

점착제의 물성제어기술

Properties of Matter Control of Adhesive

1. 점착제 정의와 구성

1. 점착제란?

점착제라는 말은 우리 생활 속에서 쉽게 접할 수 있는 말이다. 넓게는 점착제 속에 포함되기도 하는데 단시간에 작은 압력에 의해 피착물에 접촉된다는 의미에서 감압점착제 (pressure sensitive adhesive, PSA), 통상적으로 점착제라고 불리운다. 점착제는 초기에 액체 상태로 존재하고 증발, 냉각, 반응 등의 과정을 거쳐 경화 후, 고체상이 된다. 반면 점착제는 초기에 고체와 액체의 중간 정도 되는 반고체의 성질을 지니며, 일반적인 점탄성 물질의 경우와 같은 경화과정을 거치게 된다. 경화 후에도 초기의 상태와 같은 반고체의 성질을 계속 유지한다.

2. 점착제의 구성

2-1. 외관적 구성

점착제의 구성은 테이프의 구성을 통해 쉽게 알 수 있다. 즉 단독으로는 존재하지 못하며 다

른 물질과 함께 조합되어 하나의 제품이 된다. (그림 1)에서와 같이 기재(backing)에 점착제(PSA)를 도포한 후 실리콘 코팅이 되어 있는 이형지(substrate)에 점착시키면 일반적인 라벨이나 테이프 등의 제품이 된다.

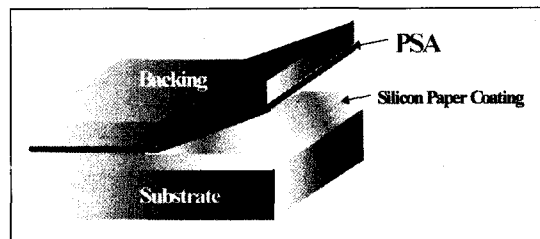
2-2. 성분적 구성

위에서 설명한 점착제품 중 순수한 의미의 점착제는 탄성체(elastomer)와 점착부여수지(resin 또는 tackifier resin)로 구성된다. 이들의 비율과 조성을 변화시켜 다양한 용도와 특성을 지니는 점착제를 만든다.

탄성체는 점착제의 기본을 이루게 되며 고무계, 아크릴계, 비닐계, 실리콘계 등이 있다.

점착부여수지는 점착제의 최종 점착 물성의

(그림 1) 점착제품의 구성



균형을 조절할 목적으로 사용되며 로진(rosin)계, 터펜(terpene)계, 탄화수소(hydrocarbon)계로 크게 구분된다. 탄성체에 비해 상대적으로 높은 유리전이온도(glass transition temperature, Tg)와 낮은 분자량을 가지는데, 실용 특성적인 면에서 탄성체와 잘 혼합되는 특징인 상용성(miscibility)이 중요하게 된다.

해져서 전이점에 다다르게 되고 이 온도를 지나면 전형적인 유리상으로 거동하게 된다. 이와 같은 전이점을 유리전이온도(glass transition temperature, Tg)라고 부른다.

점착제의 Tg는 일반적으로 DSC(Differential Scanning Calorimetry)를 이용하여 측정하게 된다. Tg의 측정은 상이 변화함에 따라 열용량의 기선(baseline)이 변화한다는 것을 이용하게 되며, [그림 2]에서 보이는 것 같이 기선의 이동이 시작되는 점이나 이동되는 중간점으로 표시된다.

II. 점착제 기본 특성

점착제는 고분자 물질이기 때문에 고분자 재료가 가지는 고유 특성들과 그에 따라 발휘되는 점착 물성이 제품 설계 및 이용에 있어 중요하게 된다.

1. 재료의 고유 특성

1-1. 유리전이온도(glass transition temperature, Tg)

고분자가 냉각되고 온도가 저하되면 무정형 영역에 있는 고분자 사슬들의 운동성이 감소한다. 온도가 내려갈수록 고분자 사슬은 더욱 강직

1-2. 점탄성적 성질

점착제의 점탄성적 성질은 인장 또는 전단 등의 외력을 가하였을 때 대응하여 발생하는 물질의 변형을 온도에 따라 측정하는 것으로 동적저장탄성률(storage modulus: E' , G'), 손실탄성률(loss modulus: E'' , G'')와 mechanical damping($\tan \delta = E''/E'$, G''/G') 등이 있다. 특히 측정된 mechanical damping은 분자운동 뿐만 아니라 여러 가지 전이, 완화과정, 구조적인 이질 성분 등의 성질을 해석하는데 매우 중요하다.

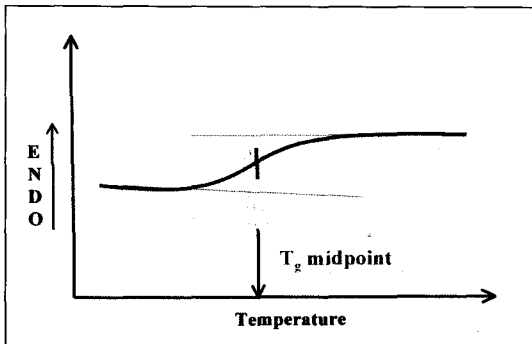
1-3. 상용성(Miscibility)

앞에서 언급한 바와 같이 점착제는 탄성체와 점착부여수지 등을 적절히 조합하여 제조하게 된다. 따라서 각 성분들간의 상용성은 최종 제품의 특성에 크게 영향을 주게 된다.

일반적으로 상용성의 평가는 상태도를 작성하여 할 수 있다. 즉, 각 온도와 성분 혼합비의 변화에 따른 혼합물의 투명성 변화를 토대로 상태도를 작성하게 된다.

점착제는 그 상태도에 따라 완전상용성,

[그림 2] DSC에 의한 전형적인 피크



LCST형(하한임계상용온도형, Lower Critical Solution Temperature), UCST(상한임계상용온도형, Upper Critical Solution Temperature) 및 완전비상용성으로 분류할 수 있다. 혼합물이 각 온도 조건에서 투명한 상태를 나타내면 1相(1 phase), 불투명한 상태를 나타내면 2相(2 phase)로 볼 수 있으며, 이러한 변화를 연결하면 (그림 3)과 같은 상태도를 얻을 수 있다.

또한 상용성은 Tg나 tanδ의 측정에 의해서도 알 수 있는데 DSC에 의한 Tg나 tanδ의 peak가 하나를 나타내면 각 구성 물질간에 상용성이 있는 것이며, 두 개 이상을 나타내면 상용성을 갖지 못하는 것이다.

2. 점착제 물성

점착제의 제조와 사용에 있어서 세 가지의 점착 물성이 매우 중요하게 된다. 점착력(adhesion, peel strength), 텍(tack), 유지력(holding power)이 바로 그것이다.

2-1. 점착력(adhesion)

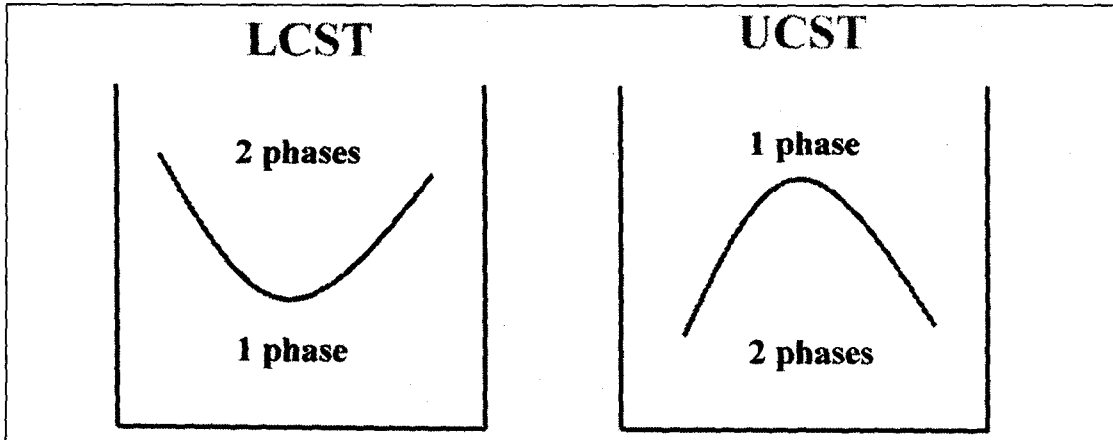
점착력(adhesion)은 점착제-피착제 계면간의 결합력을 말한다. 적용온도가 동일한 경우에 점착면적, 점착압력, 점착시간은 적용조건에 의해 결정된다. 일반적으로 점착면적이 넓고 점착압력이 클수록, 또 점착시간이 길수록 큰 점착력을 나타낸다.

일반적으로 90° 및 180° 박리시험을 하며, SUS판 위에 점착제의 시료를 압착하고 상온에서 양생한 후 각 시험각도에 따라 균일한 속도로 잡아떼어 그때의 평균 응력을 구한다.

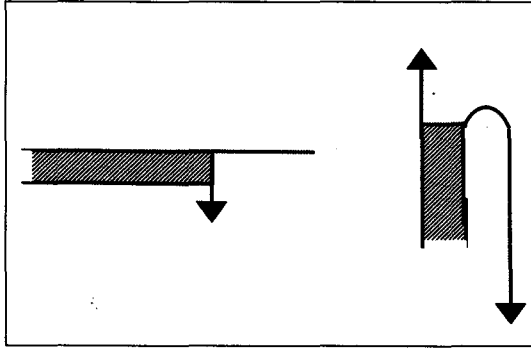
2-2. 텍(tack)

점착제의 중요한 특성임에도 불구하고 tack의 정의는 엄밀히 규정되어 있지 않다. tack은 점착제가 피착제에 단시간에 bonding하는 능력이지만, 점착제와 피착제를 단시간 접촉시킨 후 분리(debonding)하는 힘으로 평가하고 있으며, 접촉과정의 평가에서 파괴 응력이라는 별도의 척도로 대응하고 있다. 필자에 의한 정의는 다음과

(그림 3) 하한임계상용온도형과 상한임계상용온도형



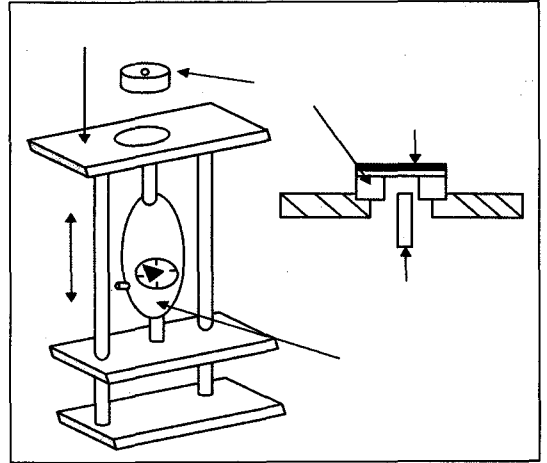
(그림 4) 90° (좌)와 180° (우) 박리



같이 '점착물체에 순간적으로 찰싹 달라붙는 능력을 표시한 힘으로 bonding process와 debonding process가 짧은 시간 안에 나타나는 현상'을 말한다고 할 수 있다.

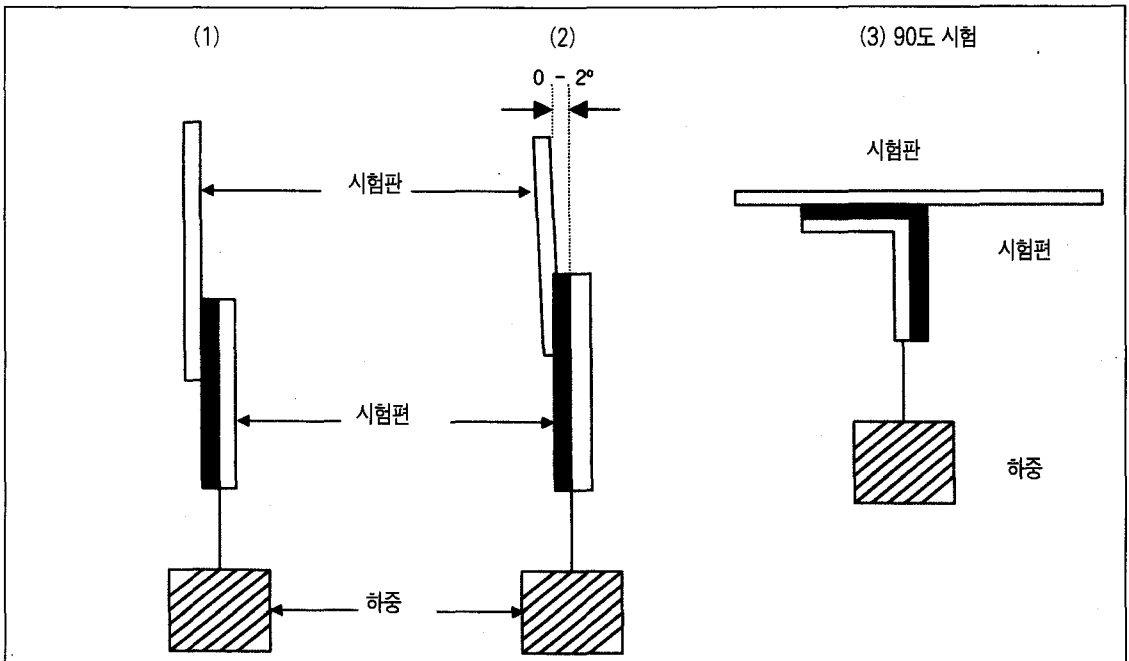
택(tack)의 평가 방법에는 볼택(ball tack), 프로브택(probe tack) 및 루우프택(loop tack)

(그림 5) Polyken probe Tack Tester



등이 있다. (그림 5)는 택 측정 장치의 하나인 Polyken probe Tack Tester를 나타낸 것이다. 이 방법은 직경 5mm의 스테인레스 probe를

(그림 6) 유지력(Holding Power) 측정법



시험편의 점착면에 일정 하중을 가하여 일정시간 접촉시킨후 probe를 점착면으로부터 수직방향으로 인장하여 박리에 요구되는 힘을 구하여 Probe Tack값으로 하는 것이다.

2-3. 유지력(holding power, cohesion)

유지력(holding power, cohesion)은 점착제 자체의 내부응집력, 즉 강도를 의미하며 일종의 creep특성이다. 즉 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, 응집력이 너무 높으면 점착성이 저하되기 때문에 피착체면에서의 미끄럼에 따른 계면 파괴가 일어나는 일이 있고, 포장용 점착 테이프 등에서는 실제로 사용되는 피착체를 사용한 실용 시험이 필요하다.

일반적인 고분자 재료는 분자량이 클수록 큰 유지력을 보이며 Tg가 높을수록 높은 유지력을 보여준다.

[그림 6]은 그 시험 방법을 보여주고 있다. (1)과 같이 시험편과 시험편을 25mm×25mm의 면적만큼 붙인다. 롤러로 압착한 다음 하단에 수직으로 달린 추에 의해 아래 부분으로 소정의 하중을 가하게 된다. 일정 시간 후에 미끄러지는 거리와 낙하 시간을 측정한다.

이때의 시험조건은 압착조건 등에 따라 차이가 있다. 그 밖의 방법으로는 (2)와 같이 시험편을 2°의 경사를 주어 측정하거나 (3)과 같이 시험편을 수평으로 유지시켜 90°의 유지력을 측정하는 방법 등이 있다.

III. 점착 물성의 제어

1. 점착 물성 제어의 기초

1-1. 최종 제품에 따른 점착 물성

점착제는 여러 용도에서 여러 가지 형상의 제품에 적용되어 사용된다. 따라서 점착제는 사용조건에 따라 그 특징이 달라지게 된다.

일반적으로 점착력과 응집력의 조합을 어떠한 상태로 변화시키기에 따라 각 용도에 맞는 제품을 제조하게 된다. [그림 7]은 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.

반면에 한번 부착된 후 외부의 힘에 대해 견딜 수 있어야 하는 포장용 테이프(packaging tape)는 점착력과 응집력이 모두 강해야 한다.

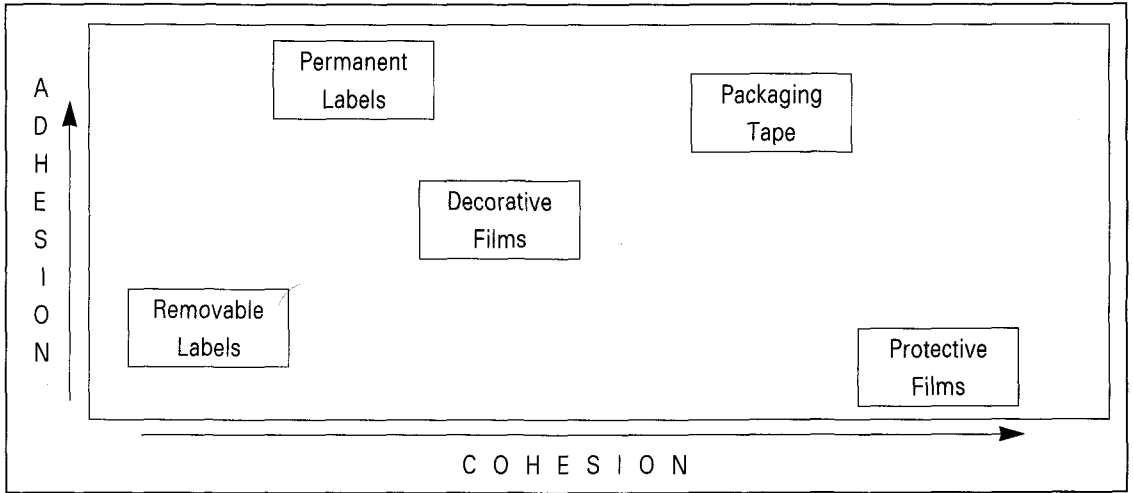
처음의 점착력이 중요한 permanent labels은 점착력이 강해야 하며, 붙인 후에 외부의 힘을 견뎌야 하는 protective films은 응집력이 강해야 한다.

앞서 기술한 제품들의 중간적 특징을 요구하는 decorative films은 점착력과 응집력 역시 중간 정도만 가져도 된다.

1-2. 점착물성에 미치는 점착부여수지의 영향

앞에서 언급한 바와 같이 점착제는 탄성체에 점착부여수지를 혼합하여 물성을 조정하게 된다. 따라서 점착부여수지의 성질과 배합비가 최종 점착 물성에 많은 영향을 미치게 된다. 이는

(그림 7) 제품의 요구 성능에 따른 점착물성



목표하는 물성을 적절한 점착부여수지와 적절 비유로 혼합하여 얻을 수 있다고 할 수 있다.

[표 1]에서처럼 점착부여수지의 Tg가 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.

2. 점착 물성에 대한 경험적 이론

점착제 물성을 시험할 때에는 점착제의 변형 및 파괴가 발생하게 된다. 이때의 측정값은 점착

제의 점탄성과 밀접한 관계를 지닌다. 따라서 점착제의 점착 특성과 점탄성 측정값을 비교하여 경험적인 값을 구하기 위한 연구들이 수행되어 왔다. 다음의 이론들이 대표적인 것들이다.

2-1. Dahlquist 이론

이것은 점착제의 1 Hz와 10^2 Hz에서의 인장 탄성을 E^* 와 택(Tack)을 온도의 계수로 구하여 얻어낸 것이다. [그림 8]에 나타난 것처럼 점착제의 $E^*(1\text{ Hz})$ 가 10^7 dyne/cm^2 이하가 되는 부근에서부터 택이 최대가 되기 시작하며, $E^*(10^2 \text{ Hz})$ 가 저하되기 시작하면 택도 동시에 저하된다는 것이다. $E^*(10^2 \text{ Hz})$ 가 10^7 dyne/cm^2 이하

(표 1) 점착부여수지 성질에 따른 점착제 실용특성

구분	Tg	MW	Acid Value
Tack	↘	↘	↘
Adhesion	↗	↗	↗
Cohesion	↗	↗	↗
Heat Resistance	↗	↗	↗

가 되면 택 역시 저하된다.

이것을 통해 1 Hz는 점착제 및 피착재와의 접촉과정에 해당하는 타임스케일(time scale)이며, 10^2 Hz는 파괴의 과정에 해당하는 타임스케일이라고 하였다. 이에 따르면, 점착물이 "양질의 점착제"가 되기 위해서는 $E^*(1\text{Hz}) < 10^7$ dyne/cm², $E^*(10^2\text{Hz}) > 10^7$ dyne/cm²가 되어야 한다. 전단탄성을 G^* 이 E^* 1/3 정도 되므로, 위의 관계는 $G^*(1\text{Hz}) < 0.33 \times 10^7$ dyne/cm², $G^*(10^2\text{Hz}) > 0.33 \times 10^7$ dyne/cm²로 나타낼 수도 있다.

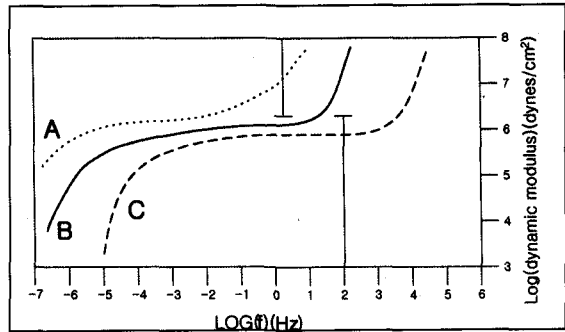
한편, 점착제는 무정형인 폴리머와 상대적으로 저분자량인 레진의 블렌드이기 때문에 그 점탄성을 주파수(f) 또는 각주파수(ω)의 범위에서 측정하면 [그림 9]의 곡선들을 얻을 수 있다. 그림에서와 같이 탄성을 곡선이 $\log f = 0$ 과 $\log f$

= 2의 사이에 있으면 '양질이 점착제'가 된다는 것이 Dahlquist의 이론이다.

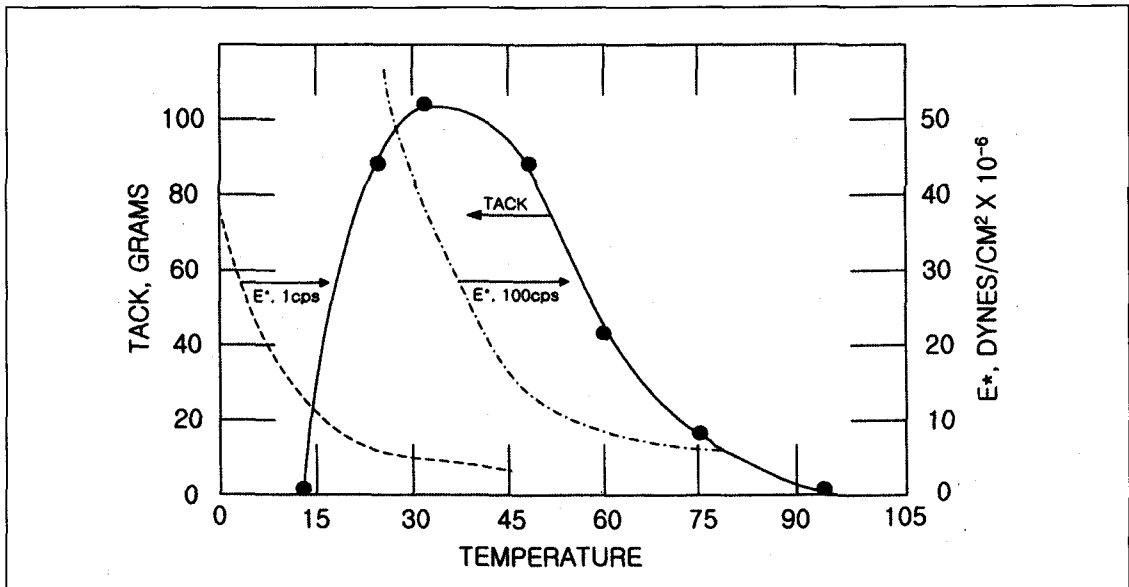
2-2. Chang 이론

Chang은 점착제품 제조 과정에서 die-cutting, guilloting 단계는 각주파수 10^3 rad/s

(그림 9) "양질의 점착제"의 탄성을 주파수 의존성(B가 Dahlquist 이론을 만족)

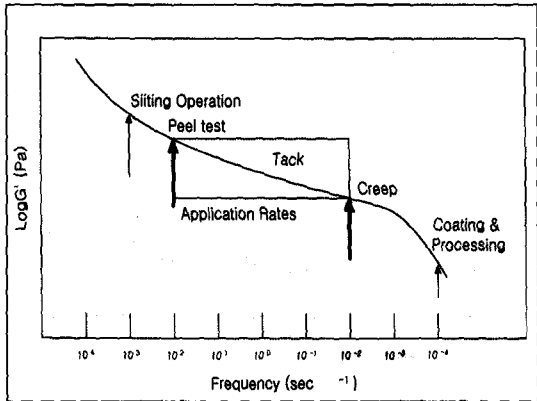


(그림 8) 점착제의 택과 인장탄성률의 온도의 의존성(Dahlquist)

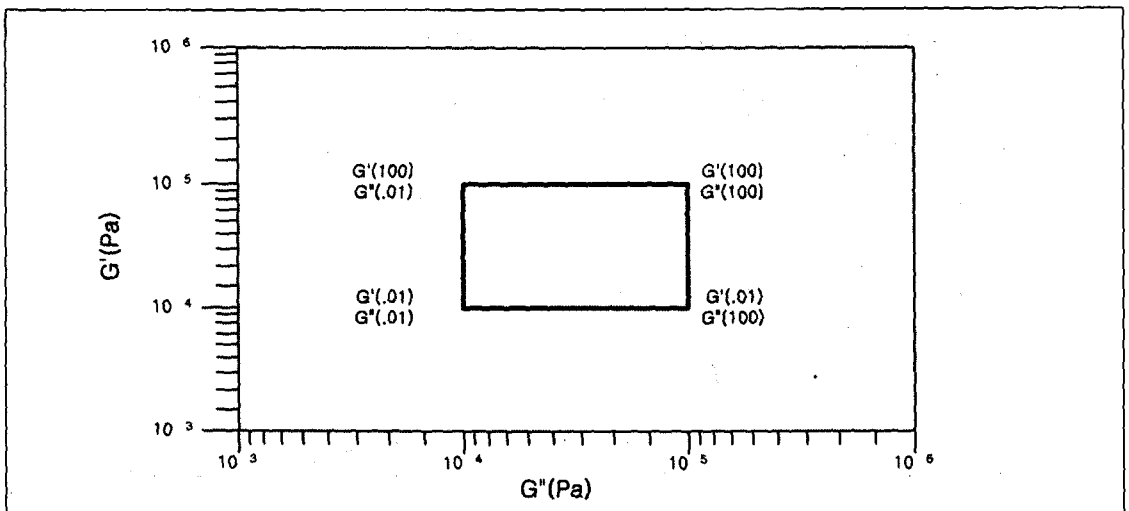


이상에서, 박리(peeling)나 택(tack) 등의 파괴 과정은 10^2 rad/s 에서, 지(指) 택, Polyken Probe Tack, Loop Tack 등에 따른 접촉과정은 $10 \sim 10^3 \text{ rad/s}$ 에서 유지력 시험에서의 전단 변형 과정은 10^{-1} rad/s 에 각각 대응한다고 하였다. 이에 따르면, 일반적인 점착특성에 해당하는 측정치는 [그림 10]에서 나타낸 바와 같이 10^2

(그림 10) 점착제의 점탄성(G')과 점착 과정의 타임스케일의 관계



(그림 11) $G' \sim G''$ 평면상에서의 점탄성의 창(VW)(Chang)



$\sim 10^2 \text{ rad/s}$ 의 범위에 포함되게 된다.

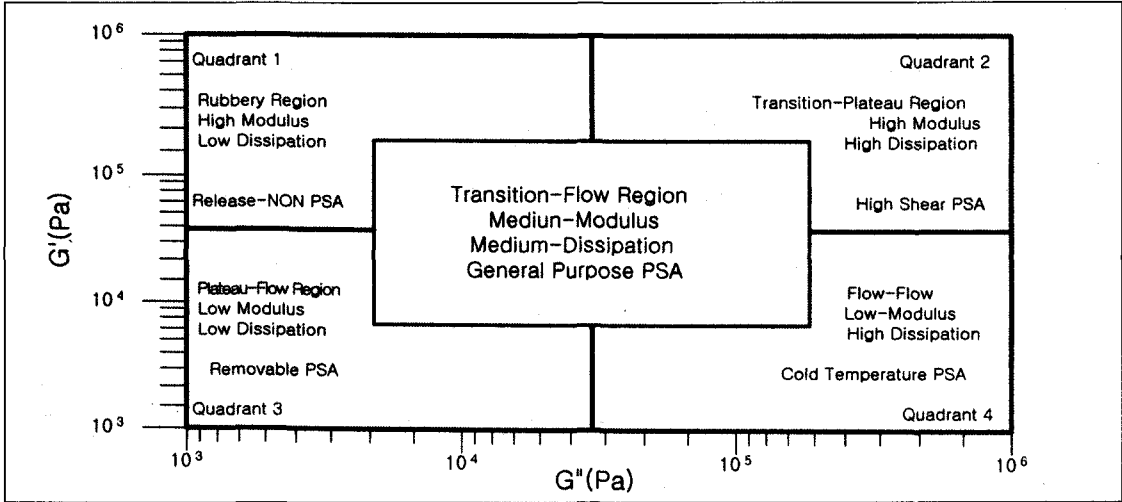
이 두 각주파수에서 G' 와 G'' 값을 구하면, 그림 11과 같이 $G' \sim G''$ 평면상에서 4개의 점, 즉 $(G''(10^2), G'(10^2))$, $(G''(10^{-2}), G'(10^{-2}))$, $(G''(10^0), G'(10^0))$, $(G''(10^0), G'(10^0))$ 으로 연결되는 직사각형의 영역이 얻어진다. 이것은 Viscoelastic Window (점탄성의 창(VW))라고 한다. VW는 점착제의 G' 축, G'' 축이 실온에서 $10^3 \sim 10^6 \text{ Pa}$ 의 범위에 들어간다.

이 창을 이용하여 점착제의 특징을 단순하게 분류할 수 있다는 것이 Chang의 이론이다.

[그림 11]은 VW의 위치와 점착제의 특징간의 관계를 나타낸 것이다. 제1상한(Quadrant 1)에서는 G' 가 높고 G'' 가 낮는데 이 경우에는 점착 발생이 어렵고 박리도 약하다.

박리제가 이에 해당한다. 제2상한(Quadrant 2)는 G' 와 G'' 가 모두 높은데, 유지력이 강한 점착제가 이에 해당한다. 제3상한(Quadrant 3)은 G' 가 낮고 G'' 가 높다. 이에 해당하는 점

(그림 12) 점착제의 점탄성의 창(VW)의 위치와 이에 해당하는 점착특성(Chang)



착제는 저온에서도 단시간에 점착된다. 또한 일 반응 점착제의 VW는 이 그림의 중앙부분에 위치하는 것이 된다. 따라서, 만일 이것이 보편적으로 성립되려면 $G'(10^2)$, $G''(10^{-2})$ 와 $G'(10^2)$, $G'(10^2)$ 의 값을 적절히 조절하여 임의의 실용 특성을 발휘하도록 점착제를 설계하여야 한다.

2-3. Chu의 이론

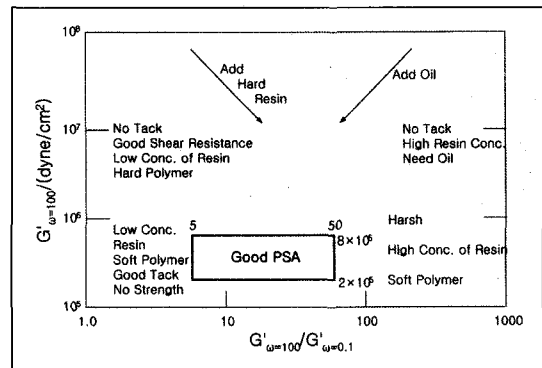
S. G. Chu는 점착의 과정 및 유지력은 각주 파수 10^{-1} rad/s에, 택은 10^0 rad/s에, 박리는 10^2 rad/s에 각각 대응한다고 하였다. 이에 따르면 "양질의 점착제"가 되기 위한 G' 의 값의 범위가 있다고 한다. (그림 13)은 택의 경우를 보여 주고 있다. 여러 배합물에 따라 $G'(10^{-1})$ 을 $G'(10^2)/G'(10^{-1})$ 에 대한 도표로 나타내면, 그림과 같은 범위, 즉 $2 \times 10^5 < G'(10^{-1}) < 8 \times 10^5$ 또 $10 < G'(10) < G'(10^{-1}) < 60$ 의 영역 중앙에서 양질의 점착제가 형성된다고 발견하였다. 만일 블렌

드의 특성이 이 영역내 존재하지 않는다면 Oil이나 수지(resin)을 가하여 양질의 점착제가 되도록 할 수 있다.

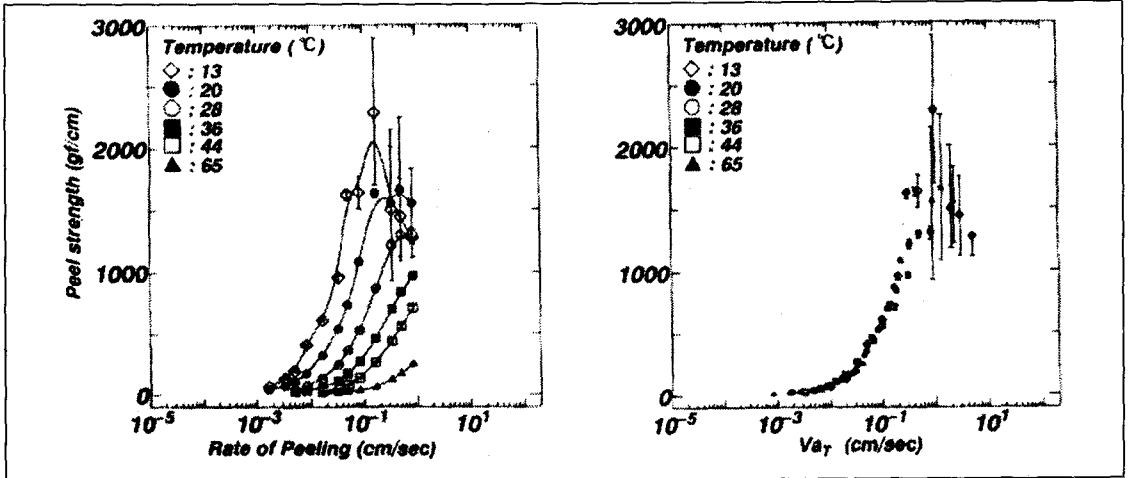
3. 점착 물성 제어의 실제

앞에서 언급한 내용들을 종합해보면 알 수 있

(그림 13) $G'(10^{-1}) \sim G'(10^2)/G'(10^{-1})$ 평면상에 나타난 점착최적영역(Chu)



(그림 14) 온도변화에 따른 박리강도와 박리속도의 관계(합성곡선)



듯이 점착제 물성에 있어서 점착부여수지의 역할은 매우 중요하다. 지금부터는 아크릴계 점착제와 블록공중합체계 점착제 물성에 있어서 점착부여수지의 영향을 중심으로 소개하고자 한다.

3-1. 이크릴 점착제의 상용성과 점착물성

점착제 성분간의 상용성은 최종 제품의 특성에 큰 영향을 미치게 된다. 아크릴계 점착제에 대한 실험 결과를 통해 알아보기로 한다.

실험에 이용된 점착제는 아크릴계 공중합체와 점착부여제 수지를 이용하여 제조되었다.

아크릴계 공중합체에 대한 점착부여제수지의 혼합비는 0, 10, 20, 30, 40%로 변화시켜 각각의 특성을 측정하였다.

3-1-1. 박리강도(Peel Strength)

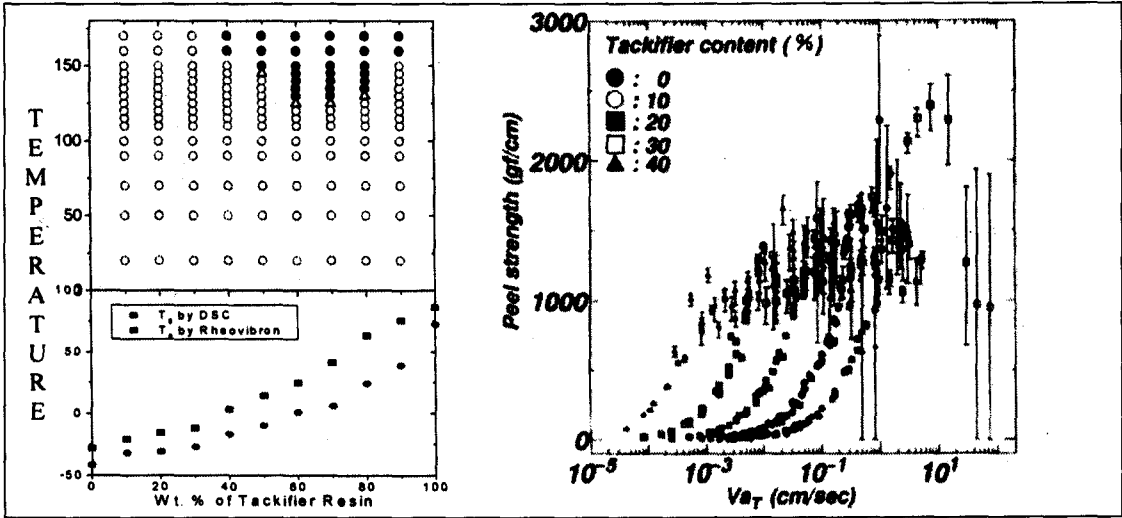
(그림 14)는 온도를 변화시키면서 박리강도에 미치는 박리속도의 영향을 합성곡선(master curve)으로 나타낸 것이다. 이 실험에 이용된 점

착제는 아크릴계 공중합체(조성비 butyl acrylate/acrylic acid : 90/10)와 Polypale을 혼합한 것으로 완정상용계이다. (그림 14)의 (a)에서 나타난 바와 같이 온도가 증가함에 따라 같이 일정한 곡선이 X축 상에서 고속도측(왼쪽에서 오른쪽)으로 이동하고 있음을 알 수 있다. 이 곡선들을 28°C를 기준으로 하여 환산하면 각 곡선들은 (그림 14)의 (b)와 같이 하나로 모여지게 된다.

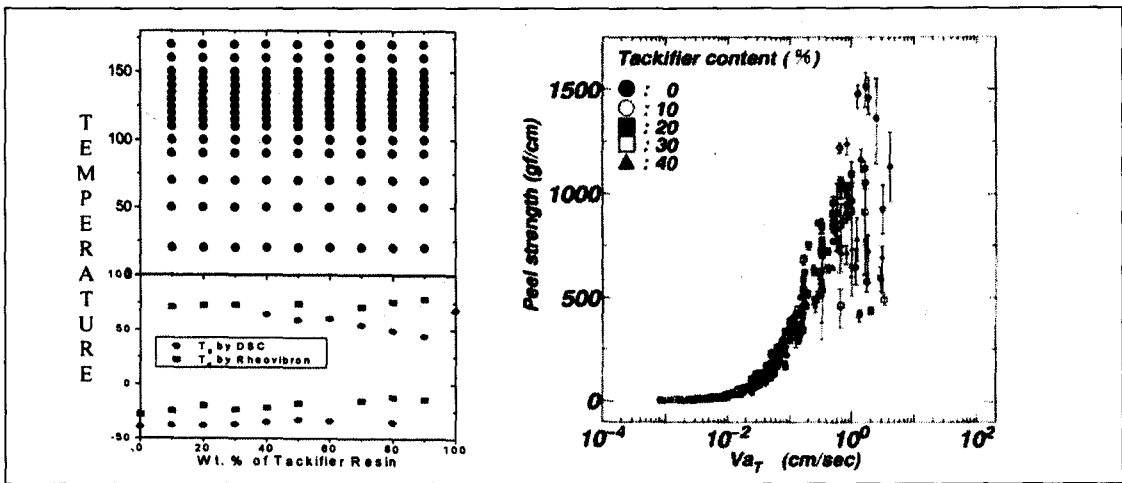
이 경우 고소도측에서 각 온도에 따라 편차가 크게 나타남을 알 수 있다. 위와 같은 현상은 점착부여수지의 혼합비를 변화시키면서 박리강도에 미치는 속도의 영향을 측정했을 때도 유사하게 나타난다.

(그림 15)에서 그 결과를 나타내었다. (그림 15)의 (a)에는 상태도와 Tg 변화를 보여 주고 있는데, 상태도 작성시에는 앞서 언급한 바와 같이 각 온도 조건에서 혼합물의 투명성 여부를 판단하여 기록한다. 그림에서 ○은 투명한 것(상

(그림 15) 완전상용계 점착제의 상태도 및 조성 -Tg곡선(a)과 박리속도에 따른 박리강도(b)



(그림 16) 완전비상용계 점착제의 상태도 및 조성 -Tg곡선(a)과 박리속도에 따른 박리강도(b)

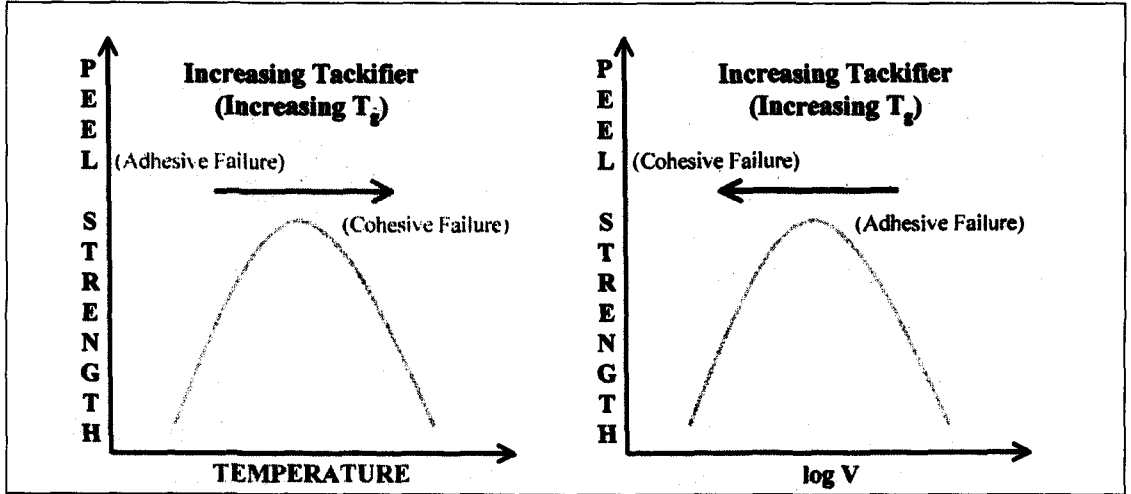


용성, miscible blend), ●은 불투명한 것(비상용성, immiscible blend)을 표시한 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 시험 온도 영역 내에서 이 점착제는 완전상용계의 특성을 나타내었다. 또한 Tg는 점착부여수지의 혼합량이 증가할수록 증가하였다. 통상적으로 탄성체의 Tg가 낮고 점

착부여수지의 Tg가 높기 때문에 점착부여수지의 비율이 증가함에 따라 점착제의 Tg는 높아지게 된 것이다.

이와같은 완전상용계 점착제는 점착부여수지의 혼합비가 증가함에 따라 합성곡선이 X축 상에서 저속도측으로(오른쪽에서 왼쪽으로)이동

(그림 17) 완전비상용계 점착제의 온도와 속도에 따른 박리강도의 변화(모식도)



하게 되며, 그 결과를 [그림 15]의 (b)에서 볼 수 있다. 이것은 점착부여수지 비율 증가에 따른 Tg 상승 현상이 반영된 결과로 볼 수 있다.

또한 온도를 변화시켰을 때와 같이 고속도 측에서 측정된 값들의 편차가 심함을 알 수 있었다. 이러한 값들은 점착제와 피착제간에 계면파괴(interfacial failure)가 발생하며 피착제의 표면장력에 의한 영향으로 측정된 값들이 상이하기 때문이다. 반면에 저속도측에서는 어느 정도 일정한 값들이 나타나게 되는데, 이것은 저속도 영역에서 응집파괴(cohesion failure)가 발생하여 양쪽 면에 점착제의 영향이 그대로 반영되어 있기 때문이다.

이번에는 완전비상용계 점착제에 대한 실험 결과를 설명하기로 한다. 탄성체로 이용된 것은 앞의 완전상용계 점착제 때와 같이 아크릴계 공중합체(조성비 butyl acrylic acid : 90/10)였으며, 점착부여수지로 Clearon K-4090을 사용하였다. [그림 16]의 (a)에서 보이는 것같이 모

든 측정 영역에서 ●(불투명, immiscible blend)이 표시되어, 이 점착제가 완전비상용계임을 쉽게 알 수 있다. 또한 점착부여수지의 비율이 증가하여도 Tg는 연속상의 Tg를 그대로 유지하고 있으며 어떠한 Tg의 증가도 관찰할 수 없었으며 점탄성 측정으로부터도 같은 결과를 보여주고 있다. [그림 16]의 (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 영향도 같게 된 것이다. 단지 점착부여수지의 존재에 따라 절대값만 약간 변화되었다.

이상의 결과를 종합하여 [그림 17]과 그래프를 그릴 수 있다. [그림 17]은 완전상용계의 경우이며, (a)는 온도에 대한 박리강도의 영향,

(b)는 속도에 따른 박리강도의 영향을 나타낸 것이다. 점착부여수지의 비율이 증가하게 되면 Tg가 증가하며 온도가 높아질수록 응집파괴가 많이 일어나고 마찬가지로 점착부여수지의 비율이 증가하게 되면 Tg가 증가하며 속도가 낮을수록 응집파괴가 많이 일어나게 된다. 또한 각 곡선은 고온도측과 저속측으로 이동하게 된다.

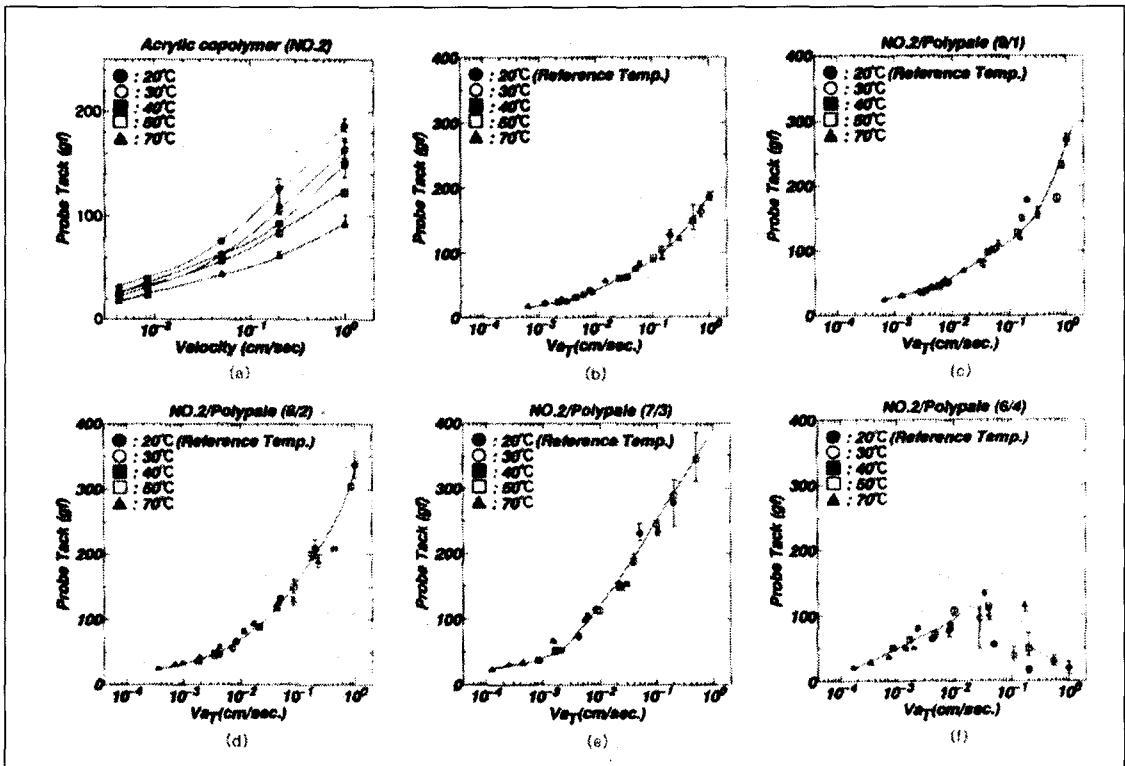
3-1-2. Probe Tack

(그림 18)은 아크릴계 공중합체의 합성곡선을 각 혼합비율 별로 보여주고 있다. 점착제는 완전 상용계이며 박리강도 때와 같이 아크릴계 공중합체(조성비 butyl acrylate/acrylic acid :

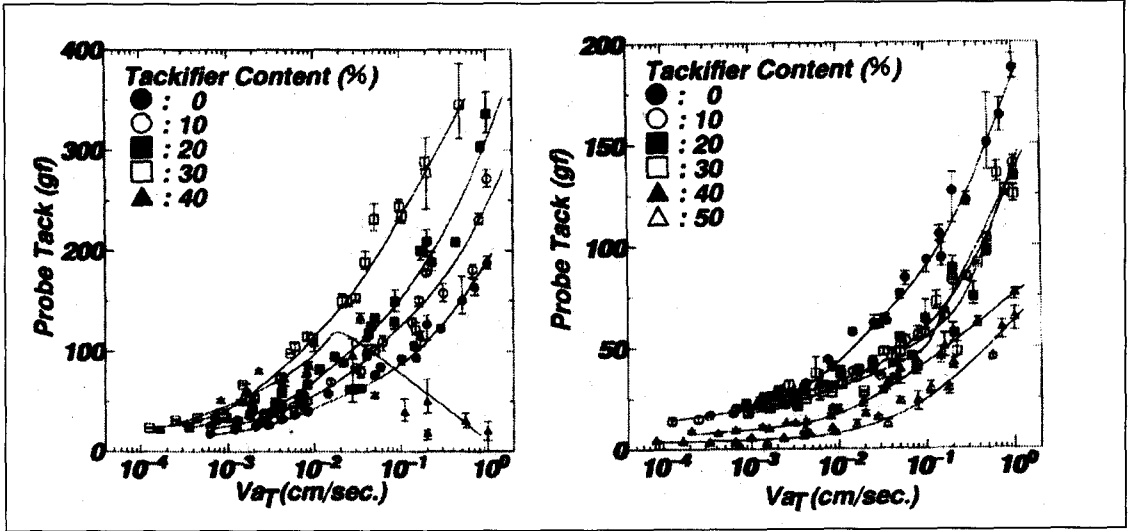
90/10)와 Polypale을 혼합한 것이다. (a)는 점착부여수지를 혼합하지 않은 순수한 아크릴계 공중합체의 Probe Tack 측정결과이다. 이것을 20℃를 기준으로 하여 환산하면 (b)와 같은 합성곡선이 나타나게 된다. 이와 같은 원리로 점착부여수지의 혼합량 변화에 따라 합성곡선을 그린 것이 (c)~(f)이다.

이상의 곡선들은 하나로 합치게 되면 (그림 19)와 같은 blend 전체의 합성곡선을 얻게 된다. 박리강도의 경우와 같이 probe tack도 유사한 곡선이 얻어진다. 완전상용계 점착제(그림 19)(a)는 점착부여수지의 혼합비 증가에 따라, 즉 Tg가 증가함에 따라 역시 X축 상에서 저속도

(그림 18) 완전비상용계 점착제의 속도에 따른 각 온도별 Probe Tack(합성곡선)



[그림 19] 완전비상용계(a)와 완전비상용계(b) 점착제의 시험속도에 따른 Probe Tack(합성곡선)



측으로 이동된다. 단, 이 때 일어나는 피크 절대치 변화는 박리강도에서 얻은 합성곡선의 경우보다 더 크다.

완전비상용계의 결과도 박리강도로부터 얻어진 결과이다. [그림 19] (b)에서 나타난 바와 같이 곡선이 속도의 축(X축)을 따라 이동되지 않으며 점착부여수지를 첨가하여도 blend의 Tg역시 변화하지 않으며 연속상(탄성체)의 Tg에 의존하게 되며 일정한 Tg를 이루게 된다.

이러한 비상용계의 probe tack에 대한 합성곡선에서는 상용계와는 전혀 다른 양상을 보여주고 있으며, 점착부여수지를 첨가하여도 전혀 변경시킬 수 없고 단지 탄성체(polymer)보다 훨씬 낮은 수준의 tack을 보여준다.

이상의 결과를 종합하면 [그림 20]이 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. 완전비상용계의 경우는 점착부여수지 비율이 증가하여도 Tg가 일정하기 때문에 속도의 축에서 곡선의 이동이 보이지 않게 된다. 다만 probe tack의 최대치인 피크값만 저하된다.

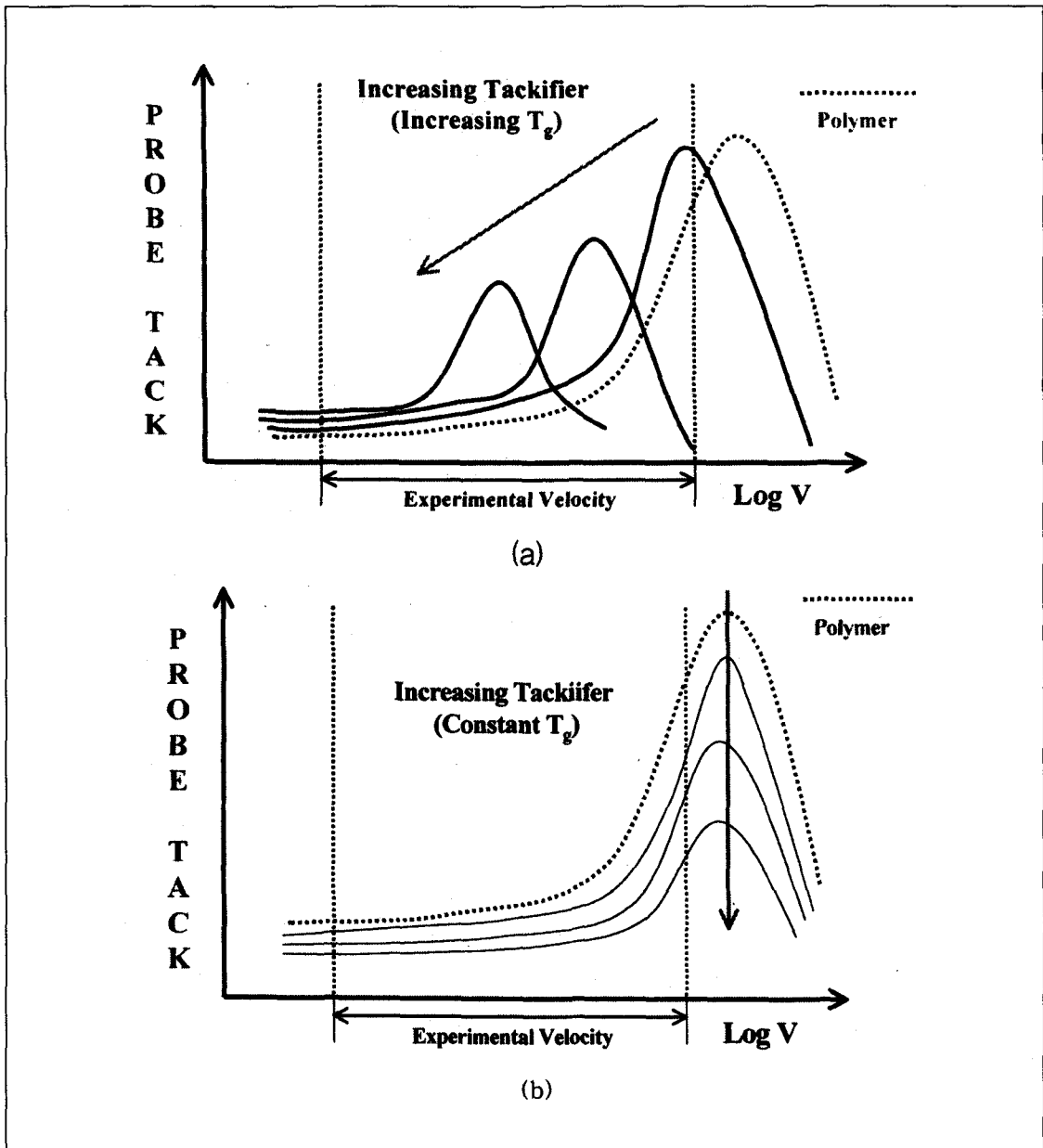
3-1-3. 유지력(Holding Power)

유지력에 대응하는 $\sigma \sim \log tb$ 곡선 역시 상용성에 따라 큰 차이를 보인다. [그림 21]은 완전상용계 점착제와 완전비상용계 점착제의 σ

~ log tb 곡선을 역시 합성곡선(master curve)으로 나타낸 것이다.

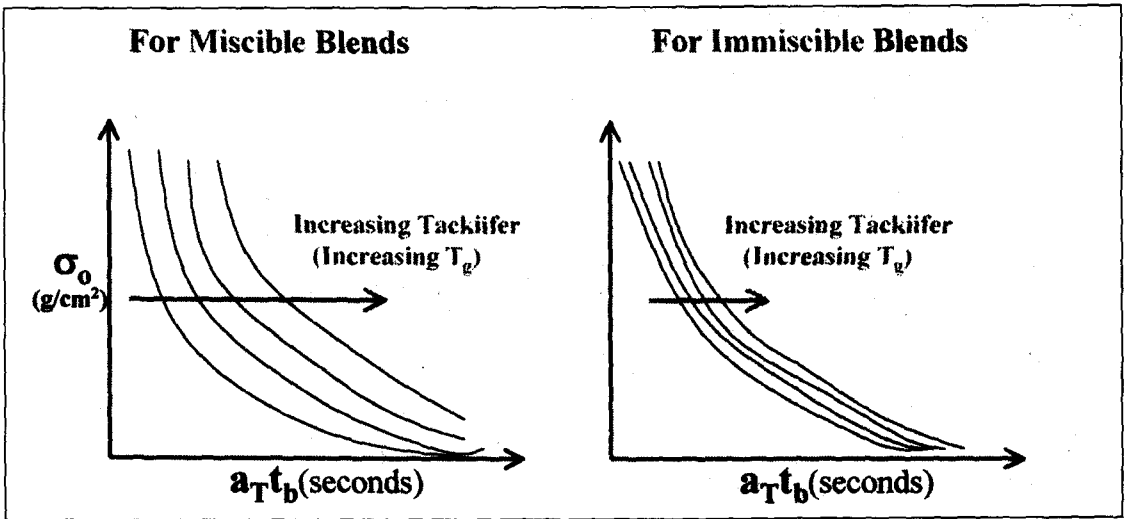
완전상용계의 경우 점착부여수지의 혼합비가 증가함에 따라 T_g 가 순차적으로 증가하기 때문

(그림 20) 완전비상용계(a)와 완전비상용계(b) 점착제의 시험속도에 따른 Probe Tack의 변화(모식도)

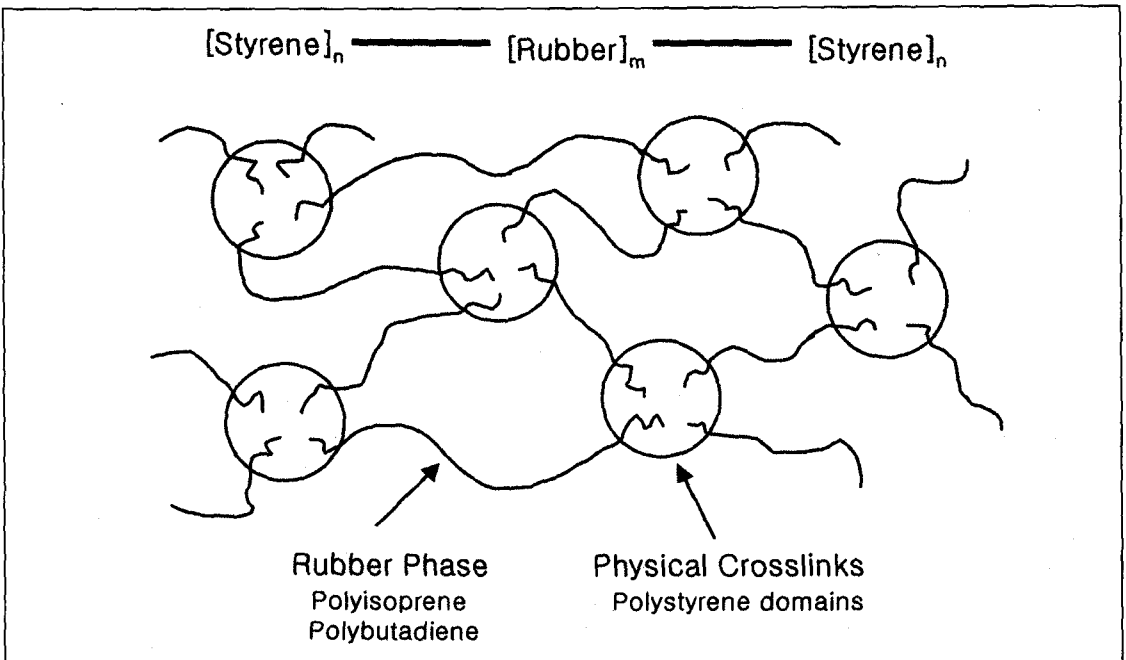


에 $\sigma_0 \sim \log t_b$ 곡선 역시 시간의 축을 따라 크게 이동(왼쪽에서 오른쪽으로)된다. 이는 점착 부여수지제의 첨가에 의해서 상용성 정도에 따라 점착물성에 크게 영향 받고 있음을 나타내 주

(그림 21) 완전비상용계(a)와 완전비상용계(b) 점착제의 $\sigma_0 \sim \log t$ 곡선(모식도)



(그림 22) 스티렌 블록공중합체의 구조



고 있다. 한편, 완전비상용계의 경우에는 연속성을 이루는 탄성체의 점탄성이 변화하지 않기 때문에 그 이동 정도가 작아진다.

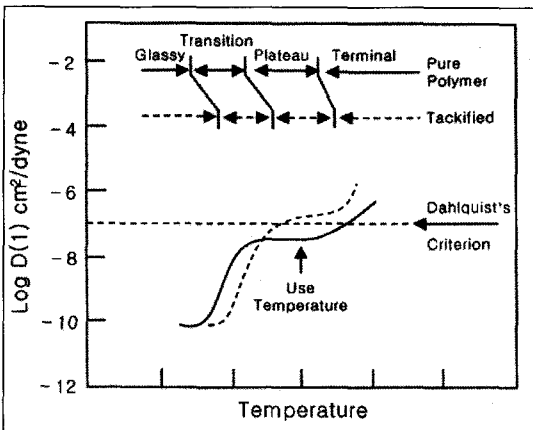
3-2. 스티렌 블록공중합체에 점착제의 점착 물성 제어

3-2-1. 스티렌 블록공중합체의 구조

스티렌 블록공중합체는 점착제의 원료로 널리 사용되고 있다. 이들은 하나의 elastomeric mid-block과 두 개의 thermoplastic end-blocks으로 이루어져 있는데 elastomeric mid-block에 따라 SBS(polybutadien mid-block), SIS(polyisoprene mid-block), SEBS(polyethylene-co-butylene mid-block), SEPS/SEP(polyethylene-co-propylene mid-block) 등이 있다.

두 개의 블록을 가진 특성 때문에 블록공중합체 중 어떤 블록이 점착부여수지와 상용성을 가지는가가 물성에 크게 영향을 하게 된다. (그림

(그림 23) 폴리머 단독(실선)과 점착부여수지 첨가시(점선) Creep Compliance(1Hz)과 온도와의 관계



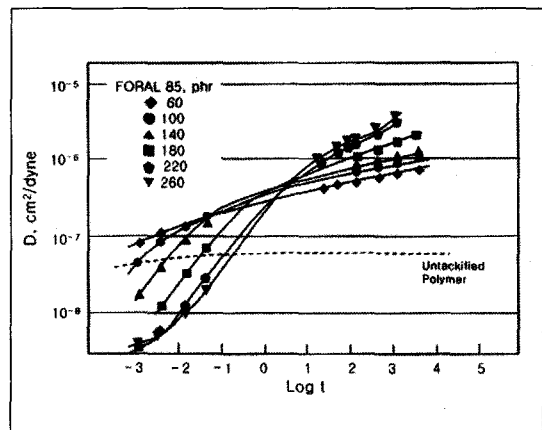
22)은 일반적인 스티렌 블록공중합체의 구조를 보여주고 있다. 그림과 같이 폴리스티렌 도메인은 탄성영역을 강화하는 충전제의 역할과 함께 3차원 망상구조를 형성하는 물리적 가교제로써의 역할도 하게 된다.

이러한 스티렌 블록공중합체는 블록의 분자량, 폴리스티렌 함량, 분자체인에서의 블록의 특성과 수, 3차원적 구조 등을 변화시킴에 의해서 다양한 구조를 얻을 수 있다. 물론, 구조의 변화에 따라 점착부여수지를 혼합했을 때 상용성, 물성은 차이를 보이게 된다.

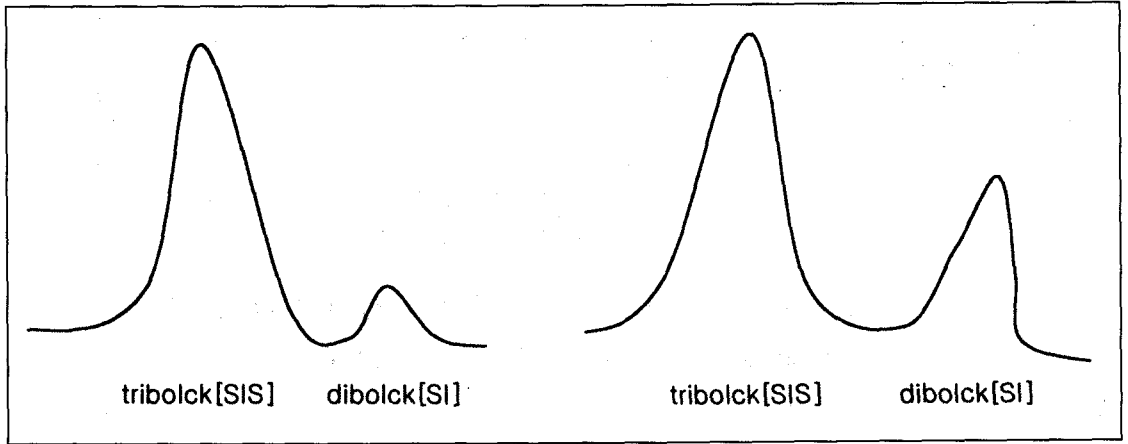
3-2-2. 점착부여수지를 이용한 물성 제어

Dahlquist에 의하면 점착물이 “양질의 점착제”가 되기 위해서는 $E''(1\text{Hz}) < 10^7 \text{ dyne/cm}^2$, $E^*(10^2\text{Hz}) > 10^7 \text{ dyne/cm}^2$ 가 되어야 한다고 앞에서 언급한 바 있다. 그렇다면 실제 배합에서는 이것이 어떻게 적용되는지 보고된 연구결과들을 토대로 알아보기로 한다.

(그림 24) 로진 에스테르계 점착부여수지 혼합비율에 따른 SIS의 Creep Compliance(22°C)



[그림 25] diblock함량에 따른 탄성체의 GPC곡선



[그림 23]에서 알 수 있듯이 Dahlquist's Criterion을 만족시키지 못하는 폴리머에 점착 부여수지르 적절히 혼합하면 이 한계점을 만족시킬 수 있게 된다. 이것은 점착제 제조에 있어서 유용하게 쓰일 수 있다.

[그림 24]는 베이스폴리머로 Solprene 418(SIS), 점착부여수지로 Forla 85 (rosin ester)를 이용하여 Dahlquist's Criterion을 만족시킬 수 있음을 보여주고 있다. 그림에서 점선으로 나타난 부분이 점착부여수지를 혼합하지 않은 순수한 베이스폴리머만의 값인데, Dahlquist's Criterion을 만족시키지 못하고 있다. 점착부여수지의 혼합비에 따라 그 경향과 정도는 차이가 있지만 모든 경우에 있어서 Dahlquist's Criterion을 만족시킬수 있음을 알 수 있다.

3-2-3. Diblock 함량에 따른 물성 변화

SIS와 같은 블록공중합체의 경우 반응이 끝난 후에도 커플링이 되지 않은 부분이 남을 수 있

다. 이 부분을 'Diblock' 이라고 한다. 그림 25는 SIS에 대한 GPC 곡선을 보여주고 있는데, diblock 함량이 높고 낮음에 따라 곡선의 피크 높낮이가 다름을 알 수 있다.

3-2-4. 스티렌 함량에 따른 점착 물성

Diblock함량이 1% 미만이면 triblock type으로 불려지는데, 같은 triblock type이라 해도 styrene 함량에 따라서 제조된 점착제의 물성이 달라진다. 따라서 원하는 특성을 얻기 위해서는 적절한 styrene 함량의 베이스폴리머를 사용해야 한다.

[그림 26]에서는 styrene 함량 증가에 따라 점착특성이 어떻게 달라지는가를 보여주고 있다. 그림 내에 SIS-18, 29, 44는 각각의 베이스폴리머의 styrene 함량을 말한다. 세 폴리머 모두 triblock type이다. 그림에서 알 수 있듯이 베이스폴리머에서 styrene 함량이 증가하게되면 점착 제품의 점도, 경도, 응집력, 내열성이 증가하게 된다. ko