

열 수축 쉬-트용 점착제의 물성에 관한 연구

최흥환, 김원호, 이성민*

부산대학교 화학공학과, *한국가스공사 연구개발원
(E-mail : whkim@hyowon.pusan.ac.kr)

Properties of pressure-sensitive rubber adhesives in heat shrinkable sheet

Heung-Hwan Choi, Wonho Kim, Seong-Min Lee*

Dept. of Chemical Engineering, Pusan National Univ., *Korea Gas Cooperation
(E-mail : whkim@hyowon.pusan.ac.kr)

1. 서론

현재 사용되고 있는 점착제의 소비량은 지속적으로 증가하는 추세이며, 일상생활에서 점착제가 사용되지 않은 곳이 없을 정도이다. 또한 종류도 테이프, 포스트-일, 실란트 등 여러 가지가 있으며, 의료용품인 반창고에서부터 자동차 및 항공기에 이르기까지 광범위하게 사용되고 있다.¹⁾ 점착제는 점착제의 한 종류로서 감압성 점착제(Pressure Sensitive Adhesive, PSA)라고도 불리어지고 있으며, 물, 용제등의 구동력(driving force) 없이 손가락 힘과 같은 작은 압력으로 다른 물체의 표면에 부착이 가능하고, 박리(peel)시킬 때 피착제 표면을 오염시키지 않고 박리되는 물체로 정의된다.^{2~4)}

종이, 플라스틱, 목재, 금속 등의 재료에 대하여 물, 용제 또는 열에 의한 활성화를 행하지 않고, 강한 점착력 및 유지력을 나타낸다. 강한 점착성을 갖는 반면 충분한 응집력과 탄성적인 성질을 가지고 있으며, 일반적으로 $10^6 \sim 10^8$ poise을 점도를 가지는 점탄성체이다. 또한 피착제와 화학결합을 행하는 관능기는 없다.¹⁾ 점착제는 점착제에 비해 응집력도 낮고, 응력완화가 빠르며 외력에 대해 쉽게 유동하여야 한다.

이러한 점착제는 성분에 따라 고무계, 아크릴계, 실리콘계 점착제로 구분되며 모두 낮은 Tg를 갖는 점탄성체이다.¹⁾ 고무계 점착제는 용제형과 비 용제형으로 나눌 수가 있는데, 용제형은 환경오염 문제로 인하여 사용이 줄어들고 있는 현실이다. 이러한 환경적 오염을 최소화시킬 수 있는 무용제형 고무계 점착제의 용도는 소음 및 진동을 감소시키는 제진판에 사용되고 있으며, 또 다른 중요한 용도로는 열수축 쉬-트에 적용하여 송유관 및 가스관등의 부식을 최소화하여 안전사고를 미연에 방지하는 용도 등으로 사용되고 있다.

본 연구에서는 수입에 의존하고 있는 가스관 용접부 방식 피복용 열 수축 쉬-트의 국산화 보급을 위해 고무계 점착제의 박리 점착 강도를 확보하고, 작업성 향상과 피착물체의 균일한 도포를 위해 유동성을 향상시키고자 하였다. 겨울철 및 추운 지역에서 발생하는 저온상태를 고려, 저온에서도 점착제의 고유 특성을 간직할 수 있도록 내한성을 확보하기 위해 점착제 각 구성 성분의 함량에 따른 물성 등을 고려하여 최적의 조성 및 가공 조건을 확보하고자 한다.

2. 이론

2-1. 열 수축 쉬-트의 적용

가스관은 가교된 폴리에틸렌 층으로 피복되어 생산되지만, 파이프의 길이가 유한하기 때문에 파이프를 용접하여 연결시킨다. 파이프를 연결시킬 때 피복 층을 벗겨내고 용접을 실시하는데, 이

때 가스관의 용접부위는 피복층이 제거되었기 때문에 부식환경에 노출된다.

용접부의 부식방지를 위해 외부는 가교된 폴리에틸렌 층이고, 내부는 미 가교된 고무계 점착층으로 구성된 열 수축 쉬-트로 용접부위를 감싸고, 토치로 열을 공급하면 내부 점착층은 쉽게 흐르면서 외부 방식층은 수축하여 가스관의 용접 부위와 단단하게 접착하여 용접부위는 부식으로부터 보호를 받게된다.

2-2. 요구물성

2-2-1. 박리 접착 강도(peel strength)

점착제 또는 점착 테이프를 피착제로부터 박리시킬 때 필요한 에너지를 나타낸다. 박리 접착 강도 시험 방법으로는 90° 박리, 180°박리, 드럼 박리(drum peel) 그리고 T-박리(T-peel)등이 있다. 이와 같은 박리 접착 강도는 열 수축 쉬-트로용 점착제의 관점에서 볼 때, 매우 중요한 물성으로서 접착력이 나쁘면 파이프 면과의 탈 접착(debonding) 현상이 발생하여 용접부의 부식을 촉진시키는 결과를 초래하며, 가스관의 안전성에 나쁜 영향을 끼치게 된다.

2-2-2. 내한성

저온에서 점착제의 취화(brittle)정도, 즉 유연성을 나타내는 척도로서 겨울철의 혹독한 추위로 인하여 발생하는 저온상태에서 점착제가 유연성을 간직한다면, 점착제는 취화되지 않고, 본래의 점착물성을 유지한다. 따라서 열 수축 쉬-트로용 점착제에서는 매우 중요한 물성중의 하나이며 취화 온도로써 측정된다.

2-2-3. 유동성

가스배관 용접부의 부식을 방지하기 위해 열 수축 쉬-트를 감은 후, 토치로 열을 가하여 쉬-트를 수축시킨다. 이때 점착층의 유동성은 현장 작업성을 향상시키고, 점착층과 용접부의 균일한 접착을 위해 중요한 성질로 고려되고 있다.

3. 실험

3-1. 재료의 선정

본 연구에서 사용한 베이스 폴리머로는 내 화학성이 우수하고, 가스 침투성이 낮은 부틸고무를 선택하였고, 탄성체에 첨가하여 점착성을 부여할 목적으로 투입된 점착부여제들은 석유계 및 로진계 두 종류를 선정하였고, 내한성 및 유동성을 향상시키기 위해 폴리부텐과 프로세스 오일을 첨가하여 물성을 평가하였으며, 내구성 향상을 위해 카본블랙을 투입하였다. 또한 저-가격화를 위해 증량제로서 탄산칼슘을 첨가하였다.

3-2. 시편의 제조

시편의 제조 과정은 혼합(mixing)과 성형(molding)의 두 단계로 나누어서 실험을 진행하였다. 우선 고무 및 첨가제를 100℃, bench kneader에 투입한 후, 15분 동안 혼합을 실시하였다. 앞에서 혼합한 시료를 두께 2mm인 성형 틀 사이에 채워 넣은 후, 150℃로 가열된 press를 사용하여 200Kgf/cm²의 압력을 가하고, 13분동안 성형을 실시한 후 시편을 제조하였다.

3-3. 점착제의 성능 평가

3-3-1. 박리 접착 강도(peel strength) 평가

표준시편을 SUS 302 강판에 부착시키고, 고무롤러를 사용하여 저속으로 8회 왕복 압착하고 상온에서 24시간 방치한 후, Instron 4301을 사용하여 50mm/min의 박리속도로 180° 박리를 실시하여 접착력을 평가하였다.

3-3-2. 내한성 평가

KS M 6676에 따라 Ueshima사의 No. 920455인 취화 온도 측정기를 사용하여 취화 온도를 측정하였다. 먼저 항온조에 전열 매질을 넣은 다음 일정한 온도로 유지시킨 후 규격에 맞게 절단된 시험편을 시험편 집계에 고정시킨 다음, 3±0.5분간 침지시킨 후 충격 봉으로 1회 충격을 가하

여 시험편이 파괴되었는지를 조사한다. 파괴란 시험편이 완전히 잘리거나 금이 간 것을 말한다. 취화 온도의 결정은 항온 조를 2°C씩 올리거나 내림으로써 파괴되는 온도와 파괴되지 않는 온도를 측정하며, KS M 6676에 명시된 계산식에 따라 취화 온도를 계산하여 내한성을 평가하였다.⁶⁾

3-3-3. 유동성 평가

고온에서 시료의 용융점도를 측정하여 유동성을 평가하였는데, 우선 시편을 두께 2mm, 직경 25mm의 디스크 형태로 제조한 후, Rheometric 社의 모델 RDA-II를 사용하여 parallel plate를 사용하여 0.5 strain, 2rad/sec frequency 조건에서 100~300°C까지 temperature sweep을 하여 유동성을 평가하였다.

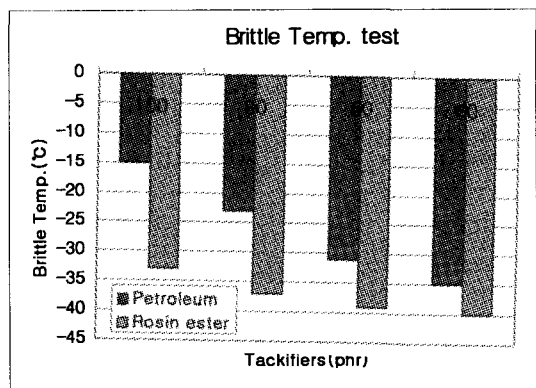
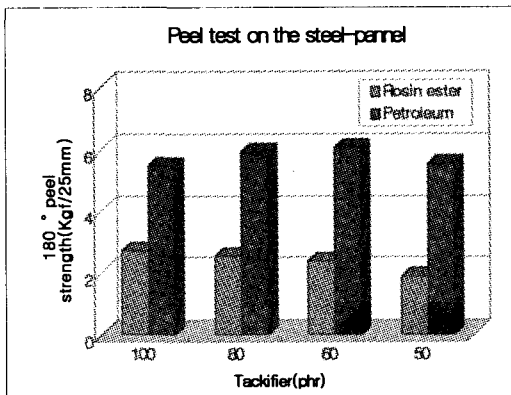
4. 결과 및 고찰

4-1. 프로세스 오일의 영향

오일의 함량이 증가할수록 내한성은 급격히 향상되었는데, 이는 Tg 값이 매우 낮은 프로세스 오일이 점착제에 유연성을 부여하여 저온에서 점착제가 취화되지 않도록 하였기 때문이라 생각된다. 이와는 반대로 오일의 증량에 따라 점착제의 내부 응집력이 감소하여 박리 접착 강도는 저하되었다. 또한 오일의 점도가 매우 낮기 때문에 증량에 따라 유동성이 향상됨을 알 수 있었다.

4-2. 점착부여제의 영향

박리 접착 강도는 석유계 수지가 로진계 보다 훨씬 우수하였으며, 석유계 수지 60phr일 때 최대의 박리 접착 강도를 나타내었다. 이와는 반대로 점착부여제가 감량될수록 내한성은 조금씩 향상되었고, 로진계가 석유계 수지보다 우수한 내한성을 보였다.



4-3. 폴리부텐의 영향

폴리부텐은 가소제로서 화학적 구조가 부틸고무와 유사하여 부틸 고무에 대해 상용성이 우수한 것으로 알려져 있다. 폴리부텐은 분자량에 따라 여러 grade로 생산되고 있으며, 본 실험에서는 분자량이 서로 다른 고 분자량과 저 분자량을 각각 선정하여 물성을 평가하였다.

폴리부텐의 함량이 증가할수록 박리 접착 강도는 감소하였다. 이는 점도가 낮은 폴리부텐의 증량으로 인하여 점착제의 내부 응집력이 저하되었기 때문이라고 생각되며, 고 분자량 폴리부텐이 저 분자량 폴리부텐 보다 박기 접착 강도를 향상시키는데 유리하였다.

폴리부텐은 베이스 폴리머에 비해 점도가 상당히 낮기 때문에 함량이 증가될수록 용융점도가 낮아져 유동성이 향상됨을 알 수가 있었다.

4-4. 카본블랙의 영향

점착제의 응집력을 강화하고, 내구성을 향상시키기 위해 카본블랙(carbon black)의 입자 크기가 다른 두 종류를 선택하여 물성을 상호비교 하였다.

카본블랙의 함량이 증가할수록 점착제의 응집력이 향상되어 박리 접착 강도는 증가되었다. 카본블랙의 입자가 큰 것이 작은 것에 비해 조금 더 우수하였으며, 입자가 작은 카본블랙의 박리 접착 강도는 20phr까지는 뚜렷한 변화를 보이지 않았으나 40phr에서는 급격히 향상됨을 알 수 있었다.

내한성의 경우 카본블랙을 증량시킬 수록 점착제의 응집력이 강화되어, 사슬의 유연성을 방해하므로 내한성은 열악해졌고, 입자가 작은 카본블랙이 훨씬 빨리 열악해졌다.

4-5. 탄산칼슘의 영향

본 연구에서는 가격 저하를 위하여 탄산칼슘을 증량제로 사용하였다. 카본블랙과 함께 첨가되었을 때 탄산칼슘은 점착제의 물성에는 어떠한 영향도 미치지 못 하였는데, 이는 카본블랙의 영향력이 지배적으로 작용하였기 때문이라고 생각된다. 탄산칼슘을 단독으로 사용하였을 경우 함량에 따라 작지만 미소한 영향력을 나타내었으며 박리 접착 강도는 4.5Kgf/25mm를 미달하여 단독으로 사용할 수 없음을 알 수 있었다. 또한 박리 접착 강도 시험의 경우 폴리에틸렌 판넬의 경우가 스틸 판넬의 경우 보다 다소 높은 박리 접착 강도를 나타내었는데, 이는 기재의 변형정도가 스틸 보다 폴리에틸렌이 많았기 때문이라고 사료된다.

5. 결론

본 연구에서는 각 구성성분의 종류 및 함량을 변화시키면서 열 수축 쉬-트용 점착제의 요구 물성인 박리 접착 강도, 내한성, 유동성을 평가한 결과 아래와 같이 선택적 조건들을 도출할 수가 있었다.

프로세스 오일의 농도가 증가할수록 내한성과 유동성을 향상시킬 수 있었으며, 박리 접착 강도를 고려할 때 적정 함량은 20phr이었다.

점착부여제의 경우 석유계 수지가 로진계 보다 우수한 박리 접착 강도를 나타내었고, 로진계와는 달리 응집과피를 일으켜 목적하는 바와 부합함을 알 수 있었다. 석유계 수지가 감량될수록 용융점도가 높아져 유동성이 저하됨을 알 수가 있었다. 또한 내한성, 박리 접착 강도, 유동성을 고려할 때 최대의 박리 접착 강도를 가지는 석유계 수지 60phr을 최적의 함량으로 선정하였다.

고 분자량 폴리부텐이 저 분자량 폴리부텐에 비해 훨씬 우수한 물성을 나타내었으며, 함량이 증가될수록 내부 응집력이 저하되어 박리 접착 강도를 저하시킨다는 것을 알 수 있었으며 고 분자량 폴리부텐 60phr을 최적함량으로 선정하였다.

충진제의 경우 카본블랙은 입자 크기가 큰 것이 열 수축 쉬-트용 점착제의 물성 향상에 유리하였으며, 가격 저하를 위해 탄산칼슘을 첨가할 때 카본블랙과 함께 투입되어야 한다는 것을 알 수 있었다.

6. 참고 문헌

1. 일본 점착학회, 점착 핸드북, 173
2. 빙광은, 박용인, 고분자 과학과 기술 제 6권 6호 1995년, 585
3. Encyclopedia of Polym. Sci. & Eng.13, 345
4. Glossary of Terms Used in Pressure sensitive Tape Industry, Pressure Sensitive Tape Council(PSTC), Glenview, III, 1959
5. Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, by Donatas Satas, 2nd, 377.
6. 한국 산업 규격, KS M 6676-1995.