

회전형 레오미터를 이용한 접착력 평가

오주석[†]

한남대학교 생명·나노과학대학 화공신소재공학과
(2014년 1월 16일 접수)

1. 머리말

접착제는 접착제의 한 형태로서 감압접착제(Pressure Sensitive Adhesive), 즉 압력에 의해 쉽게 부착되는 접착제로 정의할 수 있다[1]. 우리 주변에는 수많은 접착제 제품이 존재한다. 예를 들면 생활용품의 표시용 접착라벨, 마킹 필름이라 불리는 옥내·외의 각종 표시 및 장식용 시트, 비산(飛散) 방지용으로 수요가 증가하고 있는 윈도우필름 등이 있다. 또한, 스마트폰으로 대표되는 전자 제품에도 많이 사용되고 있는 접착제는 전자제품의 소형화, 고성능화에도 공헌하고 있다[2]. 이렇게 많은 접착제 제품이 사용되고 있는 이유는 접착제 제품이 다양한 용도와 목적 및 피착체(被着體)에 맞게 설계되고, 접착제 자체로서도 고성능화하고 있는 장점이 있기 때문이다. 본고에서는 아크릴계 접착제를 모델케이스로 하여 동적 점탄성의 측정이 접착제의 특성평가에 어떻게 활용되는지 사례를 들어 설명한다.

2. 접착제의 특성

2.1. 접착가공제품의 구성 및 접착제의 특성

시트상(狀)으로 공급되는 접착제품은 기재(*basic materials*), 접착제, 박리재로 이루어지며 원하는 용도에 맞춰 다양한 재료를 선택할 수 있다. 기재에는 연질염화비닐수지, 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 종이 등이 많이 사용된다. 박리재는 작은 표면에너지를 가지는 실리콘을 코팅한 종이나 필름이 주로 사용된다. 접착제의 주성분은 크게 고무계, 아크릴계, 실리콘계로 나뉘며 사용자의 요구에 따라 사용되고 있다. 각종 접착제가 가지는 특성을 비교하여 Table 1에 나타내었다[3].

또한, 접착제가 가지는 대표적인 장점은 다음과 같이 들 수 있다[4].

- 접착 시에 다른 에너지를 필요로 하지 않는다.
- 무공해이다.

- 균일한 두께의 접착제 시트이다.
- 변형 응력(應力)의 완화
- 따내기 가공(모양을 내거나 구멍을 뚫음)이 가능하다.

접착제 중 비교적 사용량이 많은 아크릴계 접착제는 주(主)모노머(monomer)로서 아크릴산 부틸, 아크릴산 2-에틸헥실 등을 사용하고, 코모노머(comonomer)로서 초산비닐, 스티렌, 아크릴산 메틸 등을 사용하며, 관능기 함유 모노머로서는 아크릴산, 아크릴산 히드록시에틸 등을 선택하여 일정 비율로 중합된다. 접착 특성은 상기(上記) 모노머의 공중합 조성 및 그 비율, 이종(異種) 폴리머나 올리고머와의 블렌드(blend), 분자량 분포, 유리전이온도(Tg), 관능기 모노머에 적합한 가교(架橋) 시스템 등에 따라 결정된다.

2.2. 점탄성 측정

점탄성이란 점성과 탄성을 함께 가지는 성능이다. 접착제의 특성을 결정짓는 데는 이 점탄성은 매우 중요한 요소로 작용한다. 점탄성을 나타내는 가장 간단한 모델로는 맥스웰(Maxwell) 모델과 포이트(Voigt) 모델을 들 수 있다. 이 모델들에서 탄성은 용수철로 점성은 대시포트(dash pot)로 표현되며 접착제를 포함한 고분자 화합물은 모두 점탄성체이다. 점탄성 측정은 크게 동적 점탄성 측정(시간에 따라 변화하는 변형 또는 응력을 주고, 그것으로 인해 발생하는 응력 또는 변형을 측정하는 것)과 정적 점탄성 측정(온도의 함수로 점탄성을 측정하는 것)으로 나뉜다. 접착제에 대해서는 레오미터의 회전 진동을 이용한 동적 점탄성 측정에 의해 저장탄성률, 손실탄성률을 측정하는 것이 편리하며, 정확한 정보를 제공한다.

3. 모델 접착제와 샘플 제작

3.1. 접착 주재(主劑)의 특성

모델 접착제를 중합하여 동적 점탄성과 각종 접착

Table 1. 각종 용제형 점착제의 특성 비교

구성분	아크릴계	고무계	실리콘계
가격	비싸다	싸다	매우 비싸다
터크(tuck)	○	◎	◎
점착력	◎	○	○
응집력	○	○	○
내후성(耐候性)	◎	X	○

◎ : 뛰어나다, ○ : 양호, X : 나쁘다.

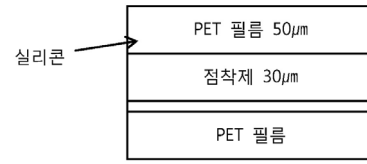
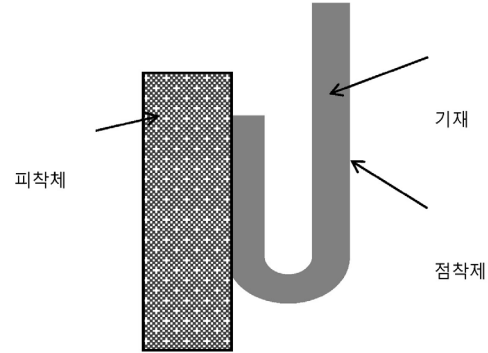
Table 2. 각종 용제형 점착제의 특성 비교

	조성비		분자량		Tg (°C) ^{a)}
	BA/2EHA/AA (wt%)	Mw (× 10 ⁴)	Mw/Mn		
샘플A	99/0/1	49	5.6		-46.0
샘플B	95/0/5	49	5.5		-37.2
샘플C	90/0/10	51	5.6		-28.7
샘플D	0/90/10	55	5.3		-44.6

^{a)} DSC로 측정

특성의 관계에 대하여 평가를 진행하였다. 점착제 합성에 사용한 원료로는 주모노머로 아크릴산 부틸을 선택하고, 관능기를 포함하는 모노머로는 아크릴산을 선택하였으며, 가교제로는 4관능 에폭시기를 가지는 N, N'-(시클로헥산-1, 3-다이일비스메틸렌) 비스디글리시딜아민을 사용하였다. 점착력의 발현에는 피착체로의 wetting (젖음), 표면자유에너지, 표면의 극성기, 피착체의 표면구조(화학적, 형상) 등의 인자가 영향을 준다[6,7]. 또한, 박리시에 점착제가 실처럼 늘어나는 현상이 관찰되어 이에 대한 이론적인 고찰이 이루어지고 있다[8]. 아크릴산을 비롯한 극성 모노머는 주모노머와 공중합되어 가교점으로서의 역할을 가지는 외에, 극성기로서 점착력에도 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[9]. 실제로 아크릴산은 점착제에 사용하는 모노머로서 다양한 용도로 사용되는데, 특히 자동차의 도장(塗裝)면이나 금속 등 비교적 극성이 높은 재료가 피착체인 경우에 많이 사용되고 있다. 이에 아크릴산의 조성비를 변경하였을 때 점착특성에 미치는 영향을 조사하여 동적 점탄성 측정결과를 고찰하였다.

실험에 사용한 점착 주제(主劑)의 특성을 Table 2에 나타내었다. 아크릴산 부틸(BA)과 아크릴산(AA)의 조성비 및 주모노머를 BA에서 아크릴산-2-에틸헥실(2EHA)로 변경한 4개의 점착 주제를 평가의 대상으로 삼았다. 각 점착 주제 단체(單體)의 분자량과 분자량 분포를 GPC (Gel Permeation Chromatography)로 측정하였다. 이와 함께 점착 주제의 DSC (Differential Scanning Calorimetry)

**Figure 1.** 평가 샘플 구성.**Figure 2.** 점착력 측정방법.

를 측정하여 그 DSC 곡선의 흡열 최고 온도로부터 Tg를 구하였다. 또 가교제인 N, N'-(시클로헥산-1,3-다이일비스메틸렌) 비스디글리시딜아민은 각각의 점착 주제에 같은 중량부를 첨가하여 가교도가 같게 하였다.

3.2. 샘플 구성과 피착체 선정

평가에 사용한 점착가공품의 구성을 Figure 1에 나타냈다. 기재는 모두 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름, 박리재로는 PET 필름에 실리콘을 가공한 것을 사용하였으며, 점착제의 도포 두께는 30 μm으로 통일하였다. 점착력의 측정은 23°C, 50% RH의 환경에서 Figure 2에 나타낸 바와 같이 180° 각도로 정속(定速) 박리강도시험으로 측정하였다. 피착체는 극성 및 표면형상이 다른 SUS304 (연마수 : #600 및 #1200), 자동차용 점착가공제품 등에 자주 사용되는 멜라민도장판 및 폴리프로필렌(PP)판을 사용하였다. 동적 점탄성 측정은 레오미터로 측정하고, 주파수 1 Hz에서 온도별로 저장탄성률(G'), 손실탄성률(G'')을 측정하여 tan δ를 구하였다.

4. 점착물성과 동적 점탄성 측정에 의한 특성평가

4.1. 점착력 측정결과

각 샘플의 점착력 측정결과를 Table 3에 나타내었다. 각 샘플의 점착력은 멜라민도장판, SUS304 (#1200) 및 SUS304 (#600)를 피착체로 하였을 때는 AA의 함유량이 많을수록 높은 값을 나타냈다. 또한, 피착체에 PP를

Table 3. 각 샘플의 피착체에 대한 점착력

	아크릴멜라민 도장판 (N25 mm)	SUS304 (#1200) (N25 mm)	SUS304 (#600) (N25 mm)	PP판 (N25 mm)
샘플A	7.5	6.4	9.5	6.3
샘플B	11.4	12.1	14.8	5.7
샘플C	16.5	17.7	20.1	0.2~1.8 zip
샘플D	15.8	17.4	19.0	0.2~2.9 zip

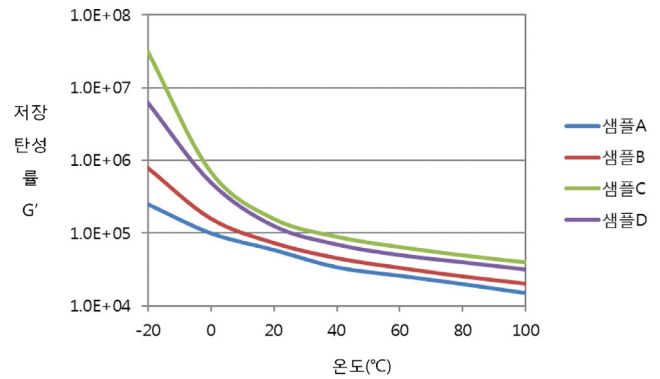
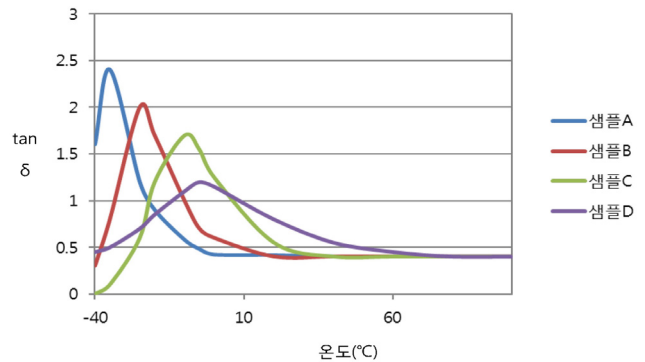
a) JIS Z 0237에 의거, 점착 1 h 후 23°C, 50% RH 환경에서 실험
b) 지핑(zipping) 발생

사용하였을 때는 AA의 함유량이 많은 샘플C 및 샘플D에서 박리 시에 지핑(zipping)이 발생하였고, AA의 함유량이 적은 샘플A에서는 지핑이 발생하지 않았다. 점착력 수치도 PP를 피착체로 하였을 때가 다른 피착체를 사용하였을 때보다 훨씬 작은 것을 알 수 있다. 또 샘플D에서는 주모노머의 조성을 BA에서 2EHA로 변경하였으나 샘플C와 거의 비슷한 값을 나타냈다. 이것으로부터 AA의 함유량이 많은 경우에는 점착력이나 박리거동에 대하여 AA가 미치는 영향이 주모노머가 미치는 영향보다 큰 것으로 추측된다. 각 피착체의 표면 자유에너지는 물의 접촉각 등으로 측정할 수 있는데, 멜라민도장판 및 SUS304는 PP판 보다도 높은 값을 보인다[10]. 또한, PP에 코로나 처리를 실시함으로써 분자 내에 극성기가 형성되어 산/염기 상호작용이 강해져 강한 점착성을 나타낸다는 보고도 있다[11]. 이것으로부터 이번 실험에서 측정된 피착체 사이에서 점착력의 차이는 피착체의 극성의 영향인 것으로 추측된다.

4.2. 동적 점탄성 측정결과

각 점착제의 동적 점탄성 측정결과를 Figures 3, 4에 나타냈다. AA 함유량이 증가함으로써 $\tan \delta$ 의 최고 온도로 구한 Tg가 높아지고, 앞서 점착력 측정 시의 온도인 23°C에서 G'도 높은 것을 알 수 있다. 각 점착제의 Tg는 DSC 측정에 의해 구한 Tg의 값과 차이가 있다. 특히, 샘플D에서는 그 차가 커서 DSC로 구한 Tg는 샘플A와 비슷하되 비해 동적 점탄성 측정에서는 샘플C와 비슷한 점이 특이하다. 본 보고서에서 설명한 조건으로 점착력을 측정할 결과, 샘플D는 샘플C와 비슷한 거동을 나타내고 있어 점착제의 특성이 동적 점탄성 측정결과와 관련이 있는 것으로 추측된다.

AA 함유량이 증가하면 점착제의 G'는 높아지고, AA가 극성기이기 때문에 점착제의 극성도 높아질 것으로 예상된다. 멜라민도장판 및 SUS304에 대한 점착력을 향상시킨 요인으로서 상기 G'와 극성, 이 두 가지를 꼽을 수 있다. 따라서 G'의 영향을 보다 정확히 확인하기 위해서 점착력을 측정할 때 측정온도를 변

**Figure 3.** 각 점착제의 온도와 저장탄성을 G'의 관계(측정주파수 : 1 Hz).**Figure 4.** 각 점착제의 온도와 $\tan \delta$ 의 관계(측정주파수 : 1 Hz).

화시켜 해당온도에 있어서의 점착력과 동적 점탄성 측정에 의해 구한 G'의 관계를 조사하였고 그 결과를 Figures 5~7에 나타냈다.

피착체로 멜라민도장판 및 SUS304 (#1200)을 사용하였을 때에는 AA의 함유량에 상관없이 점착력과 G'는 정(正)의 관계를 보인다. 이것을 통해 AA 함유량이 많은 샘플(샘플C 및 샘플D)이 높은 점착력을 나타내는 주요인은 극성기의 도입이 아니라 G'의 증가라고 단정지을 수 있다. 또한, 모든 샘플에서 PP판을 피착체로 하였을 때에는 각 샘플의 측정치가 다른 피착체에 비해 낮으며, 모두 비슷한 값을 나타냈다. 또한, G'이 1.0×10^5 Pa 이상에서는 지핑(그림에는 표시하지 않음)이 나타나지만, G'과 지핑의 상관성은 명확하게 확인되지 않았다. 피착체에 멜라민도장판 및 SUS304 (#1200)을 사용하였을 때에도 G'가 높을 때(측정온도가 저온인 경우)에는 지핑 경향이 나타났으나, 지핑이 나타나는 G'은 3.4×10^5 Pa 정도로 PP판의 경우보다 높다. 극성을 가지는 피착체에 대하여 점착제의 wetting (젖음)이 기대되는 G'의 상한값은 3.3×10^5 Pa 정도(Dahlquist의 critertion)라는 것이 알려져 있어[7], 저온에서 점착제의 G'가 높아짐으로써 충분한 wetting

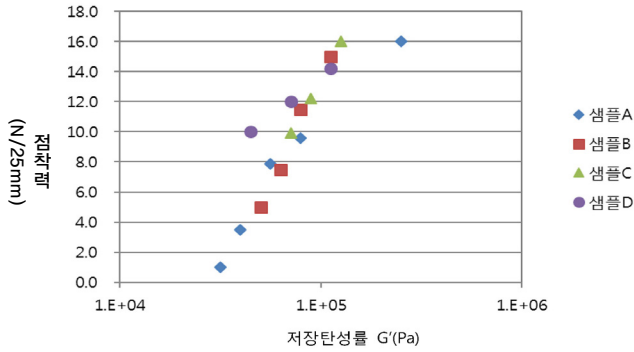


Figure 5. 점착력과 저장탄성률의 관계(피착체 : 멜라민도장판).

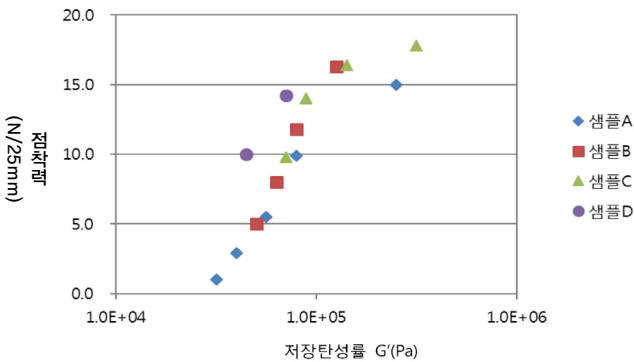


Figure 6. 점착력과 저장탄성률의 관계(피착체 : SUS304#1200).

성이 발현되지 않는 것이 지핑 발생에 관계가 있을 것으로 보인다. PP판에서 그보다 낮은 G'에서 지핑을 보이는 원인도 PP판 표면의 극성이 낮아 wetting이 발현하지 않았기 때문이라 할 수 있다. 이러한 피착체에 대하여 높은 점착력을 발현시키기 위해서는 점착 부여제(附與劑) 사용 등의 검토가 필요할 것으로 생각된다[12].

이렇게, AA와 같은 극성기를 포함하는 점착제의 평가에서 동적 점탄성 측정에 의해 구한 G' 값은 점착 특성과 서로 깊은 관련이 있는 것으로서 매우 중요한 요소임을 확인할 수 있었다.

4.3. 피착체의 거칠기의 영향

지금까지 사용한 멜라민도장판 및 SUS304 (#1200) 및 PP판은 접촉식의 거칠기 측정기(JIS B 0601에 의해)로 구한 산술평균 거칠기(Ra)가 모두 30~75 nm으로 비교적 평평하고 매끄러운 피착체였다. 여기에서 점착제의 wetting성을 평가하기 위해 SUS304 (#600) (Ra = 290 nm)을 이용하여 앞의 결과 같이 평가를 실시하여 그 결과를 Figure 8에 나타내었다.

여기에서도 마찬가지로 G'가 높아지면 점착력이 높은 값을 나타냈는데, SUS304 (#1200)을 피착체로 하였

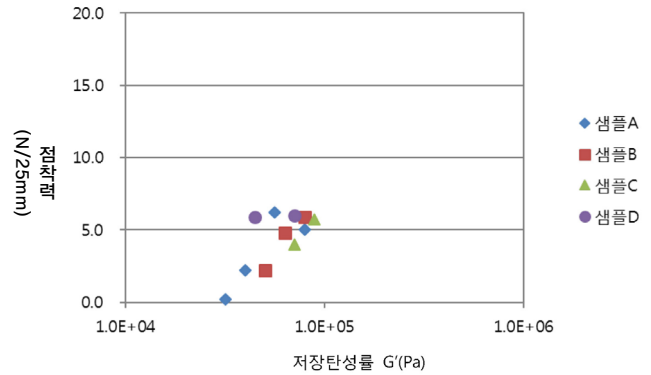


Figure 7. 점착력과 저장탄성률의 관계(피착체 : PP판).

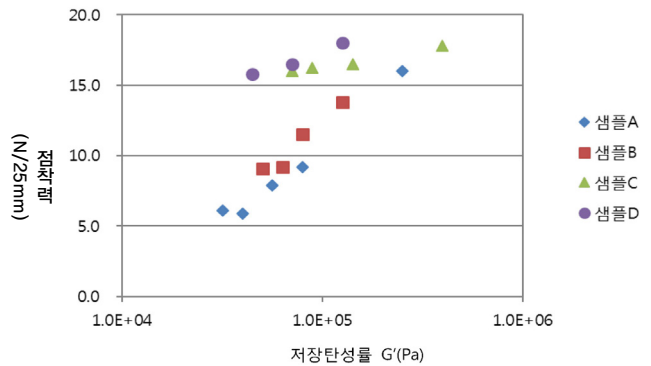


Figure 8. 점착력과 저장탄성률의 관계(피착체 : SUS304#600).

을 때와 비교하여 높은 점착력의 값을 나타내고 있다. 이것은 피착체인 SUS304 (#600)의 표면이 물리적으로 거칠어서 점착제와 피착체와의 접촉면적이 커져 보다 투묘효과(keying 효과)가 발현하였기 때문인 것으로 추측된다. SUS 피착체의 최표층(最表層)은 산화물로 판단되며 AA와 산화물과의 경계면에는 Lewis산·염기 상호작용이 존재하는 것으로 알려져 있다[13-17]. 즉 본 보고에서의 점착제는 상기 상호작용 등의 영향으로 SUS304 (#600)에 대하여 양호한 wetting성을 발현한 것으로 추측된다.

여기에서 주목할 것은 AA 함유량이 많은 샘플C 및 샘플D의 거동이다. 두 샘플은 샘플A 및 샘플B와 다른 기울기의 직선관계를 가지며 G'가 낮은 경우(측정 온도가 높은 경우)에서도 높은 점착력을 나타냈다. 이렇게 G'가 낮은 영역에서는 모든 점착제가 양호한 wetting성을 나타내는 것으로 예상된다. 이 때문에 AA 함유량이 많은 샘플C나 샘플D는 점착제와 피착체 경계면에 작용하는 Lewis산·염기 상호작용이 강하기 때문에 낮은 G'에서도 높은 점착력을 나타낸 것으로 추측된다.

또한, 이와 함께 점착제의 변형도 점착력에 영향을 준다[18-20]. AA 함유량이 많은 샘플C 및 샘플D에서는 AA의 관능기인 카르복실기의 이합체(二合體) 형성

및 Figure 4의 $\tan \delta$ 피크 형상을 통해 예상되는 랜덤 공중합체의 균일성 변화를 추측할 수 있다. 이러한 현상은 점착제의 변형에 기여하는 것으로 추측된다.

이상의 결과는 AA 함유량이 많은 점착제가 넓은 온도범위에서 높은 점착력을 나타낸다는 것을 강력히 시사하고 있다.

5. 결 론

동적 점탄성 데이터는 점착제를 평가하는 데 필수적인 점착력의 발현요인을 설명하는 매우 유용하다. 앞으로는 점착제 가운데 AA 등 극성기끼리의 상호작용, 점착제 변형속도(동적 점탄성 측정 시 측정 주파수)의 영향, 점착시점으로부터 경과시간에 따른 영향, AA 함유량을 변화시켰을 때 점착제의 변형에 미치는 영향 및, Figure 4에서 $\tan \delta$ 최고치 폭을 통해 추측할 수 있는 각 모노머 공중합성 등의 다양한 요인에 대해서도 검증이 필요할 것으로 생각된다. 그러한 연구에서도 동적 점탄성 측정에 의한 정보는 매우 유용할 것이다.

레오미터를 이용한 동적점탄성 데이터를 활용한 연구가 발전함에 따라 보다 넓은 분야에 보다 빠르게 성능과 기능면에서 앞선 점착제품이 출시될 것이다.

최근에 우리나라에서도 물질의 동적 점탄성을 측정할 수 있는 회전형 레오미터가 개발되었다. 국산 레오미터의 등장으로 향후에는 레오미터가 보다 널리 보급되어 각 기관이나 기업에서 좀 더 편리하게 레오미터를 이용할 수 있을 것이다. 이에 따라 동적점탄성 평가방법은 점착제의 성능평가에 표준화된 분석 및 평가방법으로 자리잡을 것으로 예상된다.

감사의 글

본 논문은 한남대학교의 연구비지원(2012년)으로 작성되었으며 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 福沢敬司, 特輯 「粘着劑」, *接着の技術*, **9**, 5 (1990).
2. 「エレクトロニクス用接着劑・テ-プの機能性向上と不良・トラブル対策」(技術情報協會, 2006).
3. 日本接着テ-プ工業會, *接着ハンドブック*第3版, p. 26 (日刊工業新聞社, 2005).
4. 日本化學會編, *接着・粘着の化學と應用*, p. 102 (大日本圖書, 1998).
5. 三刀基郷, *接着破壊における粘彈性效果*, *工業材料*, **33**, 10 (1985).
6. 三邦夫, 中村儀朗, *日本接着學會誌*, **19**, 382 (1983).
7. 地畑健吉, 加納義久, 北崎寧昭, 杉崎俊夫, *粘着劑の設計と粘着製品の信頼性お重視した粘着技術の3A*, p. 220 (リアライズ理工センター), (2006).
8. 福沢敬司, *日本接着學會誌*, **35**, 468 (1999).
9. 河邊雅義, *コンポジット*, **33**, 46 (2009).
10. H.-J. Kim and H. Mizumachi, *ADHESION SCIENCE AND TECHNOLOGY* (1994).
11. R. J. Good and L. K. Shu, *J. Adhesion*, **59**, 1 (1996).
12. H.-J. Kim and H. Mizumachi, *J. Adhesion*, **49**, 113 (1995).
13. 河邊雅義, *日本接着學會誌*, **37**, 250 (2001).
14. P. Weiss, *J. Polymer Sci., Part C*, **12**, 169 (1969).
15. C. J. van Oss, R. J. Good, and M. K. Chaudhury, *J. Colloid and Interface Sci.*, **111**, 378 (1986).
16. L. P. Buchwalter, *J. Adhesion Sci. Tech.*, **1**, 341 (1987).
17. R. J. Good, *J. Adhesion Sci. Tech.*, **6**, 1269 (1992).
18. 秋山三郎, 浦濱圭彬, 加納義久, *日本接着學會誌*, **28**, 451 (1992).
19. K. Fukuzawa, *ADHESION SCIENCE AND TECHNOLOGY* (1994).
20. T. Uekita, *ADHESION SCIENCE AND TECHNOLOGY* (1994).
21. S. M. Taghizadeh, D. Ghasemi, *J. Appl. Sci.*, **120**, 411 (2011).