

핫멜트 접착제에 사용되는 산화방지제, 자외선 안정제, 기능성 고분자 첨가제

도 현 성 · 김 현 중[†]

소비자의 기대에 부응하는 제품을 생산하기 위해서 생산자는 제품에 대해서 사내 규정 혹은 외부 규정에 맞도록 생산할 필요가 있다. 이러한 품질을 만족시키기 위해서 제품 생산 시 여러 가지가 요구되기도 하는데 경제적인 관점에서 원료 가격, 제품 판매 가격, 동종 업계와 경쟁 등도 고려 대상이 된다.

현재 접착제는 수계형, 용제형, 핫멜트형 등의 형태로 여러 용도로 제조, 판매, 사용되고 있다. 접착제는 고분자, 율리고머, 기타 저분자량의 유기 물질 등으로 구성되어 있으므로 이들의 화학적인 안정성과 접착제 사용시의 조건에 부합하도록 이에 맞춰 기술이 발전함에 따라 이에 적합한 첨가제의 도입이 크게 대두되고 있다.

1. 접착제 구성 요소의 산화

1.1. 열에 의한 산화(thermal oxidation)

현재 산업적으로 널리 사용되는 접착제는 고온의 조건에서 혹은 상온과 같은 저온 영역에서도 산화에 의해 분해가 진행될 수 있다. 이러한 산화는 특히 핫멜트 접착제나 접착제의 사용 중 혹은 고온에서 원료를 배합할 때로 발생한다. 따라서 핫멜트 접착제는 고온 영역에서 산화방지제를 사용하여 안정화를 시켜줘야 한다. 산화에 의한 분해는 열이나 기계적인 에너지에 의해서 시작되어 미반응 촉매에 의해서 라디칼을 생성시키고 1차 산화를 진행시킨다. 이로 인해 peroxy 라디칼을 발생시켜서 분자 주변의 수소를 탈취하여 ROOH의 hydroperoxide를 형성한다. Hydroperoxide는 매우 불안정하여 다시 $RO\cdot$, $\cdot OH$ 라디칼로 분

해되어 2차 산화를 일으키고 다시 연쇄반응을 일으켜서 라디칼을 계속 발생시켜 결국 접착제의 분해를 촉진하게 된다. 따라서 이러한 분해를 막기 위해 라디칼 스캐빈저(radical scavenger)를 산화방지제로 사용하고 있다. Phosphite, hydroxylamine은 현재 고온에서 핫멜트 접착제의 용융 공정이 진행될 때 가장 효과적인 산화방지제로 사용되고 있고 특히 폐놀계 산화방지제는 장기간 동안 분해 방지의 효과를 보인다.

폐놀계 산화방지제는 생성된 라디칼을 흡수하여 상대적으로 안정한 phenoxyl 라디칼을 생성하여 라디칼의 연쇄반응을 막는다. 만일 이러한 메커니즘이 빠르게 진행된다면 물질의 변색을 유발하게 되므로 적절한 산화방지제의 배합이 필요하다.

Phosphite와 thioester와 같은 2차 산화방지제는 핫멜트 접착제 원료의 고온에서의 혼련과 사출과정에서 안정성을 부여하고 변색을 최소화시킨다. Phosphite는 hydroperoxide를 환원시켜서 안정한 화합물로 만들고 Ciba® IRGANOX® PS 800과 같은 thioester는 폐놀계 산화방지제와 같이 사용된다. IRGANOX 505와 같은 di-phenylamine계 안정화제 또한 2차 산화방지제로 폐놀계 산화방지제와 같이 사용되어 장기간의 열안정성과 변색을 방지한다. Ciba IRGASTAB® FS 042와 같은 hydroxylamine도 hydroperoxide로부터 생성되는 라디칼을 흡수하고 폐놀계 산화방지제와 함께 사용되어 물질의 변색을 방지하기도 하고 Ciba CHIMASSORB® 944와 같이 hindered amine stabilizer와 함께 사용되어 장기간의 산화방지제로써 사용된다. 또한 Ciba IRGAFOS® 168과 같은 phosphite계의 산화방지제도 용융공정에서 안정화를 위해 사용된다. 최근 들어서 Ciba IRGAFOS® 168, IRGANOX®

· 2003년 3월 10일 접수

· 서울대학교 농업생명과학대학 임산공학과, 바이오 복합재료 및 접착과학 연구실

[†]주저자(Corresponding author): e-mail: hjokim@snu.ac.kr (www.adhesion.org)

1010과 같은 phosphite, 페놀계와 소량으로 블렌딩되어 사용되는 benzofuranone이 산화방지제로 사용되어 생성되는 라디칼과의 빠른 반응을 통해 물질의 산화 단계를 초기에 억제한다. 이는 불활성 대기 상태에서도 물질을 효과적으로 보호한다.

1.2. 광에 의한 산화 (photo oxidation)

접착제는 광(UV)에 민감하므로 옥외에 사용되어 UV에 바로 노출되는 것은 이에 대한 대비책이 필요하다. 접착제가 UV에 노출되면 분해와 변색이 진행되므로 UVA (UV light absorber)와 HALS (hindered amine light stabilizer) 두 가지 종류의 안정제를 사용한다. UVA는 UV를 흡수하여 에너지를 Beer's law에 의해 분자진동으로 전환하고, HALS는 Beer's law에 따르지 않고 라디칼을 효과적으로 잘 흡수하는 메커니즘으로 진행된다.

2. 핫멜트 접착제에서 열 안정제의 사용 예

접착제는 여러 요소로 구성되어 있는 시스템이므로 각각의 요소가 어떻게 작용하는지에 대해 안정성과 내구성을 고려하여 산화방지제를 선택한다.

2.1. APAO 핫멜트 접착제

Amorphous polyalpha olefin (APAO)는 열가소성 고분자로 물리적, 화학적 조합된 성질을 나타낸다. 결정성과 분자량이 낮아서 부착성과 접착성이 높고 저온에서도 유연하고 밀도도 낮다. 따라서 phosphite나 thiolester같은 2차 산화방지제가 사용되어 점도와 변색에 대한 제어를 하여 열적 안정성을 개선하거나 유지하는 데에 사용된다.

2.2. SBC 핫멜트 접착제

Styrene end block과 elastomer block은 서로 상(phase)이 분리된 상태로 폭 넓은 온도 범위의 핫멜트 접착제에 여러 가지 용도에 사용되

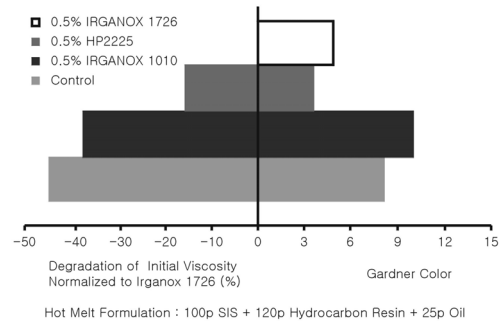


Figure 1. SIS hot melt viscosity and color stability 72 h aging at 170°C.

고 있다. 순수한 SBC에는 산화방지제가 포함되어 출시가 되지만 핫멜트 접착제의 제조시 추가로 산화방지제를 첨가하여 가공한다.

2.2.1. SIS 핫멜트 접착제

Figure 1은 산화방지제의 종류에 따른 gardner color와 용융 점도를 나타낸다. Ciba Irganox 1010이 산화방지제로 가장 널리 사용되고 Irganox 1726은 최근에 사용되는 것으로 gardner color와 용융 점도에 개선된 성질을 부여한다. 또한 핫멜트 접착제에 사용되는 산화방지제는 고분자로 사용되는 SIS와 접착부여수지의 안정화에 동일한 효율을 나타내야 한다.

2.2.2. SBS 핫멜트 접착제

SBS에도 Irganox 1726이 Irganox 1010보다 핫멜트 접착제에 가장 적합함이 Figure 2에 나타난다. 이에 따르면 gardner color와 용융 점도에 동시에 효율적으로 작용함을 알 수 있다.

2.2.3. SEBS 핫멜트 접착제

SEBS는 SBS와 SIS보다 안정하지만 Irganox HP 2225를 사용하면 산화에 더욱 안정하다는 것을 Figure 3에 나타내었다.

2.2.4. EVA 핫멜트 접착제

EVA도 여러 가지 용도에 사용되는 핫멜트 접착제의 원료로 아세테이트의 함량이 수%에서 40%까지 함유되어 있다. 아세테이트의 함량이 적으면 부착성도 좋고 용융 점도도 낮으므로 아세테이트 함량을 변화시켜서 물성을 제어한다.