

폴리에틸렌 필름에서의 수용성 미끄럼 방지 접착제의 내습 특성 개선

윤영기 · 조국영[†] · 설완호^{*}

공주대학교 신소재공학부
331-717 충청남도 천안시 부대동 275

*(주)케이엠지
330-891 충청남도 천안시 성남면 석곡리 348-10
(2009년 11월 12일 접수, 2009년 12월 30일 채택)

Improvement of Moisture Resistance of Aqueous Slip-Resistant Adhesive on the Polyethylene Film

Young Ki Yoon, Kuk Young Cho[†] and Wan Ho Seol^{*}

Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, 275 Budae-dong, Cheonan, Chungnam 331-717, Korea

^{*}Korea Moretech to Global INC, 348-10 Seokgok-ri, Seongnam-myeon, Cheonan, Chungnam 330-891, Korea

(Received 12 November 2009; accepted 12 December 2009)

요 약

현재 포장 공정에서 사용되고 있는 stretch wrapping 공정은 초기 포장기의 장치 구비 등의 가격문제와 사용 후 폐기되는 포장재의 처리문제가 심각하다. 이에 대해 미끄럼 방지 접착제(Slip-resistant adhesive)를 사용하여 물류를 고정하여 운반하는 방식은 간단한 접착제의 도입으로 폐기물 발생이 없고 공정이 간단하며 비용이 매우 낮은 장점을 지닌다. 본 연구에서는 다습한 환경에서 polyethylene 필름 상에 미끄럼 방지 접착제를 적용했을 경우 접착력이 저하되는 것을 peel test를 통해 확인하고 적절한 첨가제의 선정 및 도입을 통해 접착력을 개선하는 연구를 수행하였다. 이를 통해서 maltodextrin의 첨가 시에 내습성에 대한 개선으로 인해 미끄럼 방지 접착력의 저하가 억제되었으며 10 wt% 도입 시에 최적의 성능을 나타내었다.

Abstract – Stretch wrapping processes that are used to the packaging process had a serious problem of high price and treatment of used wraps. On the other hand, slip-resistant adhesive provides the advantage of simple process, low cost, and free from after-use treatment. In this research, adhesion deterioration of aqueous slip-resistant adhesive adhered to polyethylene film under the moisture condition using aqueous slip-resistant adhesive was observed by the Peel Test. Improvement of adhesive property under the moisturizing condition could be obtained by the selection of appropriate additives. As a result, introduction of maltodextrin reduced the deterioration of slip-resistant adhesion owing to the improved moisture resistance and introduction amount of 10 wt% of maltodextrin showed optimal performance.

Key words: Polyethylene, Slip-Resistant Adhesive, Maltodextrin, Moisture Resistant

1. 서 론

오래전부터 접착제는 다양한 용도로 적용되고 있으며 최근 들어서는 새로운 용도의 고기능성 접착제들이 개발되고 있다. 미끄럼 방지 접착제(Slip-resistant adhesive)는 미끄럼 방항으로는 우수한 접착력을 나타내어 Fig. 1에서 나타난 바와 같이 미끄럼에 대하여서는 저항성을 보유하면서 미끄럼 방항의 수직 방항으로는 접착력이 없거나 매우 낮아 수직으로는 탈리가 용이하게 하는 접착제를 의미한다. 이러한 접착제는 상품을 포장 한 후 적층을 하거나 수송을 하는 경우에 포장재 중간에 적용하게 되면 기존에 적용되던 stretch wrapping

방법을 대체할 수 있다. 최근 들어 포장재의 재질이 다양화됨에 따라 각 포장재질별로 미끄럼 방지 특성을 나타내는 접착제의 조성도 다양해지고 있다. 특히, 식품산업에서는 열 수축 폴리에틸렌 포장재가 널리 사용되고 있으며 이에 적용되는 미끄럼 방지 접착제는 유기용제를 사용하지 않는 수계 접착제를 사용하여야 한다. 그러나 폴리에틸렌은 비극성으로 표면의 접착력이 떨어지며 수계 접착제를 적용한 경우에는 다습한 조건하에서 접착능이 급격히 저하되어 미끄럼 방지 특성을 나타내지 못하는 경우가 발생한다. 비극성 표면에 접착력을 향상하기 위해서는 표면 처리를 하거나[1,2] 접착 primer[3,4] 등을 사용하는 방법이 활용되었다. 그러나 현재까지 미끄럼 방지 접착제에 대한 연구는 매우 제한적이며 특히, 수계 미끄럼방지접착제의 다습한 조건 하에서의 접착성능 저하와 이를 개선

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: kycho@kongju.ac.kr

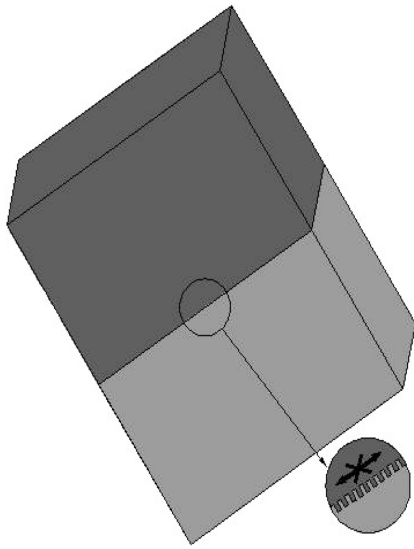


Fig. 1. Principle of slip-resistant adhesive.

하는 연구는 거의 보고가 되고 있지 않은 실정이다. 본 논문에서는 포장재에 적용되는 열수축 폴리에틸렌 필름에 수계 미끄럼 방지 접착제를 적용하고 다습조건 하에서 미끄럼 방지 성능을 관찰하였으며 수용성 첨가제를 도입하여 다습한 조건에서 성능 저하를 억제하는 특성을 평가하였다. 이러한 결과는 향후 미끄럼 방지 접착제 이외에 수계 접착제에도 간단하게 적용할 수 있어 다양하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

2. 연구내용 및 방법

2-1. 재료

본 연구에서 사용된 수계 미끄럼 방지 접착제는 KMG(주)회사의 KMG SLIP-STOP PE제품을 사용하였다. 미끄럼 방지 접착제는 천연고분자를 분해해 제조한 당당류와 이당류의 혼합물과 물을 주성분으로 하고 있다. 다습한 조건에서 접착성능 저하를 방지하기 위한 첨가제로서는 casein, acacia powder, 그리고 maltodextrin을 사용하였으며 각각 TCI, 덕산화학, 삼양제넥스사의 제품을 사용하였다. Maltodextrin은 Dextrose Equivalent(DE)가 일반적으로 2에서 20 사이에 위치하는데 실험에 사용된 maltodextrin은 DE가 12인 것을 첨가제로 사용하였다. 각각의 첨가제는 증류수에 완전히 용해한 후 이를 수계 미끄럼 방지 접착제와 혼합하여 첨가제가 도입된 미끄럼방지 접착제를 제조하였다. 폴리에틸렌필름은 음료회사에서 포장으로 사용하고 있는 열 수축 폴리에틸렌 필름(두께=0.180~0.190 mm)을 제공받아 사용하였다.

2-2. Peel Test

이 연구에서 가장 중요한 성능평가요소 중 하나는 미끄럼 방지 특성을 평가하는 것이다. 그러나 미끄럼 방지 접착제의 미끄럼 방지 특성을 평가하는 방법은 일반화되어 있지 않아 이를 위한 실험 설계가 필요하다. 이에 초기 접착강도와 다습한 조건 후의 접착강도는 UTM(Universal Test Machine)을 이용하여 180° peel test를 응용하여 실험방법을 설계하였다.

포장재질과 같은 폴리에틸렌 필름을 일정한 크기로 잘라서 테스트



Fig. 2. Image of 180° peel test specimen.



Fig. 3. Cohesion failure.

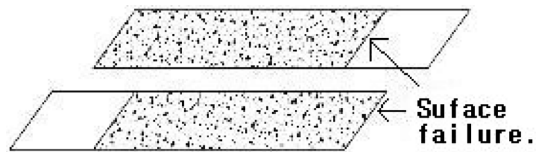


Fig. 4. Adhesion failure.

트를 위한 기본시편을 제작하고 이 시편의 일정부분에 접착제를 바르고 붓으로 2회 쓸어 주는 것으로 접착면에 생길 수 있는 기포를 제거하여 코팅한다. 코팅한 채로 3분간 대기 중에 방치하여 수분을 건조시키고 그 후에 30 °C로 예열해 놓은 Hot Plate에서 10분간 PE 필름을 접착하였다. 이것으로 dry type의 시편이 제작된다. Wet Type은 hot plate에서 꺼낸 dry type의 시편을 상대습도가 90% 이상인 다습한 환경에 3시간 동안 방치한 후에 Fig. 2에 나타난 바와 같은 샘플은 5 mm/min의 속도로 UTM에서 peel test를 수행하였다.

실험을 수행하면서 접착불량이 일어나는 경우를 두 가지 발견하였는데 Cohesion failure(Fig. 3)와 Adhesion failure(Fig. 4)이다.

Cohesion failure 현상의 원인은 접착 수지 내부에서의 failure로서 접착제의 도포시에 접착층 내부에 기포가 갇히게 되면 그렇지 않은 것에 비해서 접착제 내부에 존재하는 기포부분에서부터 탈리가 시작하기 때문에 접착력이 저하되는 원인이 된다.

Adhesion failure 현상의 원인은 표면이 불량할 때 나타난다. 표면이 불량하게 되면 반대쪽 표면과 접합이 잘 안되게 되어 접착력이 저하된다.

실험을 수행하면서 이런 부분이 실험에 영향을 미치지 않게 하기 위하여 다음과 같은 방법을 사용하였다.

Cohesion failure를 방지하기 위해서 접착제를 바른 후에 붓으로 2회 쓸어주는 것으로 기포를 제거하였고, Adhesion failure를 방지하기 위해서 초기에 시편을 제작할 때 접착면이 고른 시편을 사용하여 제작하였다.

2-3. 점도 및 수분함량의 변화

미끄럼 방지 접착제는 분사에 의해 적용되기 때문에 첨가제를 도입한 후에 점도가 급격하게 상승하게 되면 적용할 수가 없다. 따라서 이를 확인하기 위하여 기존의 미끄럼 방지 접착제와 첨가제가 10 wt%로 도입된 미끄럼방지 접착제의 점도특성을 평가하였다. 이를 위하여 일반적으로 용액의 점도를 측정하는데 사용되는 Brookfield Rheometer(DV-II+PRO) 장치를 이용하였고 62번 Spindle을 사용하여 측정하였다.

점도와 더불어 수분의 함량에 따라서 접착력에 큰 영향을 미칠 수 있기 때문에 첨가제의 함량에 따른 수분의 함량도 실험하여 확인하였다. 수분의 함량을 확인하는 방법은 상온 대기압상태에서 48 시간 동안 건조한 후 다시 60 °C로 유지되는 Oven에서 48시간을 건조하였을 때의 전후 무게를 비교하여 수분의 함량을 측정하였다.

2-3. 접착각 테스트

폴리에틸렌 필름의 표면특성을 파악하기 위하여 water contact angle을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 다습한 환경에서 미끄럼 방지 접착제의 성능평가

미끄럼 방지 접착제의 특성을 평가하기에 앞서서 우선 실험에 사용된 폴리에틸렌 필름 자체의 인장특성을 평가하였다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 폴리에틸렌 필름은 30 MPa 정도의 인장강도를 나타내었고 이러한 결과는 이전의 연구결과와 유사한 결과이다[5,6]. 미끄럼 방지 접착제가 적절하게 작용하기 위해서는 필름 자체의 인장강도보다는 접착강도가 낮은 값을 갖는 것이 바람직하다. 미끄럼 방지 접착강도가 원 필름의 인장강도보다 크게 되면 미끄럼을 방지하기 보다는 접착된 두 필름간에 연신이 발생하게 되어 적합하지 않다.

Fig. 6에는 두 장의 폴리에틸렌 필름 사이에 미끄럼 방지 접착제를 도포하고 제조한 샘플과 다습한 환경에서 보관한 샘플의 미끄럼에 대한 접착강도를 측정하여 나타내었다.

미끄럼 방지 접착제를 적용한 결과 폴리에틸렌 필름이 연신되지 않는 강도에서 적절하게 작용하는 것을 확인하였다. 필드 테스트를 통하여 얻어진 미끄럼 방지 접착제의 강도는 폴리에틸렌 포장재가 적용된 제품을 3단으로 적층한 상황에서도 미끄럼을 방지하는 특성을 나타내는 것으로 확인되었다. 그러나 상온에서 상대습도가 90% 이상되는 다습조건에서 3시간 보관한 후 측정할 경우에는 미끄럼 방지 접착강도가 1/4 수준으로 저하되는 특성을 나타내었다. 실험에서 사용한 폴리에틸렌 필름은 평균 접착각이 78.8°로 측정되었으며 이는 소수성 특성을 나타내는 것이다. 따라서 폴리에틸렌 필름 표면에서 수계 접착제가 다습한 환경을 거치는 경우 외부의 수분을 흡수하여 접착력이 저하되게 된다.

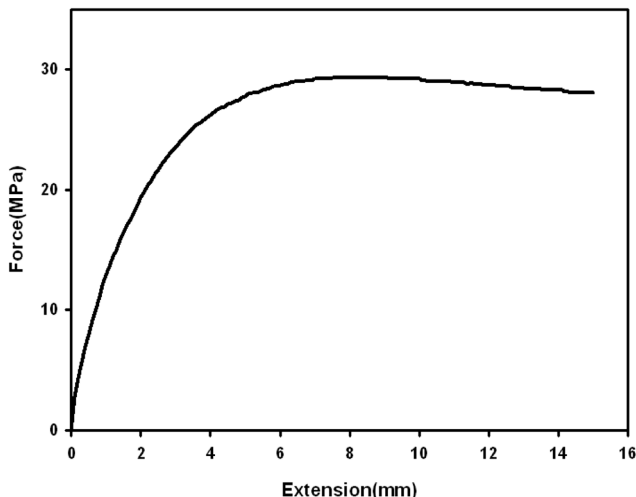


Fig. 5. Tensile property of Polyethylene film.

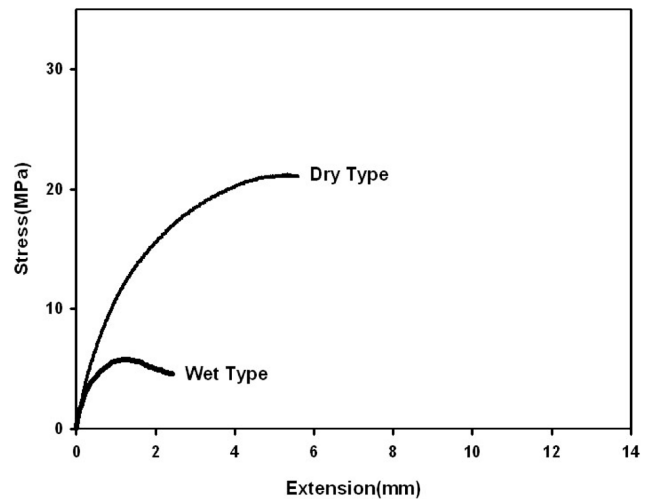


Fig. 6. The result of the peel test for slip-resistant adhesive between the two polyethylene films.

미끄럼 방지 접착제의 장점에도 불구하고 위의 결과로부터 고온 다습한 환경이 많은 지역에서의 사용에는 문제가 발생할 수 있으며 따라서 이에 대한 개선이 필요하다.

3-2. 첨가제의 선정

적절한 첨가제 사용은 소량의 적용을 통해서도 기존 제품의 조성의 변화를 최소화하면서 비교적 간단한 방법으로 기존 제품의 특성을 개선시킬 수 있다. 실험에 적용된 수용성 미끄럼 방지 접착제의 내습성 특성 개선을 위하여 첨가제를 고려하였다. 후보물질로는 기존에 목재의 접착제로 사용된 단백질 접착제 중에 하나인 casein[7]과 식용이 가능하며 접착제로도 활용이 되는 acacia powder, 그리고 분말 입자의 흡습성을 억제하는 것으로 알려진 maltodextrin[8]을 첨가제로 선정하여 미끄럼 방지 접착제에 적용하여 접착 성능 변화를 관찰하였다.

Casein, acacia powder, 그리고 maltodextrin이 각각 5 wt% 함유된 미끄럼 방지 접착제를 제조하고 건조한 상태와 다습한 환경을 거친 경우의 peel test 결과를 Fig. 7, 8, 그리고 9에 나타내었다. 세 가지 첨가제를 비교해 보았을 경우 Dry Type의 데이터는 평균적으로

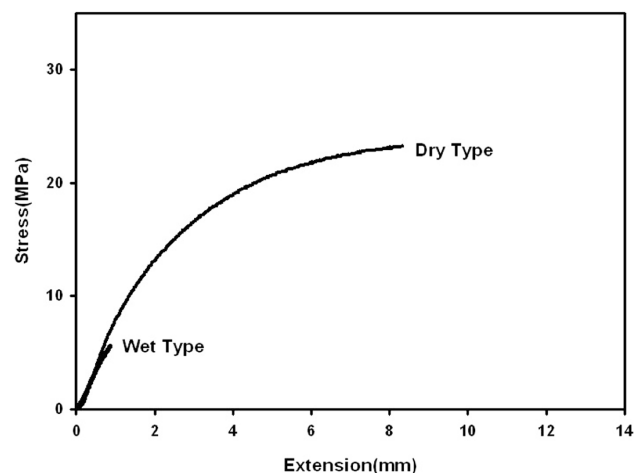


Fig. 7. The peel test result for the slip-resistant adhesive containing 5 wt% of casein.

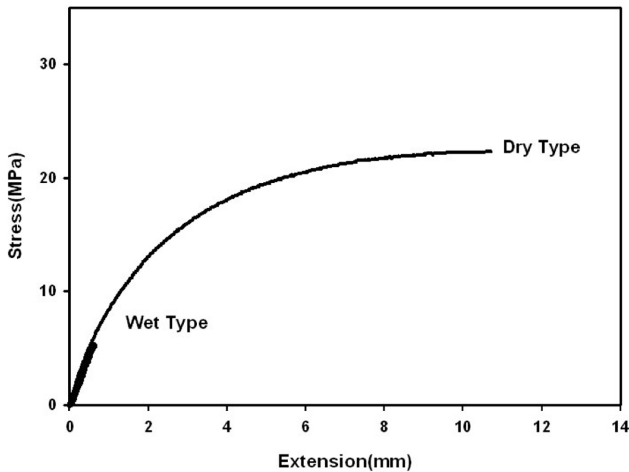


Fig. 8. The peel test result for the slip-resistant adhesive containing 5 wt% of acacia powder.

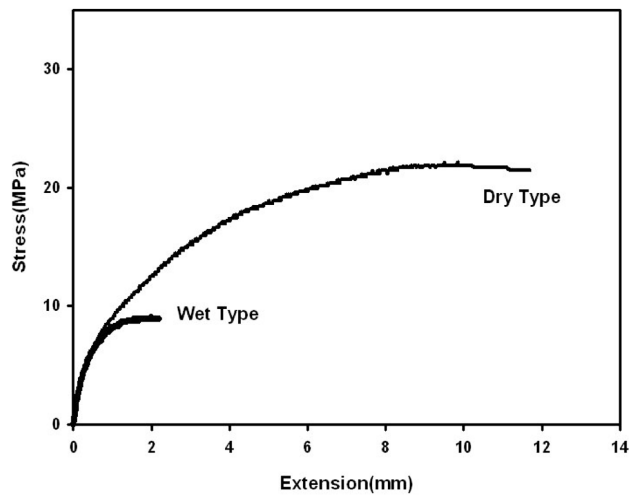


Fig. 9. The peel test result for the slip-resistant adhesive containing 5 wt% of maltodextrin.

20~25 MPa 정도의 데이터 값을 나타내었다. 그러나 Wet Type의 데이터에서 Casein과 Acacia powder를 첨가한 접착제는 5 MPa를 조금 상회하는 데이터를 보이는 것에 반해 maltodextrin을 첨가한 접착제는 9~10 MPa 정도의 데이터 값을 가지는 것을 확인하였다. 이는 첨가제를 도입하지 않은 경우와 비교할 때 casein과 acacia powder를 첨가제로 적용하였을 때는 그 효과가 미미하게 나타난 것이고 따라서 첨가제로써 maltodextrin을 선정하고 추가적인 실험을 수행하였다.

3-3. Maltodextrin의 함량에 따른 미끄럼 방지 접착제의 특성 평가

앞에서 언급한 바와 같이 maltodextrin을 첨가제로 도입한 경우에는 건조 상태와 다습한 환경을 거친 상태 공히 순수한 미끄럼 방지 접착제보다 우수한 접착 성능을 나타내었다. Maltodextrin의 함량에 따른 다습한 환경을 거친 미끄럼 방지제의 접착 성능을 평가하기 위하여 첨가제의 양이 5, 7, 10, 13, 20 wt%인 미끄럼 방지 접착제를 제조하였다. 이렇게 제조된 미끄럼 방지 접착제는 폴리에틸렌 필름에 도포하여 다습한 조건을 거친 샘플의 접착성능을 평가하였다. 이에 대한 결과는 Fig. 10에 나타내었다.

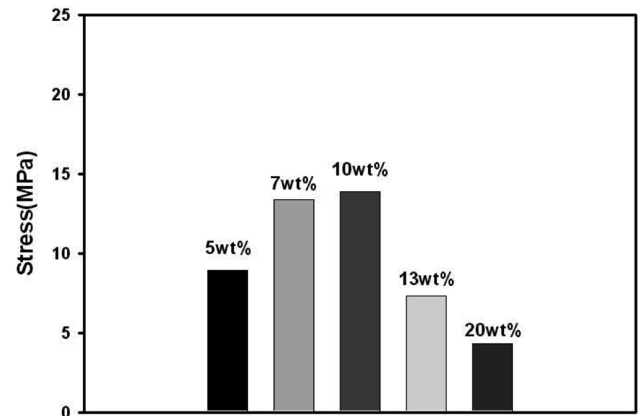


Fig. 10. Adhesion property of slip-resistant adhesive containing 5, 7, 10, 13, and 20 wt% of maltodextrin additive.

Fig. 10에 의하면 maltodextrin의 함량이 7 wt%와 10 wt%일 때 Wet Type의 접착력이 14 MPa 정도로 가장 높은 값을 나타내었다. 이는 다습한 조건에 의해 저하되는 접착력을 50% 수준까지 유지하는 것을 의미한다. 기존의 시료가 다습모사 후 접착력이 25%까지 떨어지는 것과 비교해 봤을 때 두 배 이상의 성능을 발휘하는 것이다.

하지만 maltodextrin이 13 wt% 이상 첨가되었을 경우에는 Wet Type의 접착력이 25% 가량으로 성능이 감소하는 것을 알 수 있었다. 이것은 maltodextrin이 접착력을 가지지 않아서 maltodextrin의 함유량이 증가함에 따라 기존 접착제의 접착력이 약해지는 것에 기인하는 것으로 예측된다. 이러한 결과로 볼 때 maltodextrin을 첨가하여 우수한 내습성 특성을 얻기 위해서 첨가량을 7~10 wt% 정도로 유지하는 것이 가장 좋은 효율을 나타내는 것을 알 수 있다.

Maltodextrin의 첨가량에 따라 미끄럼 방지 접착제에서의 수분의 함량의 변화를 파악하기 위하여 각 샘플을 완전히 건조하여 측정하였고 이는 Table 1에 표시하였다.

표에서 나타난 바와 같이 첨가제의 함량 증가에 따라 미끄럼 방지 접착제의 수분함량은 조금씩 감소하다가 첨가제의 함량이 일정량 (10 wt%) 이상이 되면 수분의 함량이 거의 일정해지는 것을 확인하였다.

첨가제를 적용함에 따라 점도가 상승할 수 있는데 지나치게 점도가 증가하게 되면 도포시에 문제가 될 수 있다. 미끄럼 방지 접착제의 도포를 위하여 평가한 결과 점도가 150~200 CP 이하에서는 적용에 문제가 없음을 확인하였다. 첨가제가 도입된 미끄럼 방지제의 점도 상승을 확인하기 위하여 앞에서 얻은 최적의 maltodextrin 함량인 10 wt% 미끄럼 방지 접착제와 순수한 미끄럼 방지 접착제의 점도를 측정하고 이를 Fig. 11에 나타내었다.

점도 측정 결과 외관상에서 차이를 거의 구별할 수 없었으며 점도의 상승폭이 크지 않아 실제적 적용에 문제가 없음을 확인하였다.

Table 1. Water content in the adhesive with the change of maltodextrin content

	Base (%)	4 wt% (%)	7 wt% (%)	10 wt% (%)	13 wt% (%)	20 wt% (%)
DE=12	47.4	46.1	44.9	40.3	40.4	39.8

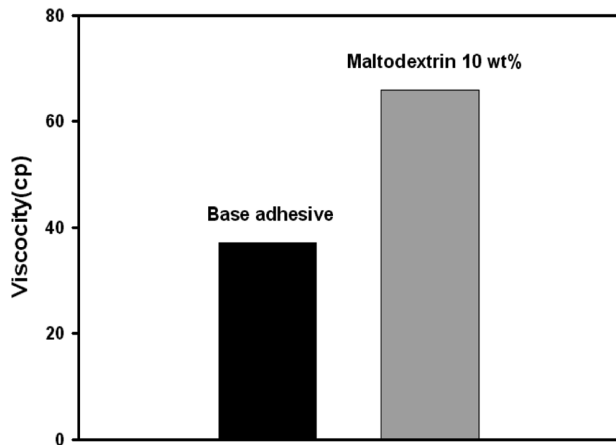


Fig. 11. Solution viscosity of the slip-resistant adhesive with and without maltodextrin additive.

4. 결 론

본 연구를 통하여 폴리에틸렌 필름의 계면에 적용된 수계 미끄럼 방지 접착제의 건조한 상태와 다습한 환경의 노출 후에 접착력 저하를 관찰하였다. 또한 수계 미끄럼 방지 접착제에 친환경적인 첨가제를 도입하여 내습성 특성을 평가하였고 이를 통하여 maltodextrin을 7~10 wt% 첨가한 경우 다습환경에서도 미끄럼 방지 접착성능의 저하를 억제할 수 있음을 확인하였다. 본 연구는 수용성 접착제의 내습성을 친환경적인 첨가제를 통하여 향상시킨 것으로 다른 응용분야의 수용성 접착제에도 확대 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

감 사

이 연구는 2008년 중소기업청 산학공동연구개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Foerch, R., Izawa, J. and Spears, G., "A Comparative Study on the Effects of Remote Nitrogen Plasma, Remote Oxygen Plasma, and Corona Discharge Treatments on the Surface Properties of Polyethylene," *J. Adhes. Sci. Technol.*, **5**(7), 549-564(1991).
2. Wicks Jr, Z. W., Jones, N. F., Pappas, S. P. and Wicks, D. A., *Organic coatings: Science and Technology*, Wiley Interscience, New Jersey, NJ(2007).
3. Tomasetti, E., Vandrope, S., Daoust, D., Boxus, T., Marchand-Brynaert, J., Poleunis, C., Bertrand, P., Legras, R. and Rouxhet, P. G., "Diffusion of An Adhesion Promoter(chlorinated polypropylene) Into Polypropylene/ethylene-propylene Copolymer(PP/EP) Blends: Methods of Quantification," *J. Adhes. Sci. Technol.*, **14**(6), 779-789(2000).
4. Sonneschein, M. F., Webb, S. P., Kastl, P. E., Arriola, D. J., Wendt, B. L. and Harrington, D. R., "Mechanism of Trialkylborane Promoted Adhesion to Low Surface Energy Plastics," *Macromolecules*, **37**, 7974-7978(2004).
5. Demetres, B., "The Effects of Tensile Stress and the Agrochemical Vapam on the Ageing of Low Density Polyethylene(LDPE) Agricultural Films. Part I. Mechanical Behaviour," *Polym. Degrad. Stabil.*, **88**, 489-503(2005).
6. Jan, G., Artur, R., Janusz, D. and Andrzej, G., "Low Density Polyethylene-montmorillonite Nanocomposites for Film Blowing," *Eur. Polym. J.*, **44**, 270-286(2008).
7. Lambuth, A. L., in Pizzi, A. and Mittal, K. L. (Ed.), *Protein Adhesives for Woods*, in *Handbook of Adhesive Technology*, Marcel Dekker, Inc., New York, 259-281(1994).
8. Kim, J. H., Hong, K. W., Ko, Y. J. and Lee, H. I., "Sorption Characteristics of Binary Mixture of red Ginseng powder and maltodextrin or Lactose," *Korean J. Ginseng Sci.*, **18**(3), 196- 199 (1994).