

SIS계 점착제의 상용성과 점착물성

윤 종·심 미 자*·김 상 욱

서울시립대학교 공과대학 화학공학과

*서울시립대학교 문리과대학 생명과학과

(1994년 6월 8일 접수, 1994년 7월 9일 채택)

Compatibility and Properties of SIS Pressure Sensitive Adhesives

J. Yoon, M. J. Shim*, and S. W. Kim

Dept. of Chem. of Chem. Eng., Seoul City Univ., Seoul 130-743, Korea

*Dept., of Life Science, Seoul City Univ., Seoul 130-743, Korea

(Received, June 8, 1994, Accepted, July 9, 1994)

요 약 : 무용제 타입의 hot melt계 중 styrene-isoprene-styrene(SIS) 블록공중합체에 대한 tackifier resin의 상용성과 점탄성, 그에 영향을 미치는 점착물성에 대해 조사하였다. SIS블록공중합체의 이소프렌상에서는 C⁵ petroleum resin이 상용성이 우수하며, coumarone-indene resin은 전혀 상용성을 보이지 않았다. 그에 따른 점착력, 초기점착력, 견지력 등의 점착물성은 C⁵ petroleum resin>rosin ester resin>coumarone-indene resin순으로 나타났으며, 고무상에서 상용성이 우수한 tackifier resin이 효과적임을 알았다. 한편, 이때의 저장탄성률(G')에서, plateau modulus값이 $1 \times 10^6 - 3 \times 10^6$ dyn/cm²일 때 점착력이 가장 우수하였다.

Abstract: Compatibility and viscoelasticity in non-solvent type pressure sensitive adhesive of styrene-isoprene-styrene(SIS) block copolymer with tackifier resin were investigated. In the isoprene phase of SIS block copolymer, it was found that its compatibility with C⁵ petroleum resin was good, but that with Coumarone-indene resin was not so good. The magnitudes of peel strength, tack, and holding power were as follows : C⁵ petroleum resin>rosin ester resin>coumarone-indene resin. The tackifier resin with good compatibility in rubber phase was also effective. However, with plateau modulus value of $1 \times 10^6 - 3 \times 10^6$ dyn/cm², the effect of pressure sensitive adhesives was excellent.

1. 서 론

산업이 발달하면서, 전기·전자산업, 자동차산업, 포장 및 건축분야에 걸쳐 고기능의 점착테이프를 필요로 하게 되었고[1-2], 그 시장도 점차 커지고 있다. 1845년 Shocut와 Day가 Indian rubber에 수지를 첨가하여 점착제를 만들어 특허를 냈으며, 1882년 독일의 Beiersdorf가 trans-1, 4-polyisoprene으로 되어 있는 천연고무의 일종인 Gutta-percha로 plas-

ter를 만들었다[3]. 1899년에는 천연고무에 산화아연을 넣은 점착제가 출현한 이래 발전을 거듭하여 1920년대 절연테이프가 생산되어 산업분야에 널리 쓰이게 되었다. 2차세계대전 동안에는 천연고무의 부족으로 합성고무가 점착제의 원료로 사용되기 시작하였다. 최근에는 아크릴계 중합체를 이용한 점착제, 블록공중합체를 이용한 Hot Melt계 점착제의 테이프 시장 규모가 확대되고 있다.

점착제의 종류로는 고무계, 실리콘계, Hot Melt계,

아크릴계 등이 있다[4]. 고무계는 가장 오랫동안 사용되어 왔으며, 점착력은 우수한 편이나 열 또는 자외선 등에 약하여 노화가 쉽게 되는 단점이 있고, 실리콘계는 내한성, 내후성이 우수한 편이나 값이 고가인 단점이 있다[5]. 아크릴계는 수용성 에멀전형과 용매형이 주로 사용되고 있다[6]. Hot Melt계는 무용제형으로 최근 환경문제, 공해문제가 심각하게 대두하면서 각광을 받기 시작하고 있으며 수용성 타입과 더불어 성장의 가능성이 높은 것으로 보인다[7]. 이러한 Hot Melt계 중 열가소성 엘라스토머인 SIS (styrene-isoprene-styrene), SBS (styrene-butadiene-styrene), SEBS (styrene-ethylene-butylene-styrene)블록 공중합체를 사용하는 경우, 위생용, 라벨용, 포장용, 의료용 등으로 사용할 수 있으며, 향후 내열성을 보완할 경우, 많은 분야에 응용될 전망이다.

우수한 점착제를 제조하기 위해서는 peel strength, tack, holding power의 균형을 유지하면서, 용도에 맞는 물성치를 얻는 것이 중요하다. 이러한 물성에 영향을 주는 인자는 고무의 특성과 첨가비율, tackifier resin의 종류와 비율, 첨가제의 특성효과 및 공정조건 등 여러 가지가 있으며, 이들은 물리화학적인 계면효과, 점탄성효과, 상용성효과, 분자량효과 등이 복합적으로 작용하므로 목적에 맞는 최적조건을 도출할 필요성이 제기된다.

본 연구에서는 열가소성 엘라스토머 형태의 하나인 SIS, SBS블록공중합체와 tackifier resin (C^5 petroleum resin, Rosin ester resin, Coumarone-indene resin)과의 블렌딩에 대한 상용성을 고찰하고, 저장탄성률(G')에 대한 plateau modulus값을 통하여 점착제의 유변학적 거동을 점착물성과 함께 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

본 실험에 사용한 열가소성 엘라스토머는 미국 Shell Chemical사의 SIS 블록 공중합체로서 스티렌 함량이 14%이고, 중량 평균분자량이 1.4×10^5 이며, SBS는 스티렌 함량이 28%인 합성고무를 사용하였다. Tackifier resin은 Nippon Zeon사의 C^5 petroleum resin으로서, 수평균분자량이 1,760, 연화점이 96°C이고, 코오롱 유화사의 coumarone-indene resin은 수평균분자량이 600, 연화점이 95°C이며, 현대 페인트사의 rosin ester resin은 연화점이 44°C이다. 한

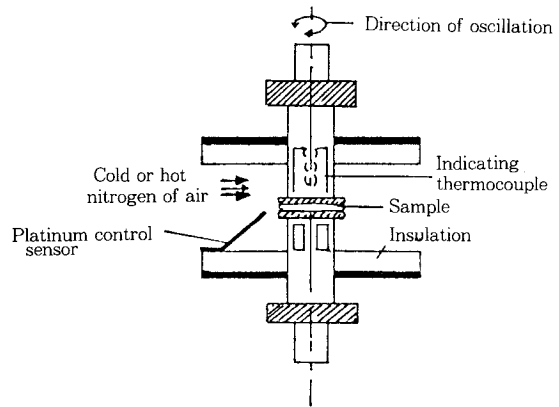


Fig. 1. Parallel plate test picture.

편, 가소제는 미국 Shell Chemical사의 오일로서 평균 분자량은 410, 비중은 0.9(15.6°C)이며, 노화방지제는 스위스 Cyba-Geigy사의 Irganox 1076을 사용하였다.

2.2. 실험 기기

점탄성의 특성을 얻기 위하여 Rheometrics사의 RDS-II Rheometer를 사용하였으며, 이때의 온도범위는 $-100^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ 로 승온속도 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 주파수는 1Hz로 설정하였다(Fig. 1). GPC에 의한 분자량 분포도는 Shimadzu CR-6A를 사용하여 용매는 THF, 시료농도는 1.5%, flow rate는 0.9ml/min, column은 $806 \times \text{HSG}40 \times \text{HSG}20$ 을 연결 측정하였다.

2.3. 물성 측정

2.3.1. 시료의 제조

점착물성시료의 제조를 위하여, SIS블록 공중합체 100phr와 C^5 petroleum resin, rosin ester resin, coumarone-indene resin 각각 100phr, 오일 30phr, irganox 1076 0.5phr를 혼합한 후 170°C 에서 용융시켜 혼합하였다. 제조된 점착제를 톨루엔으로 고형분 25%로 희석시킨 후 코팅기를 이용하여 폴리프로필렌 필름(두께 = $25 \mu\text{m}$)상에 일정하게 도포한 후 건조시켰다. 건조조건은 120°C 의 열풍순환식 오븐 내에서 2분간 건조시키고, 상온에서 24시간 방치한 후 물성측정을 하였다. 시료두께는 Teclook사의 dial gauge로 측정하였다.

2.3.2. 점착력(Peel Strength)

점착력 측정은 한국공업규격 KS-A-1107(점착테

이프 및 접착시트의 시험방법)의 8항에 따라 시험하였다. SUS 27 스테인레스 강판에 너비 25mm, 길이 250mm의 시료를 붙인 후, 2Kg 하중의 압착롤러를 300mm/min의 속도로 1회 왕복시켜 압착하였다. 압착 후 30분 경과 후 시험편을 인장강도기의 왼쪽 클립에, SUS 27 시험판을 아랫쪽 클립에 고정시키고 300mm/min의 인장속도로 당겨 벗길 때의 하중을 측정하였다. 인장시험기는 Toyo seiki strograph M-50을 사용하였다.

2.3.3. Tack

KS-A-1107의 12항에 의거하여 30°각도를 유지하는 보울시험장치에서 KS-D-3525에 규정된 보울을 굴렸을 때 10cm안에서 멈추는 가장 큰 보울의 번호를 기록하였다.

2.3.4. 유지력(Holding Power)

한국공업규격 KS-A-1107의 8항에 의거하여 SUS 27스테인레스 강판의 한끝에 시험 접착면이 25×25mm의 면적이 접히도록 붙이고 시험편 위를 2Kg 하중의 압력롤러로 300mm/min의 속도로 1회 왕복시켜 압착하였다. 20분 경과 후, 1Kg 하중의 추를 매달고 1시간 후 밀린 거리를 0.05mm눈금의 버어니어 캘리퍼스로 0.1mm단위 기준으로 밀린 거리를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. SIS/Tackifier Resin 블렌딩에서의 상용성

SIS 블럭공중합체는 하드세그먼트로서 폴리스티렌상과 소프트세그먼트로서 폴리이소프렌이 공중합되어 있다.

Fig. 2에서와 같이 SIS 블럭공중합체 단독일 때, tanδ로 확인한 폴리이소프렌의 유리전이온도(Tg)가 -52.523℃임을 알 수 있고, 120℃ 부근에서 스티렌상에 의한 전이도 관측된다. 또한, 저장탄성률(G')는 온도가 증가됨에 따라 감소한다. Plateau modulus값은 1×10⁷ dyn/cm²으로 엘라스토머 성질만을 부여할 뿐 접착 성질은 없음을 알 수 있다.

이러한 SIS블럭공중합체에 대하여 C⁵ petroleum resin을 1:1로 블렌딩한 결과를 Fig. 3에 나타내었는데, 블럭공중합체 중 이소프렌의 유리전이온도가 -52.523℃에서 2.5234℃로 상승한 반면에 스티렌상

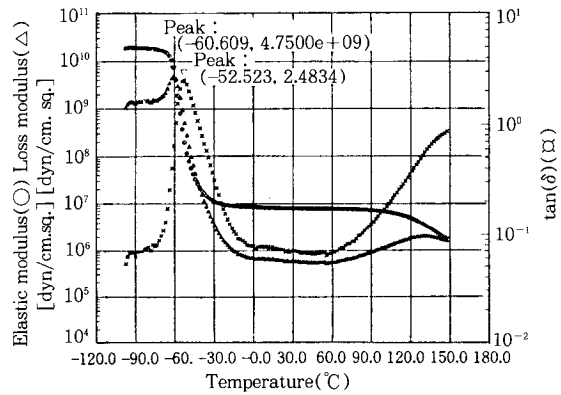


Fig. 2. Elastic modulus, loss modulus and tan of SIS only.

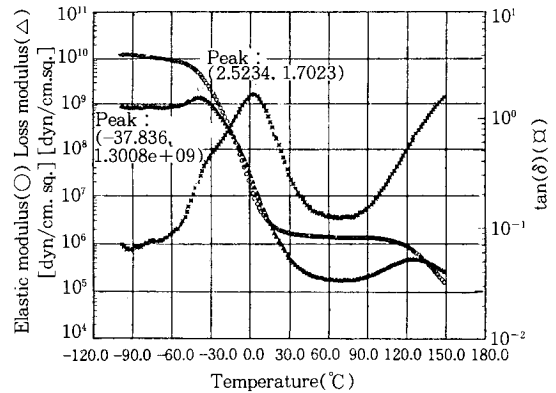


Fig. 3. Elastic modulus, loss modulus and tan of SIS and C⁵ petroleum resin blending system.

에 의한 Tg는 120℃ 부근에서 거의 변화가 없는 결과를 고려하면, C⁵ petroleum resin이 이소프렌상과 상용성이 좋은 것을 시사한다. 한편 coumarone-indene resin에 대한 이소프렌상의 상용성은 유리전이온도가 -52℃에서 -48로 거의 변화가 없고, 고온영역에서는 89.7℃로서 스티렌상과 상용성이 없음을 보여주고 있다. 이는 이소프렌상의 소프트 세그먼트가 전혀 영향력을 미치지 못함을 알 수 있고, 하드 세그먼트의 스티렌상과는 Tg가 2개로 분리되는 현상을 볼 수 있다(Fig. 4). Fig. 5에서는 이소프렌상에서의 Tg가 11.711℃ 부근으로, 이소프렌상과 스티렌상에 모두 상용성이 있음을 알 수 있다.

Tackifier resin의 선택에 있어서, 그 성능을 충분히 파악하기 위해서는 우선적으로 상용성이 고찰되어

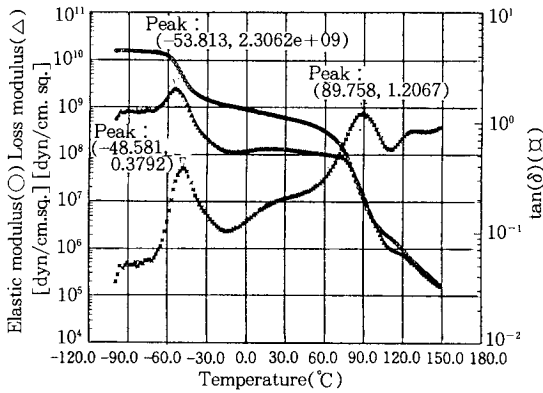


Fig. 4. Elastic modulus, loss modulus and tan of SIS and coumarone-indene resin blending system.

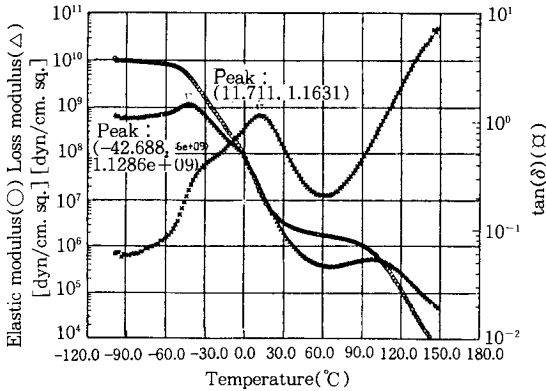


Fig. 5. Elastic modulus, loss modulus and tan of SIS and rosin ester resin blending system.

야하고, 상용성으로는 용해도 파라미터가 양호하게 이용될 수 있으며, 그 인자는 극성인자와 분자량에 의해 영향을 받는다.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta H = V_m \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2$$

$$\Delta S = -K(N_1 \ln \phi_1 + N_2 \ln \phi_2)$$

여기서 ϕ_n 은 체적분율

δ_n 은 용해도 파라미터

N_n 은 분자수

ΔH 는 엔탈피 변화

ΔS 는 엔트로피 변화

즉, Gibbs free energy 변화 (ΔG)가 작으면 상용성

Table 1. Mw of SIS & Tackifier Resin

Sample	SIS	SIS/C ⁵ -petroleum resin	SIS/Rosin ester resin	SIS/Coumarone-indene resin
Mw	139,617	102,013	100,358	70,735
I. Visco	0.6725	0.4699	0.4645	0.3288

Table 2. Properties of Pressure Sensitive Adhesives

Property	Peel Strength (g/25mm)	Tack (Ball No.)	Holding Power (mm/hr)
SIS / C ⁵ petroleum resin	1300-1400	22	0.2
SIS/Rosin ester resin	1100-1200	8	0.4
SIS/Coumarone-indene resin	-	-	-

은 자발적으로 진행되므로 ΔH 를 적게 하기 위해서는 분자구조적으로 서로의 폴리머가 비슷한 용해도 파라미터를 갖는 것이 상용성 효과에 유리하며, ΔS 는 물리적 현상 중 분자량에 관한 것으로 일정체적당 분자수가 증가하고 분자량이 작은 것이 유리하다. Fig. 6은 각 블렌딩물의 분자량 분포를 나타내고 있으며, 특히 저분자량의 tackifier resin을 비교해 볼 때 rosin ester resin이 가장 예리한 분포를 나타내는데 이는 점착력 향상에도 영향을 미치리라 생각한다. 한편 전체 계의 분자량을 보면 tackifier resin의 첨가로 인하여 분자량이 떨어지고 있음을 볼 수 있으나 coumarone-indene resin과 같이 낮은 분자량은 상용성에 불합리하며 분자량 및 점도에는 전혀 영향력이 없음을 볼 수 있다(Table 1).

3. 2. 점착물성

일반적으로 점착물성의 성능시험은 점착체의 대표적인 점착력, 초기점착력, 유지력을 측정하게 되는데 본 실험도 점착제로서의 효과를 고찰하기 위하여 측정된 물성값을 Table 2에 나타내었다. 이때의 기본 조성은, SIS블럭공중합체 100phr, tackifier resin 100phr, 오일 30phr, Irganox 1076 0.5phr로 설정하였다. 따라서 tackifier resin종류에 따른 점착물성 결과는 이소프렌상에 상용성이 우수한 C⁵ petroleum resin이 가장 높고 점착력은 1350g/25mm을 나타내었으며, 이소프렌과의 상용성이 없는 coumarone-indene resin은 점착력이 거의 없음을 알 수 있었다. 또

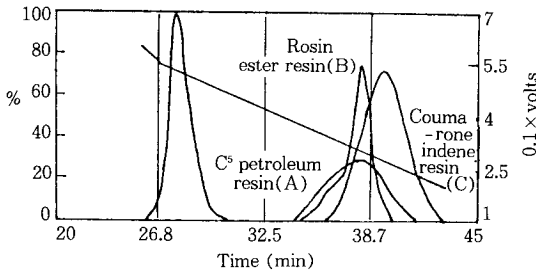


Fig. 6. MW distribution of SIS and C⁵ petroleum resin(A), Rosin ester resin(B), Coumarone-indene resin(C).

한, 이때의 저장탄성률에 의한 각각의 plateau modulus가 $1 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ (C⁵ petroleum resin), $3 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ (rosin ester resin), $1 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ (coumarone-indene resin) 값을 나타내므로, $1 \times 10^6 - 3 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ 에서 비교적 우수한 점착효과를 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

한편, SBS의 점착물성 중 점착력은 250g/25mm (C⁵ petroleum resin), 350g/25mm (Rosin ester resin), 0g/25mm (Coumarone-indene resin)로 낮게 나타나며, 초기점착력도 2 이하 (C⁵ petroleum resin), 2 이하 (Rosin ester resin), 0 (Coumarone-indene resin)으로 대단히 미약하거나, 0에 가까운 물성을 나타내는 바 이는 점탄성에 의한 효과를 나타내지 못했기 때문이라 생각된다.

3. 3. SIS(SBS)/Tackifier Resin 블렌딩에서의 점탄성

SIS 블럭공중합체 단독일 때 plateau modulus 값은 $1 \times 10^7 \text{ dyn/cm}^2$ 으로 tackifier resin이 SIS 단독보다 저하되는 효과를 나타내었다. Coumarone-indene resin에 대해서는 plateau modulus 값이 $1 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ 으로 크게 상승, 점착부여의 한계를 나타내었고 rosin ester resin은 $3 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ 으로 약간 떨어진 값을 나타내었으며, 그 크기는 $1 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2 < 3 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2 < 1 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ 순으로 나타나며, 점착현상에도 영향을 미치는 요소라 생각된다 (Fig. 7). 그러나, Fig. 8에서와 같이 SBS 블럭공중합체의 경우 plateau modulus는 $1 \times 10^7 \text{ dyn/cm}^2$, $5 \times 10^7 \text{ dyn/cm}^2$, $1 \times 10^9 \text{ dyn/cm}^2$ 으로서 modulus 값이 상승함을 볼수 있는데 이는 부타디엔 자체의 구조가 이소프렌에 비하여 입체구조적 분자배열이 좁아지기 때문이라 생각된다.

또한 오일함량에 따른 영향은 Fig. 9에서와 같이

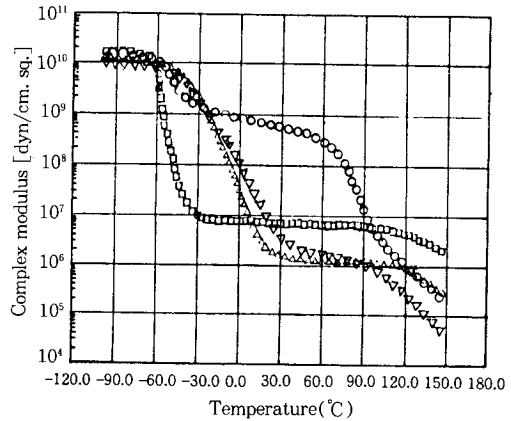


Fig. 7. Complex modulus of SIS(□) and C⁵ petroleum resin(Δ), rosin ester resin(▽), coumarone-indene resin(○).

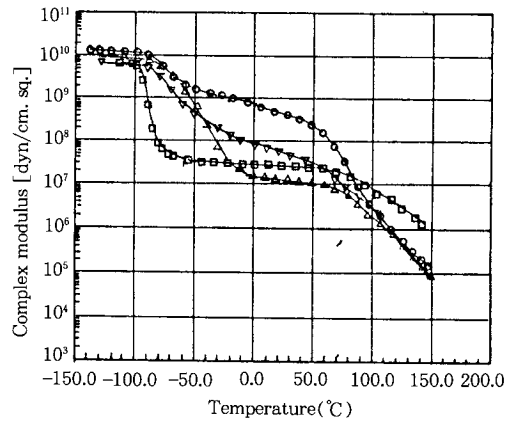


Fig. 8. Complex modulus of SBS(□) and C⁵ petroleum resin(Δ), rosin ester resin(▽), coumarone-indene resin(○).

오일이 20, 40, 60 %로 증가함에 따라 plateau modulus가 $4 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$, $2 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$, $6 \times 10^5 \text{ dyn/cm}^2$ 로 감소하며, 이때의 온도도 100°C, 80°C, 70°C로 낮아져서 사용할 수 있는 온도영역도 좁아짐을 볼 수 있다.

4. 결 론

Hot Melt계 점착제 중 SIS 블럭공중합체에 대한 tackifier resin의 상용성, 점탄성, 그에 영향을 미치

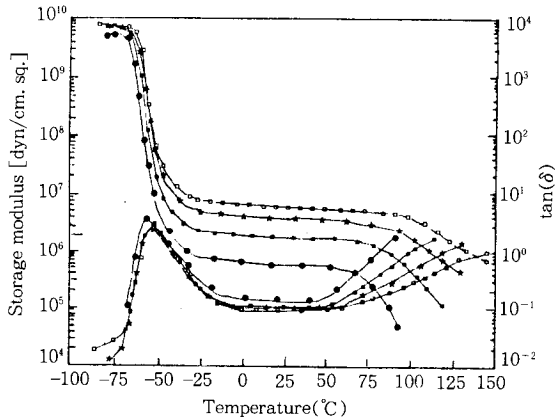


Fig. 9. Storage modulus and tan (SIS/Process oil).
 (□)100/0, (☆)80/20, (■)60/40, (●)40/60

는 점착물성과의 상호관계를 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. SIS 블록공중합체에서의 이소프렌상에서는 C⁵ petroleum resin이 상용성이 좋고, 스티렌상에서는 coumarone-indene resin이 우수하며, rosin ester resin은 양쪽상에 상용성이 우수함을 알았다.

2. 점착력, 초기점착력, 유지력 등 점착물성은 C⁵ petroleum resin > rosin ester resin > coumarone-indene resin 순으로 우수하며, 고무상에 상용성이 우수한 tackifier resin이 점착물성에 효과적임을 알 수 있다.

3. 오일의 함량이 증가할수록 plateau modulus가 감소하는 경향을 나타낸다.

4. Storage modulus(G')에서, plateau modulus값이 $1-3 \times 10^6 \text{ dyn/cm}^2$ 일 때 점착효과가 충분히 발휘됨을 알 수 있다.

참고문헌

1. K. J. Fukuzawa, *J. Jap. Adhesive Soc.*, **18**, 14 (1982).
2. N. Brenda, *Adhesives Age*, **30**, 28(1987).
3. W. H. Shocut, U. S. Patent, 3965 (1845).

4. W. W. Mooncai, *Adhesives Age*, **31**, 33(1988).
5. L. A. Sobieski and T. J. Tangney, *Adhesives Age*, **13**, 23(1988).
6. G. W. Timothy, *Adhesives Age*, **30**, 9(1987).
7. E. B. William, *Adhesives Age*, **28**, Jan, 28 (1985).
8. M. Gainsly and J. Dow, *Adhesion, Adhesives Fundamentals and Practice*, **127**, (1954).
9. F. H. Wetzel, *ASTM Bulletin*, **64**, Apr. (1957).
10. F. H. Wetzel, *Adhesives Age*, **7**, 28(1964).
11. D. Satas, *Adhesives Age*, **15**, 19(1972).
12. Exxon Chemical, European Industrial Adhesives Conference (1992).
13. W. W. Mooncai, *Adhesives Age*, **31**, 33(1988).
14. E. B. William, *Adhesives Age*, **28**, 28(1985).
15. 及川文夫, *接着*, **31**, 20(1987).
16. Donatas Satas, *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York (1989).
17. Skeist, *Handbook of Adhesives*, 2nd ed., Van Nostrand Reinhold Company, **304**(1977).
18. 遠山三夫, *減壓接着劑*, 高分子刊行會 (1989).
19. Christopher W. Macosko, *Adhesives Age*, **20** (1977).
20. B. W. Foster and A. E. Barrett, *Hot Melt Symposium* **105**(1991).
21. J. Komornicki, *Hot Melt Symposium*, **185** (1991).
22. Timothy G. Wook, *Adhesives Age*, **30**, 19(1987).
23. O. Satas, *Adhesives Age*, **31**, 28(1988).
24. Frank C. Jagisch, *Adhesives Age*, **34**, 17(1991).
25. 平山太山, *接着*, **35**, 198(1991)
26. Benjamin M. Walker, *Handbook of Thermoplastic Elastomer*, Van Nostrand Reinhold Company, **72**(1982).
27. Henry R. Dunning, *Pressure Sensitive Adhesive*, 2nd ed., Noyes Data Corporation, **101** (1978).