

점착제의 물성과 실용특성

- 상용성과 점착물성을 중심으로 -

김 현 중

Practical Performance of Pressure Sensitive Adhesive - Miscibility and PSA Performance -

Hyun-Joong Kim

1. 서 론

우리 생활 주변에서 널리 사용되는 재료인 점착제는 물질과 물질을 접착한다는 의미에서 크게 점착제에 포함되기도 하나 일부 특징에서 점착제와는 구분된 성질을 가지고 있다. 단시간에 작은 압력에 의해 피착물에 접착된다는 의미에서 감압점착제(pressure sensitive adhesive, PSA)라고 불리우는데 통상적으로 '점착제'라는 말을 더 많이 사용하고 있다.

표 1에서 나타낸 바와 같이 점착제는 초기의 상태, 경화, 파괴 과정에 있어 점착제와 구분된 특징을 가진다. 일반적으로 점착제(adhesive)는 초기에 액체 상태로 존재하고 증발, 냉각, 반응 등의 과정을 거쳐 경화한다. 경화 후에는 고체상을 가지게 된다.

반면 점착제는 초기에 고체와 액체의 중간 정도 되는 반고체의 성질을 지니게 된다. 경화과정은 일반적인 점탄성 물질의 경우와 같으며 경화된 후에도 초기의 상태와 같은 반고체의 성질을 계속 유지하게 된다.

이와 같이 점착제는 점착제와는 여러 가지로 구분된 특성을 지닌다. 또한 사용 분야가 매우 다양하기 때문에 요구되는 특성 역시 제품마다 달라지게 된다. 이와 같은 특성을 실용특성이라 하며 이것은 점착제의 구성 성분인 탄성체(elastomer)와 점착부여수지(tackifier)간에 상용성 여부에 크게 의존하게 된다.

따라서 본 원고에서는 점착제의 상용성과 이에 따른 점착물성을 중심으로 설명하기로 한다.

표 1. 점착제와 점착제의 구분

	contact process	curing	fracture process
점착제(adhesive)	liquid	evaporation cooling reactive	solid
점착제(pressure sensitive adhesive)	semi-solid	viscoelastic materials	semi-solid

• 2000년 11월 25일 접수(received on November 25, 2000)
• 서울대학교 생물자원공학부 접착과학 및 바이오복합재료 연구실(Hompage: www.adhesion.org).
e-mail; hjokim@snu.ac.kr



그림 1. 점착제품의 구성.

2. 점착제의 구성

점착제라는 말보다 테이프라는 말이 우리에게 더 친숙한 데서 알 수 있듯이 점착제는 단독으로는 존재하지 못하며 다른 물질과 함께 조합화되어 하나의 제품으로 사용되게 된다.

가장 단순한 구조의 점착제품은 기재(backing)에 점착제(PSA)가 도포된 형태이다. 이것을 실리콘 코팅이 되어 있는 이형지(substrate)에 점착시킨 것이 우리들이 흔히 사용하게 되는 라벨이나 테이프와 같은 제품인 것이다. 그림 1은 그 모식도를 나타낸 것이다.

이 중에서 순수한 의미의 점착제는 탄성체(elastomer)와 점착부여수지(resin 또는 tackifier resin)로 구성된다. 탄성체는 점착제의 기본을 이루게 되며 고무계, 아크릴계, 비닐계, 실리콘계 등이 있다. 이에 비해 점착부여수지는 점착제의 최종 점착물성의 균형을 조절할 목적으로 사용되며 로진(rosin)계, 터펜(terpene)계, 탄화수소(hydrocarbon)계로 크게 나누어진다. 일반적으로 점착부여수지는 탄성체에 비해 상대적으로 높은 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)와 낮은 분자량을 가지며, 탄성체와 잘 혼합되는 특징인 상용성(miscibility)도 가져야 한다.

이러한 탄성체와 점착부여수지의 비율과 조성을 변화시켜 제품의 사용 조건에 맞는 점착제를 만들게 된다.

3. 점착제의 상용성 측정 방법

앞에서 언급한 것처럼 점착제의 두 주요 성분간의 상용성은 제품의 특징에 큰 영향을 미치게 되기 때문에 제조된 점착제의 상용성을 측정하는 것은 점착제

의 기본 특성 조사 중에서 가장 중요한 의미를 가지게 된다.

상용성 측정을 위해서는 DSC에 의한 열분석, 혼합물의 상태도 작성, 점탄성 측정 등의 방법을 이용하게 된다.

3.1 DSC(Differential Scanning Calorimetry)에 의한 열분석

DSC는 온도를 변화시켜 가며 시료로 흐르는 열량의 변화를 측정하는 방법인데, 고분자 특성의 주요인자인 유리전이온도(glass transition temperature, T_g)를 용이하게 측정할 수 있다. DSC를 통하여 유리전이온도를 측정할 때는 상이 변화함에 따라 열용량의 기선(baseline)이 변화한다는 것을 이용하게 된다. 그림 2에서 나타난 바와 같이 일반적으로 기선의 이동이 시작되는 점이나 이동되는 중간점으로 표시된다.

유리전이온도는 점착제의 점착물성에 주요한 영향 인자이며 점착제의 적용조건에 맞는 최적의 물성을 갖추기 위해서는 T_g 의 측정은 필수적이다. 또한 T_g 를 측정하여 상용성의 여부를 알 수 있게 된다.

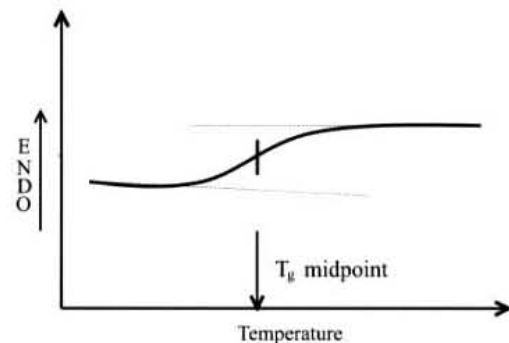


그림 2. DSC에 의한 전형적 피크.

만일 점착제가 상용성이 있는 경우에는 위의 그림처럼 하나의 T_g 가 나타난다. 반면에 탄성체가 점착부여수지와 상용성을 나타내지 못하면 두 개 이상의 T_g 가 나타나게 된다.

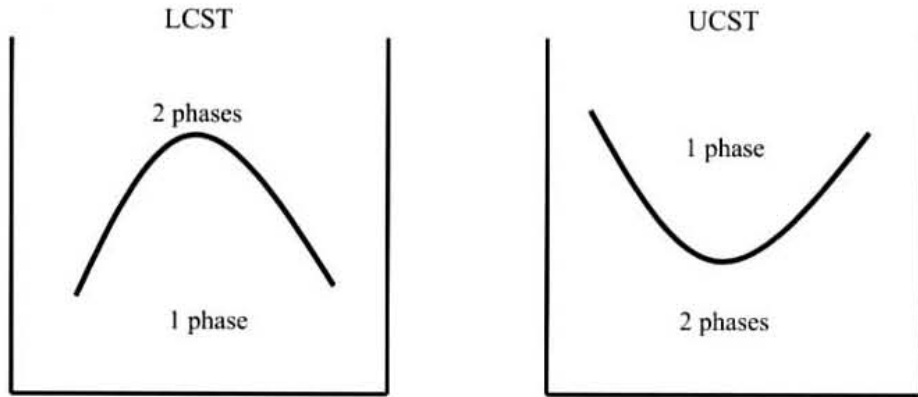


그림 3. 하한임계상용온도형(LCST)과 상한임계상용온도형(UCST).

3.2 상태도(phase diagram)

두 개의 물질 A와 B로 이루어진 점착제는 온도와 각 성분의 혼합비의 변화에 따라 혼합물의 투명성이 다르게 나타나게 된다. 이를 이용하여 각 온도에서의 혼합물의 상태를 조사하여 상태도를 작성하게 되면 점착제의 상용성을 평가하는 데 중요한 자료로 이용할 수 있다.

탄성체와 점착부여수지의 혼합물인 점착제는 그 상태도에 따라 완전상용성, LCST형(하한임계상용온도형, Lower Critical Solution Temperature), UCST형(상한임계상용온도형, Upper Critical Solution Temperature) 및 완전비상용성으로 분류할 수 있다. 혼합물이 각 온도 조건에서 투명한 상태를 나타내면 1상(1 phase), 불투명한 상태를 나타내면 2상(2 phase)으로 볼 수 있으며, 이러한 변화를 연결하면 그림 3과 같은 상태도를 얻을 수 있다.

3.3 점탄성 측정법(Rhevibron)

일반적으로 역학적 성질(예를 들면 응력-변형 거동, 강도, creep, 응력완화 등)의 기술은 재료의 점탄성적 거동에 따르고 있다. 점탄성 성질은 인장 또는 전단 등의 외력을 가하였을 때 대응하여 발생하는 물질의 변형을 온도에 따라 측정하는 것으로 동적 저장탄성률(storage modulus; E' , G'), 손실탄성률(loss modulus; E'' ,

G'')와 mechanical damping($\tan \delta = E''/E'$, G''/G') 등을 구할 수 있으며 재료의 유리전이 현상, 분자량 비교, 가교도 비교, 결정화도 비교, 상분리, 가공공정에 따른 구조 및 형태변화, 블렌드, 그라프트 공중합체의 조성 분석, 내충격 특성, 방음, 방진 특성 등의 정보를 얻을 수 있다. 특히 측정된 mechanical damping은 모든 역학적 성질 중 가장 기본이 되는 성질로 최종제품의 사용 용도를 결정하는 데 매우 중요하며 damping은 분자운동뿐만 아니라 여러 가지 전이, 완화과정, 구조적인 이질성분 등의 성질을 해석하는 데 매우 중요하다.

DSC 측정과 마찬가지로 $\tan \delta$ 의 peak 온도(T_g)가 1개 또는 2개 발현하느냐에 따라 사용성 정도를 알 수 있으며 T_g 가 1개가 나타난다 하더라도 blend 조성에 의해 연속상의 T_g 가 변화하지 않는 것 역시 비상용성을 나타내고 있음을 알 수 있다.

4. 점착물성의 3요소

적용조건하에서 사용목적에 맞는 점착제의 최적물성을 찾기 위해서는 점착력, 유지력, 택(tack)과 같은 세 가지의 점착물성을 고려해야 한다.

첫째, 점착력(adhesion)은 점착제-피착체 계면간의 결합력을 말한다. 적용온도가 동일한 경우에 접착면적, 점착압력, 점착시간은 적용조건에 의해 결정된다. 일반적으로 점착면적이 넓고 점착압력이 클수록, 또 점착시간이 길수록 큰 점착력을 나타낸다.

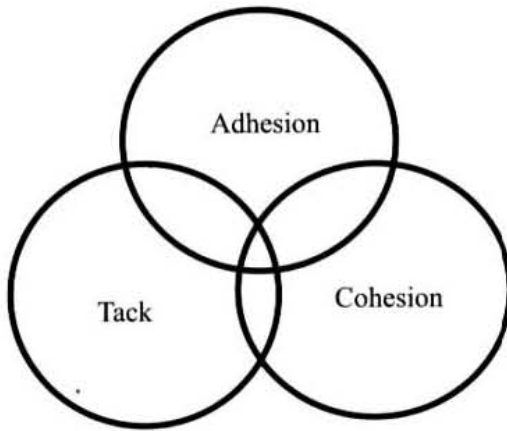


그림 4. 점착물성의 3요소.

둘째, 유지력(holding power, cohesion)은 점착제 자체의 내부응집력, 즉 강도를 의미하며 일종의 creep 특성이다. 일반적으로 고분자는 분자량이 클수록 큰 유지력을 보이며 T_g 가 높을수록 높은 유지력을 보여 준다.

셋째, 택(tack)은 초기 점착성 또는 순간 부착성을 의미하며 이러한 초기점착력은 적용조건이 동일한 경우, 점착제의 젖음성(wettability)에 영향을 받는다. 점착제는 젖음성(wetting)이 유리할수록 상대적으로 넓은 초기점착면적을 가지게 되어 높은 점착성을 띤다. 점착제의 적심성에 영향을 미치는 인자에는 관능기성질, T_g 및 분자량 등이 있다. 즉 피착제와의 친화력이 큰 관능기를 가질수록 T_g 가 낮을수록, 분자량이 낮을수록 높은 젖음성을 보여 준다.

그림 4에서 나타낸 것처럼 점착력, 유지력 및 초기 점착력을 점착 3물성이라 하며, 이 세 가지 물성으로 점착제의 성능을 판단한다. 따라서 점착제 연구의 대부분은 점착 3물성의 변화를 조사하거나, 점착 3물성의 균형을 통해 적용조건에 맞는 점착제의 물성을 찾는 것이다.

4.1 점착력(adhesion)

점착력은 피착체에 점착되고있는 점착제품을 박리할 때의 저항력으로 JIS Z 0237에서는 90° 및 180° 박리

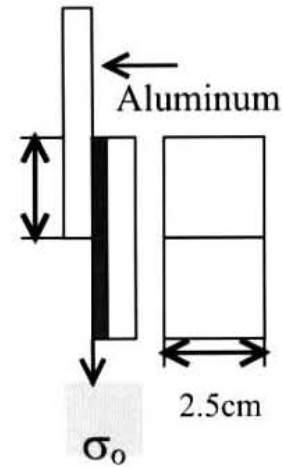


그림 5. 유지력 시험 방법.

에 대해 규정하고 있다. 점착력은 시험판인 SUS 304를 280번 내수연마지에 연마한 후 용제로 세정건조하고 여기에 점착제의 시료를 압착하고 표준 상태($23 \pm 2^\circ\text{C}$, 65% RH)에서 20분간 방치한다. 300mm/min의 인장 속도로 연속적으로 잡아떼고 그때의 평균 응력을 구한다.

점착력은 다음과 같은 요인에 영향을 받는다.

- ① 압착력과 접촉시간
- ② 온도
- ③ 박리속도
- ④ 박리강도
- ⑤ 점착제층의 두께
- ⑥ 베이스 폴리머의 분자량

4.2 유지력(holding power, shear creep resistance)

점착제의 응집력은 점착 테이프의 중요한 특성의 하나인 유지력(holding power), 전단 점착력에 직접 관련한다. 그림 5는 유지력 시험 방법을 나타낸 것이다.

유지력은 점착 테이프의 크리프성을 나타내는 것으로 점착 테이프의 처짐 방향으로 끊임없이 작용하는 힘에 대한 저항이고, 장기간 하중이 걸리는 용도에서는 중요한 성질이다. 응집력이 작은 점착 테이프에서는 점착제의 처짐에 따른 응집 파괴가 생기지만, 응

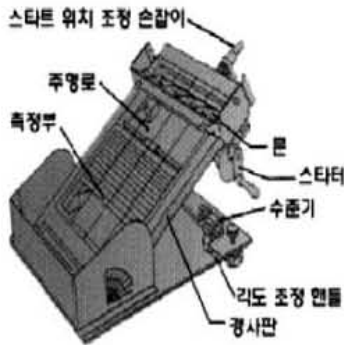


그림 6. Ball tack 시험장치.

집력이 너무 높으면 점착성이 저하되기 때문에 피착체면에서의 미끄럼에 따른 계면파괴가 일어나는 일이 있고, 포장용 점착 테이프 등에서는 실제로 사용되는 피착체를 사용한 실용 시험이 필요하다. 골판지의 플랩(flap)에 대한 시험법이 고안되어 있다.

점착제의 점도는 전단력에 의한 처짐 점도의 측정으로 구하여진다. 일정한 붙임 면적의 테이프 말단에 소정 하중을 걸었을 때의 처짐 속도로부터 다음 식에 의하여 산출된다.

$$\eta_s = \sigma t_s / A \times 1 (dx / dt)$$

여기서 σ 는 응력, t_s 는 점착제층의 두께, A 는 붙임 면적, x 는 처짐의 거리, t_s 는 시간이다. 측정은 붙임 면적의 변화가 무시될 수 있는 작은 처짐 거리의 변화로 행하여야 한다. 이 밖에 점착제의 점도는 일정한 지름의 노즐로부터 하중을 걸어서 점착제를 밀어내는 플로테스터나 기타의 각종 점도계로 측정할 수 있으나, 처짐 속도의 차이로 다소의 차이가 생긴다.

4.3 택(Tack)

점착제의 tack은 그 특징인 순간 점착성을 나타내는 성질이지만, 아직 tack의 정의는 엄밀히 규정되어 있지 않다. 일반적으로 tack을 끈적임이라고 알고 있지만, tack에 있어 중요한 점은 이 성질이 시간의 함수라는 것이다. JIS와 PSTC에는 「매우 가벼운 힘으로 접촉 후

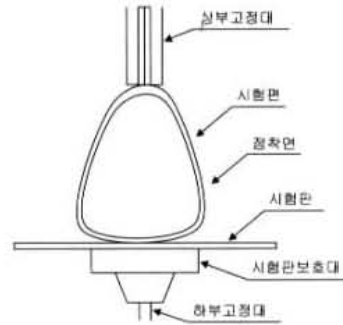


그림 7. Loop tack 시험장치.

단시간에 점착력을 발휘할 수 있는 기능」이라고 표현되고 있다. tack은 점착제가 피착체에 단시간에 bonding하는 능력이지만, 점착제와 피착체를 단시간 접촉시킨 후 분리(debonding)하는 힘으로 평가하고 있으며, 접촉과정의 평가에서 파괴 응력이라는 별도의 척도로 대응하고 있다. 필자에 의한 정의는 다음과 같이 「점착물체에 순간적으로 찰삭 달라붙는 능력을 표시한 힘으로 bonding process와 debonding process가 짧은 시간 안에 나타나는 현상」을 말한다고 할 수 있다. tack의 평가는 볼택(ball tack), 프로브택(probe tack) 및 루우프택(loop tack)이 대표적인 것이다. 또한 지(指) tack은 현재에도 개발 및 제조 현장에서 널리 사용되고 있다.

4.3.1 Ball tack

스틸 볼을 사용하는 측정법에서는 그림 6과 같은 30°의 경사면에 점착제면을 위로 하여 점착 테이프를 붙이고, 일정한 높이에서 스틸 볼을 굴려 점착면에서 정지하는 최대 지름의 스틸 볼의 크기를 가지고 택을 나타내는 J. Dow법이 있다.

일반적으로 볼택은 점착제층이 두꺼울수록, 또 기체가 얇을수록 커진다.

4.3.2 Loop tack

Loop tack은 길이 175mm, 폭 25mm의 시료를 만들고 점착면을 외측에 하고 양단을 고정된 loop상에 시험편을 만든다. 이 시험편을 그림 7과 같은 인장시험기의 상부 크로스헤드에 끼운다. 하부의 크로스헤드에는 스테인리스판을 수평으로 붙인다. 위 그림에 나

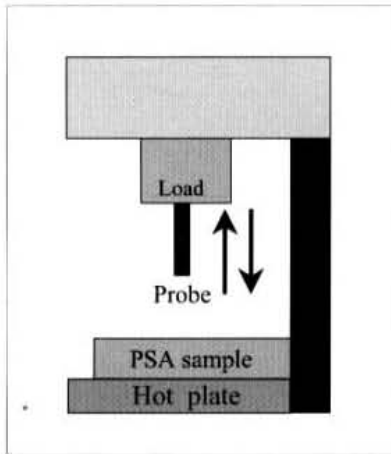


그림 8. Probe tack 시험장치.

탄탄 것처럼 스테인리스판 위에 loop가 $25 \times 25\text{mm}^2$ 의 최소접촉면적이 될 때까지 하단부 크로스헤드를 접근시키고 접착면이 소정면적에 달한다면 바로 크로스헤드를 역방향으로 움직이고 시험편을 스테인리스판으로부터 잡아떼서 분리시키도록 필요한 응력을 구해서 tack이라고 가정한다.

이 방법은 양단이 90° 박리에 비슷하게 하고 접촉면적은 6.25cm^2 , 접촉압은 0.4g/cm^2 , 접촉시간은 1~10초간의 조건에서 상당하는 박리시험이고, tack 값은 레올로지 특성에 영향을 받지만 재현성은 양호하다고 한다.

Loop tack은 인장시험기가 있다면 측정 가능하지만 시험편이 스테인리스판에 접촉하고 있는 면적과 시간의 조절이 어렵다. 또, 시험편의 지지체에 탄성률과 두께에 의해서 억누르는 효과가 큰 등의 문제가 있다. 유럽에서는 loop tack은 잘 사용되고 있지만 일본에서는 그다지 보급되어 있지 않다.

4.3.3 Probe tack

접착제의 표면에 일정 면적의 probe를 일정 압력으로 일정시간 접촉시키고 즉시 떼어놓을 때(separate)의 힘을 측정하는 것으로 Wetzel이 인스트롱형 시험기에 어태치먼트를 부착하여 측정한 것이 효시이다. Probe tack tester의 가장 간단한 것은 그림 8과 같은 Polyken식의 테스터로서 지름 5mm의 probe를 사용하여 접촉압(contact pressure), 접촉시간(contact time), 떼어놓는 속도(separate rate) 등을 변경할 수 있다.

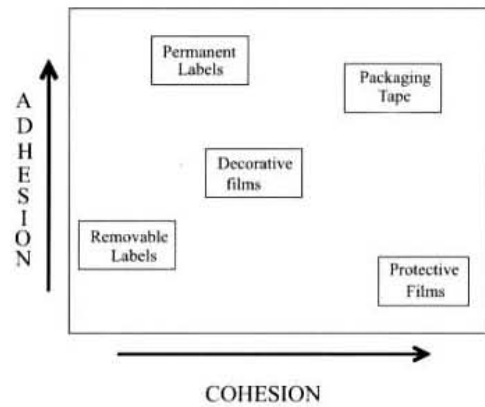


그림 9. 제품의 요구 성능에 따른 점착력과 응집력의 관계.

Probe tack은 접착면에서 probe를 떼어놓을 때의 속도가 빠를수록 커진다. 점착제층의 두께는 일정 두께까지는 택의 값이 두께와 함께 증가하지만 어떤 두께 이상에서는 대체로 일정하게 된다. 접촉압에 관하여는 접착면의 평활도에 따라 그 효과가 달라져 평활면에서는 가벼운 접촉압으로 신속하게 높은 택값에 도달하지만, 거친 면에서는 택의 값은 낮고, 압의 증대와 더불어 서서히 택의 값도 커지는 경향이 있다. 접촉시간의 효과도 마찬가지로 접착면이 거친 경우에는 접촉시간이 길어짐에 따라 택의 값이 서서히 증가한다. 이들 현상은 유동 변형에 따른 점착제의 피착체 표면으로의 「젖음」이 접착압이나 접착시간과 함께 진행되는 모양을 나타내는 것으로 해석된다.

5. 최종 점착제품에 따르는 점착물성

점착제는 여러 용도에서 여러 가지 형상의 제품에 적용되어 사용된다. 따라서 점착제는 사용조건에 따라 그것의 특징은 달라지게 된다. 일반적으로 점착력과 응집력의 조합을 어떠한 상태로 변화시키기에 따라 각 용도에 맞는 제품이 제조되게 된다. 그림 9는 제품의 요구 성능과 점착력 및 응집력의 관계를 나타낸 것이다.

예를 들어 removable labels은 부착(bonding)과 탈착(debonding)이 쉽게 이루어져야 한다. 따라서 점착력과 응집력은 점착에 필요한 최소의 정도이면 된다. 반

표 2. 점착부여수지의 성질에 따른 점착제의 실용 특성

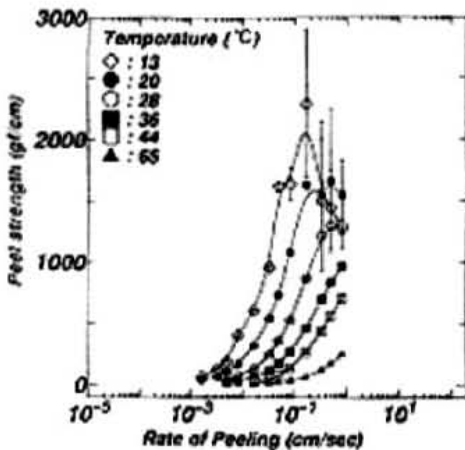
점착제 실용특성 \ 점착부여수지 성질	T_g ↗	M.W. ↗	Acid Value ↗
TACK	↘	↘	↘
ADHESION	↗	↗	↗
COHESION	↗	↗	↗
HEAT RESISTANCE	↗	↗	↗

면에 한번 부착된 후 외부의 힘에 대해 견딜 수 있어야 하는 packaging tape는 점착력과 응집력이 모두 강해야 한다. 처음의 점착력이 중요한 permanent labels은 점착력이 강해야 하며, 붙인 후에 외부의 힘을 견뎌야 하는 protective films은 응집력이 강해야 한다. 앞서 기술한 제품들의 중간적 특징을 요구하는 decorative films은 점착력과 응집력 역시 중간 정도만 가져도 된다.

6. 점착부여수지

6.1 점착물성에 미치는 점착부여수지의 영향

점착부여수지는 점착제의 점착물성에 많은 영향을



(a)

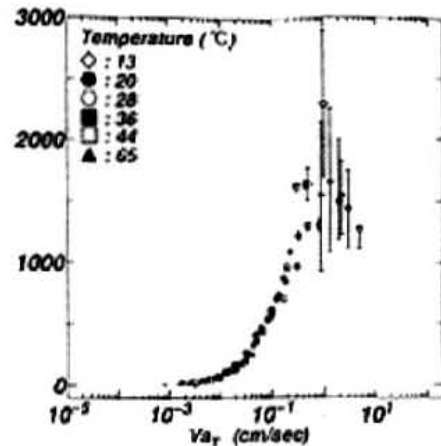
미친다. 표 2에서 처럼 점착부여수지의 T_g 가 높아지면 tack은 큰 폭으로 감소하고 점착력과 유지력은 증가하고 열저항성은 큰 폭으로 증가한다. 마찬가지로 점착부여수지의 분자량이 증가하면 tack은 감소하고 점착력과 열저항성은 증가하고 유지력은 큰 폭으로 증가한다.

6.2 점착부여수지의 종류

6.2.1 로진계 수지

로진(rosin)은 소나무에서 채취되는 송진을 원료로 한 검 로진(gum rosin), 소나무 뿌리로부터 석유계 용제로 추출하여 얻는 우드 로진(wood rosin), 그리고 크라프트펄프 제조시의 증해 폐액으로부터 얻어지는 톨유 로진(tall oil rosin)의 3종류가 있다. 연화점은 75~80°C로 산화에 대한 저항성이 낮다. 이와 같은 이유로 로진 단독 이용보다는 수소화 등을 통한 변성 로진이나 여러 가지 알코올과 에스테르화한 것을 주로 사용한다.

로진계 수지는 주제가 되는 거의 모든 고분자 물질과 상용성을 가지며 EVA에 대해서는 매우 양호한 상용성을 가진다.



(b)

그림 10. 온도변화에 따른 박리강도와 박리속도의 관계(합성곡선).

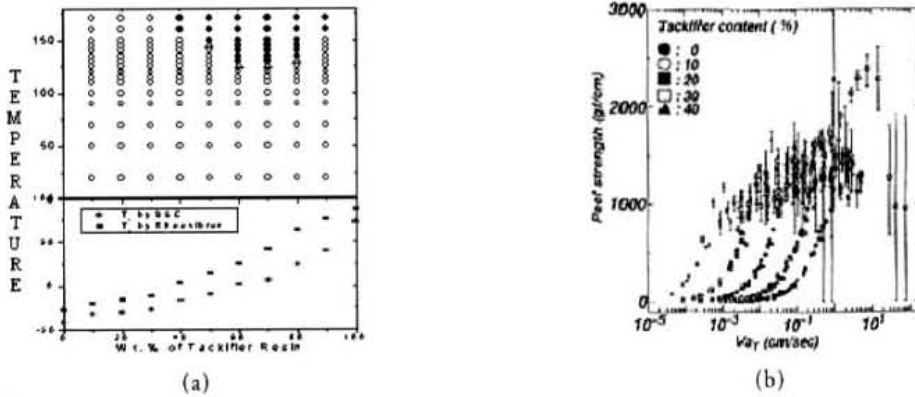


그림 11. 완전상용계 점착제의 상태도 및 조성 - T_g 곡선(a)과 박리속도에 따른 박리강도(b).

6.2.2 터펜수지

터펜(terpene)계 수지는 로진계 수지와 마찬가지로 소나무에서 채취되는 송진이나 크라프트펄프 제조시 발생하는 테레핀유를 원료로 하여 제조된다. 연화점은 10~140°C, 비중은 0.97~1.00, 분자량은 300~2,000 정도이다.

주요 터펜계 수지로는 α-Pinene, β-Pinene, Dipentene 등이 있으며 이 중 β-Pinene은 점착제의 제조에 오랫동안 이용되어 오고 있다. 주제가 되는 고분자와의 상용성이 로진계와 버금가며 연화점의 범위가 넓고 열안정성도 우수하다는 장점이 있다.

6.2.3 탄화수소수지

석유 나프타의 열분해를 생성하는 모노머를 중합한 것이다. 시판되는 수지는 일반적으로 모노머의 종류에 따라 지방족계, 방향족계, 지방족-방향족 공중합체계, 지환족계 등으로 구분된다.

주제 고분자와의 상용성 및 여러 특성은 각 모노머의 종류에 따라 차이가 있으나 일반적으로 로진계나 터펜계에 비하여 떨어진다.

7. 점착특성에 미치는 상용성의 영향

그렇다면 점착제 성분간의 상용성은 그것의 특성에 어떠한 영향을 미칠까? 아크릴계 점착제에 대한 실험 결과를 통해 알아보기로 한다.

실험에 이용된 점착제는 아크릴계 공중합체와 점착부여제 수지를 이용하여 제조되었다. 아크릴계 공중합체에 대한 점착부여제 수지의 혼합비는 0, 10, 20, 30, 40%로 변화시켜 각각의 특성을 측정하였다.

7.1 박리강도(Peel Strength)

그림 10은 온도를 변화시키면서 박리강도에 미치는 박리속도의 영향을 합성곡선(master curve)으로 나타낸 것이다. 이 실험에 이용된 점착제는 아크릴계 공중합체(조성비 butyl acrylate/acrylic acid: 90/10)와 Polypale을 혼합한 것으로 완전상용계이다. 그림 10의 (a)에서 나타난 바와 같이 온도가 증가함에 따라 같이 일정한 곡선이 온도 증가에 따라 X축상에서 고속도측(왼쪽에서 오른쪽)으로 이동하고 있음을 알 수 있다. 이 곡선들을 28°C를 기준으로 하여 환산하면 각 곡선들은 그림 10의 (b)와 같이 하나로 모여지게 된다. 이 경우 고속도측에서 각 온도에 따라 편차가 크게 나타남을 알 수 있다. 위와 같은 현상은 점착부여수지의 혼합비를 변화시키면서 박리강도에 미치는 속도의 영향을 측정했을 때도 유사하게 나타난다.

그림 11에서 그 결과를 나타내었다. 그림 11의 (a)에는 상태도와 T_g의 변화를 보여 주고 있는데, 상태도 작성시에는 앞서 언급한 바와 같이 각 온도 조건에서 혼합물의 투명성 여부를 판단하여 기록한다. 그림에서 ○은 투명한 것(상용성, miscible blend), ●은 불투명한

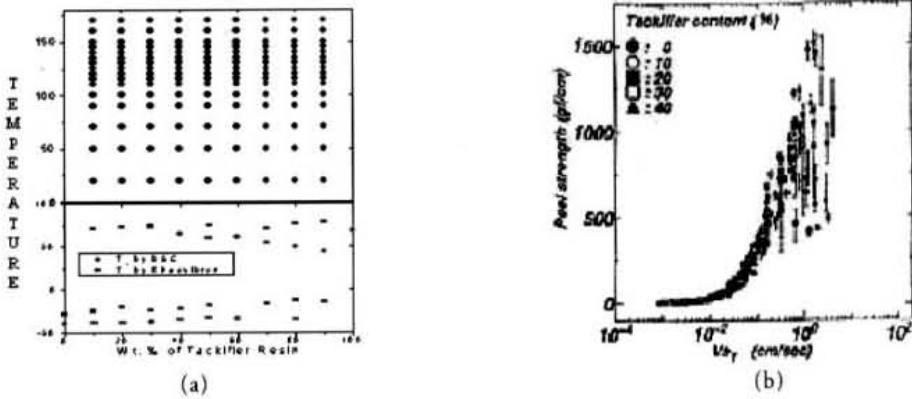


그림 12. 완전비상용계 점착제의 상태도 및 조성 - T_g 곡선(a)과 박리속도에 따른 박리강도(b).

것(비상용성, immiscible blend)을 표시한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 시험 온도 영역 내에서 이 점착제는 완전상용계의 특성을 나타내었다. 또한 T_g는 점착부여수지의 혼합량이 증가할수록 증가하였다. 통상적으로 탄성체의 T_g가 낮고 점착부여수지의 T_g가 높기 때문에 점착부여수지의 비율이 증가함에 따라 점착제의 T_g는 높아지게 된 것이다.

이와 같은 완전상용계 점착제는 점착부여수지의 혼합비가 증가함에 따라 합성곡선이 X축상에서 저속도측으로(오른쪽에서 왼쪽으로) 이동하게 되며, 그 결과를 그림 11의 (b)에서 볼 수 있다. 이것은 점착부여

수지 비율 증가에 따른 T_g 상승 현상이 반영된 결과로 볼 수 있다.

또한 온도를 변화시켰을 때와 같이 고속도측에서 측정된 값들의 편차가 심함을 알 수 있었다. 이러한 값들은 점착제와 피착재간에 계면파괴(interfacial failure)가 발생하며 피착재의 표면장력에 의한 영향으로 측정된 값들이 상이하기 때문이다. 반면에 저속도측에서는 어느 정도 일정한 값들이 나타나게 되는데, 이것은 저속도 영역에서는 응집파괴(cohesion failure)가 발생하여 양쪽면에 점착제의 영향이 그대로 반영되어 있기 때문이다.

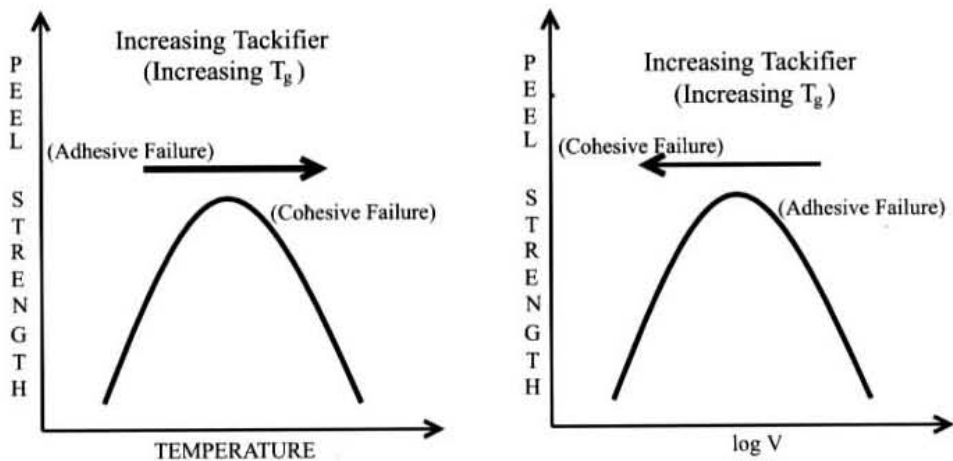


그림 13. 완전상용계 점착제의 온도와 속도에 따른 박리강도의 변화(모식도).

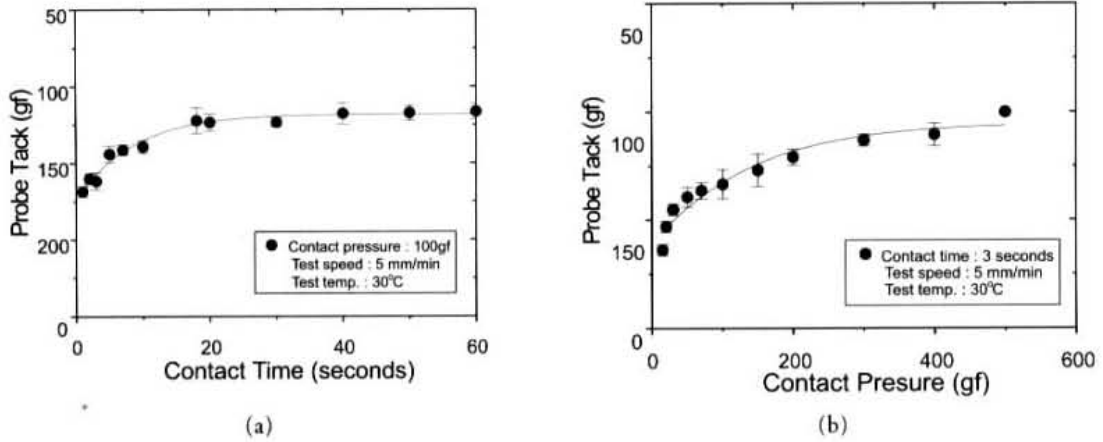


그림 14. 접촉시간(a) 및 접촉압력(b)에 따른 Probe Tack 시험결과.

이번에는 완전비상용계 점착제에 대한 실험 결과를 설명하기로 한다. 탄성체로 이용된 것은 앞의 완전상용계 점착제 때와 같이 아크릴계 공중합체(조성비

butyl acrylate/acrylic acid: 90/10)였으며, 점착부여수지로 Clearon K-4090을 사용하였다.

그림 12의 (a)에서 보이는 것 같이 모든 측정 영역에

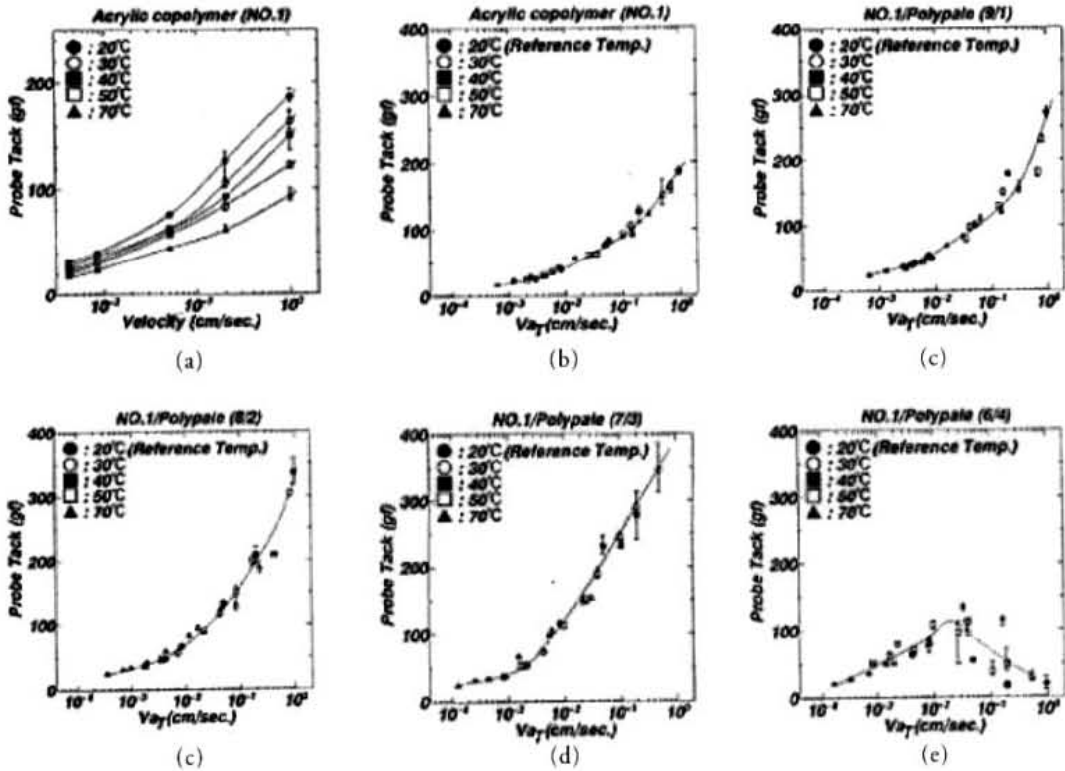


그림 15. 완전상용계 점착제의 속도에 따른 각 온도별 Probe Tack(합성곡선).

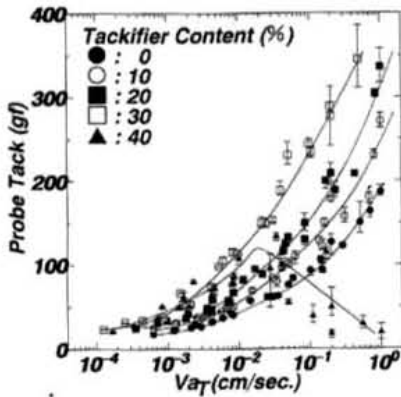


그림 16. 완전상용계 점착제의 시험 속도에 따른 Probe Tack(합성곡선).

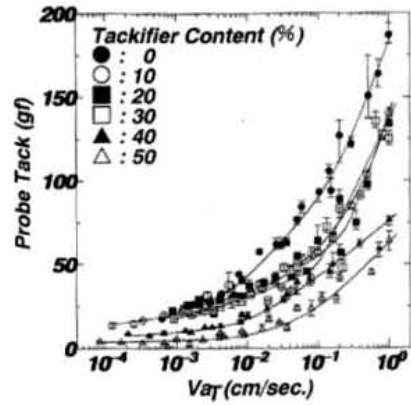


그림 17. 완전비상용계 점착제의 시험 속도에 따른 Probe Tack(합성곡선).

서 ●(불투명, immiscible blend)이 표시되어, 이 점착제가 완전비상용계임을 쉽게 알 수 있다. 또한 점착부여수지의 비율이 증가하여도 T_g 는 연속상의 T_g 를 그대로 유지하고 있으며 어떠한 T_g 의 증가도 관찰할 수 없었으며 점탄성 측정으로부터도 같은 결과를 보여 주고 있다. 그림 12의 (b)에는 점착부여수지 비율 증가에 따른 속도에 대한 박리강도의 영향을 나타내었는데, 완전상용계와는 달리 X축에서의 각 곡선의 이동 현상이 나타나지 않았다. 2상(phase separation) 구조를 형성하는 점착제의 실용특성은 주로 탄성체의 물성에 크게 의존하며, 혼합비를 변화시켜도 탄성체의 점탄성은 거의 변화하지 않기 때문에 박리강도에 미치는 속도의 영향도 같게 된 것이다. 단지 점착부여수지의 존재에 따라 절대값만 약간 변화되었다.

이상의 결과를 종합하여 그림 13과 그래프를 그릴 수 있다. 그림 13은 완전상용계의 경우이며, (a)는 온도에 대한 박리강도의 영향, (b)는 속도에 따른 박리강도의 영향을 나타낸 것이다. 점착부여수지의 비율이 증가하게 되면 T_g 가 증가하며 온도가 높아질수록 응집 파괴가 많이 일어나게 된다. 속도와 관계에서는 속도가 낮을수록 응집파괴가 많이 일어나게 된다. 또한 각 곡선은 고온도측과 저속측으로 이동하게 된다.

7.2 Probe Tack

일반적인 Probe Tack에 대한 시험결과가 그림 14에 나타나 있다. 접촉시간이 약 18초 정도까지는 Probe

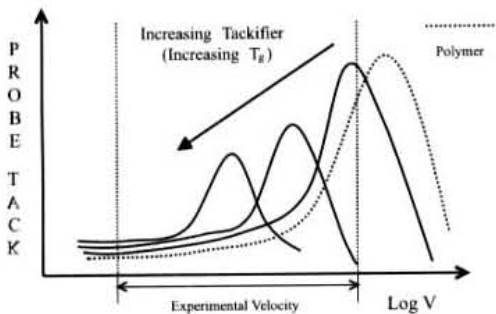


그림 18. 완전상용계 점착제의 속도에 따른 Probe Tack의 변화(모식도).

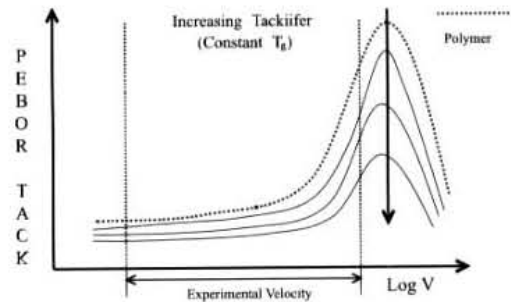


그림 19. 완전비상용계 점착제의 속도에 따른 Probe Tack의 변화(모식도).

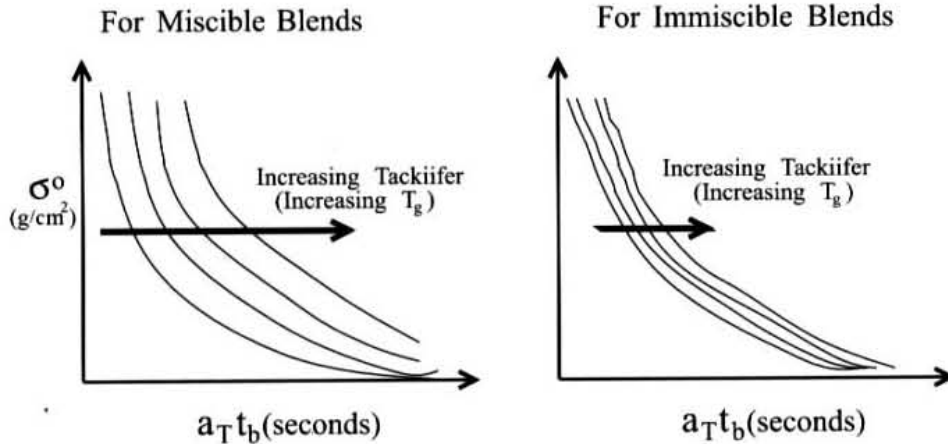


그림 20. 완전상용계(a)와 원전비상용계(b) 점착제의 $\sigma_0 \sim \log t_b$ 곡선(모식도).

Tack 값이 크게 증가하다가 그 이상에서는 거의 일정한 값을 나타낸다. 접촉 압력에 대한 결과도 유사한데, 약 200g_f까지는 Probe Tack 값이 크게 증가하다가 그 이상에서는 완만한 증가 후 일정한 값을 나타내게 된다.

일반적으로 사용되는 접촉시간(contact time)은 3초 이내를 사용하며 접촉압력은 100g_f를 주로 사용하고 있다.

그림 15는 아크릴계 공중합체의 합성곡선을 각 혼합비율별로 보여 주고 있다. 점착제는 완전상용계이며 박리강도 때와 같이 아크릴계 공중합체(조성비 butyl acrylate/acrylic acid: 90/10)와 Polypale을 혼합한 것이다. (a)는 점착부여수지를 혼합하지 않은 순수한 아크릴계 공중합체의 Probe Tack 측정결과이다. 이것을 20°C를 기준으로 하여 환산하면 (b)와 같은 합성곡선이 나타나게 된다. 이와 같은 원리로 점착부여수지의 혼합량 변화에 따라 합성곡선을 그린 것이 (c)~(f)이다.

이상의 곡선들은 하나로 합치게 되면 그림 16과 같은 blend 전체의 합성곡선을 얻게 된다. 박리강도의 경우와 같이 Probe Tack도 유사한 곡선이 얻어진다. 완전상용계 점착제는 점착부여수지의 혼합비 증가에 따라, 즉 T_g가 증가함에 따라 역시 X축상에서 저속도측으로 이동된다. 단, 이때 일어나는 피크 절대치 변화는 박리강도에서 얻은 합성곡선의 경우보다 더 크다.

원전비상용계의 결과도 박리강도로부터 얻어진 결

과이다. 그림 17에서 나타난 바와 같이 곡선이 속도의 축(X축)을 따라 이동되지 않으며 점착부여수지를 첨가하여도 blend의 T_g 역시 변화하지 않으며 연속상(탄성체)의 T_g에 의존하게 되며 일정한 T_g를 이루게 된다. 이러한 비상용계의 Probe Tack에 대한 합성곡선에서는 상용계와는 전혀 다른 양상을 보여 주고 있으며, 점착부여수지를 첨가하여도 전혀 변경시킬 수 없고 단지 탄성체(polymer)보다 훨씬 낮은 수준의 tack을 보여 준다.

이상의 결과를 종합하면 그림 18과 19가 얻어진다. 아래 그림에서 점선은 순수한 고분자만의 곡선을 나타낸 것이다. 실험 영역 내에서는 피크가 나타나지 않았으나 그 이상으로 영역을 넓힌다면 피크가 나타날 것으로 가정을 하면 피크를 가지는 곡선을 얻게 된다. 다른 혼합비율의 경우에도 마찬가지로 가정하여 곡선을 얻게 된다. 이와 같이 하면 박리강도의 경우와 같이 피크를 가지는 곡선들로 구성된 그래프를 얻을 수 있다.

완전상용계의 경우 각 곡선은 저속도측으로 이동하며, 이때 각 Probe Tack의 최대치인 피크값은 저하된다.

원전비상용계의 경우는 점착부여수지 비율이 증가하여도 T_g가 일정하기 때문에 속도의 축에서 곡선의 이동이 보이지 않게 된다. 다만, Probe Tack의 최대치인 피크값만 저하된다.

7.3 유지력(Holding Power)

유지력에 대응하는 $\sigma_0 \sim \log t_0$ 곡선 역시 상용성에 따라 큰 차이를 보인다. 그림 20은 완전상용계 점착제와 완전비상용계 점착제의 $\sigma_0 \sim \log t_0$ 곡선을 역시 합성곡선(master curve)으로 나타낸 것이다.

완전상용계의 경우 점착부여수지의 혼합비가 증가함에 따라 T_g 가 순차적으로 증가하기 때문에 $\sigma_0 \sim \log t_0$ 곡선 역시 시간의 축을 따라 크게 이동(왼쪽에서 오른쪽으로)된다. 이는 점착부여수지체의 첨가에 의해서 상용성 정도에 따라 점착물성에 크게 영향받고 있음을 나타내 주고 있다. 한편, 완전비상용계의 경우에는 연속상을 이루는 탄성체의 점탄성이 변화하지 않기 때문에 그 이동 정도가 작아진다.

8. 결론

이상에서 기술한 바와 같이 점착제를 구성하는 두 주요 성분인 탄성체와 점착부여수지의 상용성 여부는 점착제의 실용특성(박리강도, 택, 유지력)에 큰 영향을 미치게 된다. 따라서 원하는 점착특성을 얻기 위해서는 상용성을 조정하는 것이 중요하며, 앞으로도 상용성을 조정하여 점착제의 특성을 향상시키기 위한 연구가 필요하다.

참고 문헌

1. 日本粘着テープ工業會(粘着ハンドブック編輯委員會), 粘着ハンドブック(1992).
2. S. Naruse, H. J. Kim, T. Tsukatani, M. Kajiyama, A. Takemura, H. Mizumachi, and Y. Hatano, *J. Adhesion*, 47, 165 (1994).
3. H. J. Kim, Ph. D. Thesis, The University of Tokyo, Tokyo (1995).
4. S. Hayashi, H. J. Kim, and H. Mizumachi, *J. Adhesion Society of Japan*, 31(10), 407 (1995).
5. H. J. Kim and H. Mizumachi, *J. Adhesion*, 49, 113 (1995).
6. H. J. Kim and H. Mizumachi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 56, 201 (1995).
7. H. J. Kim and H. Mizumachi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 57, 175 (1995).
8. H. J. Kim and H. Mizumachi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, 1891 (1995).
9. S. Hayashi, H. J. Kim, M. Kajiyama, H. Ono, H. Mizumachi, and Z. Zuhu, *J. Adhesion Society of Japan*, 33(7), 258 (1997).
10. S. Hayashi, H. J. Kim, M. Kajiyama, H. Ono, H. Mizumachi, and Z. Zuhu, *J. of the Society of Packaging Science & Technology of Japan*, 6(4), 191 (1997).
11. H. J. Kim, S. Hayashi, and H. Mizumachi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 69(3), 581 (1998).
12. 中前勝彦, 水町 浩, 浦濱圭彬, 接着・粘着の化と・應用(1998).
13. S. Hayashi, H. J. Kim, M. Kajiyama, H. Ono, H. Mizumachi, and Z. Zufu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 71(4), 651 (1999).
14. H. Konishi, S. Hayashi, H. J. Kim, M. Kajiyama, H. Ono, and H. Mizumachi, *J. Adhesion Society of Japan*, 35(2), 49 (1999).
15. 김현중, 아크릴계 점착제의 박리강도와 점착부여제, *필프·중이기술*, 31(1), 79 (1999).