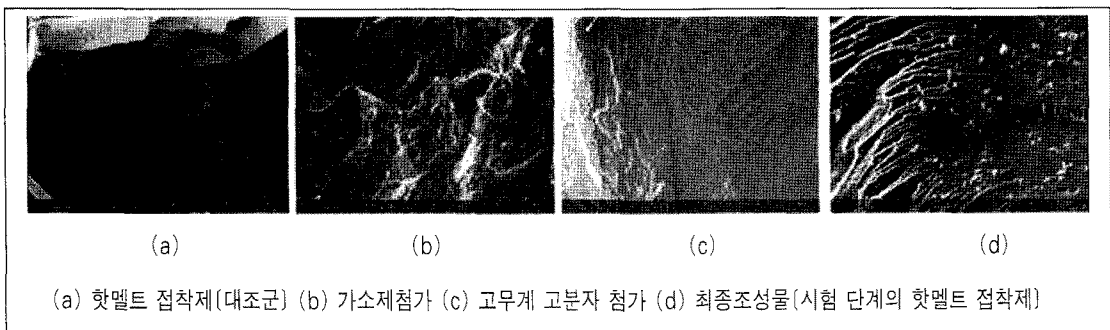
PPC를 이용한 핫멜트 접착제 기술은 앞서 소개한 Tg 및 기초물성의 제어와 함께 다양한 소재 혼합기술이 중요하다.

[표 2]는 핫멜트 접착소재의 제조를 위해 필요로 하는 소재와 특징 그리고 일반적인 배합비를 나타낸 것이다. 기본 레진의 첨가량이 가장 많지만 점착부여수지 또한 핫멜트 접착제의 물성을 제어하는데 중요한 역할을 한다.

접착제의 탄성과 강성을 유지하는데 기본 레진이 필요하지만 점착 성능이 발현되기 위해 점착부여수지가 필수적이다. 점착부여수지는올리고머 수준의 분자량을 가진 물질로 높은 Tg를 가지고 있지만 고분자 계면간에 위치하면서 소재 자체의 젖음성과 부착력 등을 제어 하게 된다. 이밖에도 왁스나 산화방지제, 분산제, 촉매 등이 이용되며 사용 환경에 따라 첨가되는 비율과 양이 결정된다.

이렇듯 핫멜트 접착제의 소재 구성은 다양하

[그림 5] PPC를 이용한 핫멜트 접착제





특 집


며 특히 기본 레진의 변화에 따라 전체의 배합구성과 첨가제의 비율이 높게 달라 질 수 있다.

PPC를 핫멜트 접착소재에 적용하기 위해 기본레진으로 선정하였다면 PPC의 앞선 설명과 같은 특성을 극복하기 위해 점착부여수지와 첨가제를 적절하게 선정할 필요가 있다. 특히 유연성과 저온 특성을 구현하는 것이 가장 중요한 점이며 심플렉스 배합표를 이용하여 소재구성비를 평가해보았다. (그림 5)는 각각의 소재 배합에 따른 파괴양상을 SEM으로 측정된 결과이다.

대조군의 SEM이미지 측정결과에 비해 각각의 첨가제가 들어간 경우 계면간의 파괴 모양이 달라지는 것을 확인 할 수 있으며 배합비를 조절하여 최종 조성물을 만든 경우 전체적으로 계면 파괴 양상에서 크게 달라짐을 확인 할 수 있다. 또한 단일 PPC에 비해 우수한 점착강도를 보여주었다. 하지만 그 정도가 대조군에는 미치지 못

하였는데 이는 환경 조건에 대해 PPC의 가공성, 젖음성 등이 여전히 부족하여 발생한 것으로 보인다.

II. 마치며

PPC는 21세기 친환경-지속가능한 발전 방향에 가장 부합하는 소재이다. 하지만 이 소재가 범용 소재로써 그 자리매김을 하기 위해서는 다양한 연구가 필요할 것으로 보인다. 앞선 연구를 통해 PPC를 활용한 핫멜트 접착소재의 개발의 초기 적용 가능성을 확인해 보았다. PPC의 가능성을 평가함과 동시에 아직 극복해야할 특성을 살펴 볼 수 있었다. 앞으로도 다양한 기초 연구를 통해 PPC의 소재 응용을 확대하고 고분자 산업계가 친환경 글로벌 시장의 주역이 될 수 있는 밑거름이 되길 희망한다. 

사단법인 한국포장협회 회원가입 안내

물의 흐름이 자연스러운 것은 물길이 나아있기 때문입니다.

포장산업이 강건하려면 미래를 내다보는 안목이 필요합니다.

포장업계의 발전이 기업을 성장시킵니다.

더 나은 앞날을 위해 본 협회에 가입하여 친목도모는 물론 애로사항을 협의하여

새로운 기술과 정보를 제공받아야 합니다.

포장업계에서 성장하기 원하시면 (사)한국포장협회로 오십시오.

(사)한국포장협회

TEL. (02)2026-8655~9

E-mail : kopac@chollian.net