

## 接着剤の構造物性と接着特性

水町 浩, 東京大學 教授

### Structure/Property of Adhesives and Adhesion Performance

Hiroshi Mizumachi  
The University of Tokyo, Japan

#### Abstract

Most of the materials used in various industrial fields and also in our daily life are multi-component materials or composite materials, and it is well known that there are many cases where adhesion between the constituents within the bonded systems plays an important role. There are various types of performance evaluation tests for the bonded materials, among which tests for evaluating the bond performance under various conditions may be regarded as the most interesting ones for those engaged in work related to adhesion. I have studied on the mechanism of adhesion from the rheological standpoint with my colleagues, including some students from Korea, and I am very happy to be able to have a talk on some of our research works.

In Japan, the so-called "adhesives" are usually classified into two categories; adhesives and pressure sensitive adhesives (PSA). Adhesives are the materials which solidify after bonding and are often used as the structural adhesives because the adhesive strength is comparatively strong. On the other hand, the pressure sensitive adhesives never solidify and are used as PSA tapes, labels or decals.

About the adhesives, we have examined the dependence of adhesive strength (shear, tensile, peel) upon both temperature and rate of deformation, and found out some empirical rules which are applicable to most of the adhesive systems. We have also developed a simplified theory of adhesion, which is described in terms of mechanical equivalent model and a few failure criteria. Although some of the common rules can be accounted for according to this theory, it must be pointed out that a fracture mechanical approach is inevitable especially in the region where the mechanical relaxation time of the adhesive is extremely large [W. W. Lim and H. Mizumachi].

About the pressure sensitive adhesives, we have studied on the PSA performance (peel, tack, holding power) as a function of both the viscoelastic properties and surface chemical properties of the materials, and found out some rules, and again we have developed a theory which describes the mechanism. And in addition, we have studied on the miscibility between linear polymers and oligomers, because PSA is generally manufactured by blending gums and tackifier resins. Many phase diagrams have been found and some of them have been an-

alyzed on thermodynamic basis, and it became evident that the miscibility is a very important factor in PSA [H. J. Kin and H. Mizumachi].

In this presentation, I want to emphasize the fact that the adhesion performance is closely related to the structure/property of the adhesives.

## 1. 머리말

우리 주위를 둘러보았을 때, 접착제가 전혀 관여하고 있지 않은 것은 없다고 할 정도로 접착제와 접착기술은 우리들의 생활에 폭넓게 그리고 깊게 관련되어 있다. 어떤 종류의 목질재료처럼, 눈에 보이지 않는 형태로 접착제가 사용되고 있고, 그것이 대단히 강한 외력을 지지하고 있는 것을 알고 있는 경우도 있고, 또한 차량과 비행기처럼 밖에서는 직접 눈에 보이지 않는 형태로 사용되고 있는 접착제가 극히 중요한 역할을 하는 경우도 있다. 또 전기, 전자 분야에서 어떤 종류의 접착제처럼, 어떤 제품이 제조되는 과정 또는 그것이 운반되는 과정에 있어서만 그 기능을 발휘하고, 그 제품이 최종적으로 완성될 때는 그 역할을 다하고, 폐기되어지는 것도 있다. 접착제와 접착기술이 현대문명을 지탱하는 그늘에 가려진 힘의 하나임에는 틀림이 없다. 접착제에 요구되는 성능은 그 용용 분야에 따라 가지각색이기 때문에 현실에서는 수많은 종류의 접착제와 그것에 대응하는 접착기술이 다양한 산업분야에 활용되고 있다.

그러면, 물건과 물건을 접합하기 위한 제3의 물질이 접착제이지만, 일본에서는 그것을 접착제와 접착제로 크게 나누어서 議論하는 경우가 많다. 산업계에서는 혼히 공업회가 별도의 조직이 되어 있고 수많은 통계가 따로따로 정리되어 있는 것으로부터도 알 수 있는 것처럼, 양자는 마치 서로 다른 것인 것처럼 취급되고 있다. 언밀히 보면, 양자간에는 확실히 어느 정도의 차이가 존재하는 것이라고도 말할 수 있다. 우선, 좁은 의미에서의 접착제는 이것을 도포해서 접합이 끝난 단계에서 고화하지만, 접착제는 언제까지라도 고화하지 않는다. 또 접착제는 액체 또는 고체로서 소

비자에게 공급되지만, 접착제는 필름상의 지지체 위에 얇게 피막된 접착제품(접착테이프, 라벨, 데카르 등)으로서 공급된다. 통상 접착제 그 자체는 액체, 고체 상태대로 시판되는 일은 없다. 그러나, 이것들의 다른점은 본질적인 것이 아니라, 접착현상의 메카니즘을 물리적 또는 화학적 원리에 근거를 두고 해명하고 하는 접착 과학(adhesion science)의 입장에서 보면 양자가 같은 분야에 자리하고 있는 것은 틀림이 없다.

그렇지만, 접착제의 가장 중요한 실용 특성은 각종의 접착강도, 즉, 전단접착강도, 인장강도 및 박리강도이지만(접착제를 특히 구별해서 말하면), 접착제의 그것은 혼히 접착 3물성, 즉, 접착력, tack, 및保持力이다. 접착제와 피착재의 구조물성을 적절히 조절하므로써 필요한 특성을 발현시키는 연구가 많은 접착기술자에 의해서 행하여져 왔다. 이것들의 실용 특성은 어느 것이라도 접착제와 피착재의 접촉 과정과 접착제의 변형과 파괴의 과정을 포함하고 있기 때문에, 이것들을 완전히 이론적으로 기술하는 것은 반드시 쉽지는 않다. 그러나, 접착제의 구조물성과 측정 조건을 계통적으로 변화시키면서 제반의 실용적 특성을 측정해나가면, 어떤 종류의 經驗測을 알아 수가 있다. 그것들의 일부에 대하여서는 역학적, 레올로지적, 또는 계면화학적으로 해명할 수 있을지도 모르지만<sup>1,2)</sup>, 무엇보다도 우선, 이런 경험측을 하나씩 명백하게 해나가는 것이 접착의 기초라고 말할 수 있다. 여기서는 접착 특성과 접착특성의 기본적인 특징을 정리하고, 이것들의 특성이 접착제와 접착제의 구조와 물성에 크게 의존하고 있다는 것을 강조하고 싶다.

## 2. 접착강도의 일반적 특징

전단시험에서는 접착계에 대하여 접착면에 평행방향으로 외력을 가하여, 접착계가 파괴되는 순간의 힘을 접착 면적으로 나눈 값을 전단접착강도라고 한다. 인장시험에서는 접착면에 수직으로 힘을 가하여 파괴시의 힘을 접착면적으로 나눈 값을 인장강도라고 한다. 또한 박리시험에서는 피착재의 적어도 한쪽부분을 크게 완곡시켜, 그것을 정상적으로 박리할 때의 힘을 피착재의 폭으로 나눈 값을 박리강도라고 한다. 임의로 접착제와 피착재의 조합이 같을지라도 접착시험의 방법이 다르면 얻어지는 접착강도의 경향은 조금씩 다르다. 이하에서 이것들의 접착강도의 특징에 대하여 서술한다.

우선, 각 접착강도의 온도 의존성의 전형적인 예를 Fig. 1과 2에 나타내었다. 고온영역에서는 접착제가 유연하고, 웅집파괴(cohesive fracture)가 발생하지만, 온도가 저하함에 따

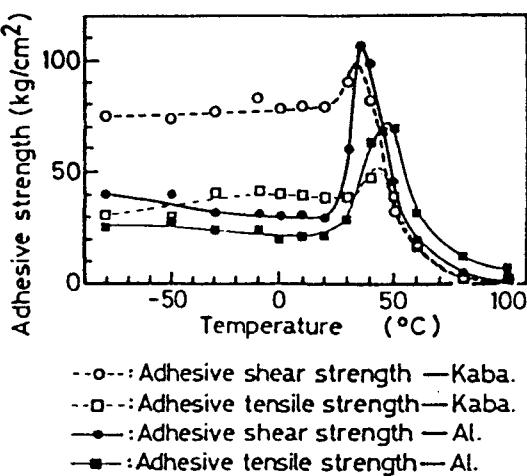


Fig. 1. Temperature dependence of adhesive shear strength and adhesive tensile strength of Polyvinyl Acetate, where wood(Kaba) and A1 are used as adherends. Crosshead speed is 10 mm/min.

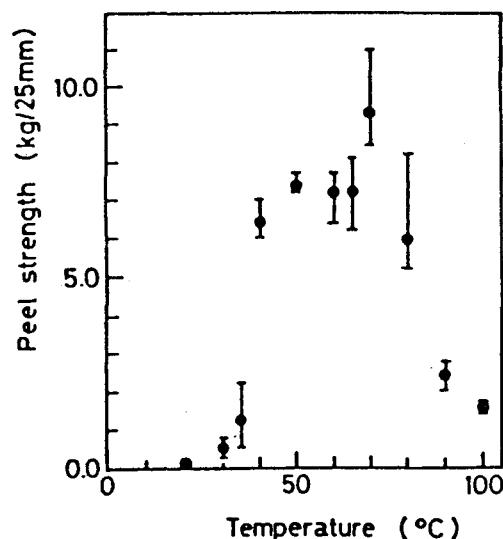


Fig. 2. Temperature dependence of peel strength of Polyvinyl Acetate, where A1 is used as an adherend. Cross-head speed is 10 mm/min.

라서 접착제의 웅집력이 증가하기 때문에 접착강도가 증가하고, 파괴형태는 복잡하여 진다. 온도가 더욱더 저하하여 접착제가 완전히 glassy상태로 되면 육안으로는 계면파괴적인 형태가 보이게 되고 대부분의 경우, 접착강도가 저하되게 된다. 이런 저온 영역에서는 동일한 접착제를 사용한 경우, 금속과 같이 평활한 피착재에 대해서는 접착강도가 낮은 값을 가지고, 목재처럼 다공질의 피착재에 대해서는 그 값이 상대적으로 높은 값을 가지는 것이 보통이다. 이 차이는, 그것이 전단 접착강도에 있어서 현저하게 나타나는 것으로부터, anchor효과의 존재를 시사하고 있는 것으로 생각되어 진다. 어쨌든, 접착강도를 넓은 온도 범위에 걸쳐서 측정해 보면, 접착제의 Tg부근의 온도에서 극대가 나타난다. Cross head speed(CHS)를 빨리하면 Fig. 1과 2와 같은 곡선이 고온쪽으로 이동한다. 그리고 접착강도의 극대는 접착제의 Tg부근에서 나타나기 때문에 접착제의 Tg가 높아지면 그 곡선이 고온쪽으로 이동하는 것은 당연하다. 단지, 동일한 접착제에 대해서 3종류의 접착 시험을 시행하면, 박리강도는 전단강도 및 인장강도보

다도 약간 고온쪽에서 극대가 된다. 접착제의 탄성률( $E'$ )로 말하면, 전단강도 및 인장 강도는  $E' = 10^9 - 10^{10}$  dyne/cm<sup>2</sup>의 범위에서 극대가 되지만, 이것에 대해서 박리 강도는  $E' = 10^6$  dyne/cm<sup>2</sup>부근에서 극대가 된다. 한가지의 접착제에 대해서 말하면, 전단접착강도와 인장 접착강도가 크게 되는 조건에서는 박리강도가 낮고, 역으로 박리강도가 높을 때는 전단접착 강도와 인장접착강도가 낮아진다. 이러한 사실은 일정한 측정조건(또는 일정한 사용조건)에서 다양한 접착제를 비교하면, 전단접착강도가 큰 접착제는 박리에 약하고, 박리강도가 큰 접착제는 전단에 약하다고 하는 딜레마가 존재하는 것을 의미한다. 구조용 접착제의 분야에서는 이런 딜레마를 극복하는 것이 중대한 과제로 되어 있고, glassy상의 고분자의 matrix중의 고무상 고분자의 미세한 상이 균일하게 분산된 polymer alloy형의 접착제가 개발되어 있다.<sup>4)</sup>

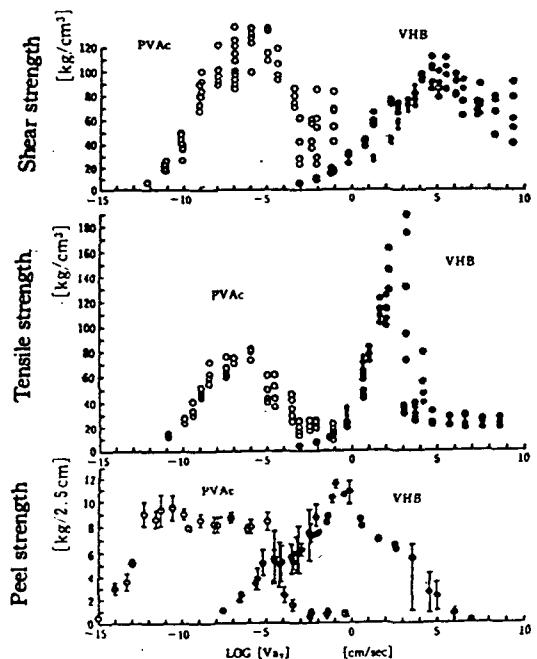


Fig. 3. Master curves of adhesive strength of Polyvinyl Acetate and VHB(double-faced acrylic PSA tape) plotted against crosshead speed

그러면, 접착강도를 온도 및 변형 속도의 함수로서 측정해 얻어진 데이터에 속도-온도 환산법칙을 적용하여, master curve를 구하는 시험이 자주 행하여진다. Fig. 3에서는 전단접착강도, 인장접착강도 및 박리접착강도의 master curve의 예가 나타나 있다<sup>5)</sup>. 이것들의 특징은 다음과 같다. 접착강도는 각각 어떤 온도에서 극대가 된다. 이 온도보다 저속도 영역에서는 접착제층의 응집파괴가 일어나고, 고속도 영역에서는 계면파괴가 보여진다. 극대가 나타나는 속도는 전단접착강도의 경우가 가장 높고, 인장접착강도에 대해서는 전단접착강도의 경우보다 조금 낮다. 박리강도는 그것보다 보다 몇 배 더 낮은 속도영역에서 극대가 된다. 또 전단접착강도의 경우가 인장접착강도의 경우보다 peak의 절대값이 크게 나타나는 것은 당연한 사실이다. 이와 같은 master curve는 온도가 높아지든지, 접착제층의 두께가 증가하면 고속도 영역쪽으로 이동한다(단지, 박리 강도에 대해서는 peak의 높이도 변화한다). 또 일정한 온도에서 다양한 접착제를 비교하여 보면 Tg가 높은 것일수록 master curve의 극대는 저속도 영역에 위치하고, 역으로 Tg가 낮은 것일수록 고속도 영역에 위치하게 된다.

이와 같은 접착 특성의 특징은 선상 고분자 그리고 가볍게 가교된 고분자로부터 만들어지는 접착제에 대해서 공통적으로 보여진다<sup>1)</sup>. Hatano, Mizumachi는 현상을 단순화 하여, HATA의 모델 이론에 근거하여 접착 강도를 계산하여, 전술한 특징을 재현하는 것을 시도해 보았다. HATA 이론은 접착제의 응력-변형 관계를 병렬 MAXWELL 요소로 표현하여, 이것에 3개의 파괴 조건을 설정하는 생각이다. 실제로 수치계산을 해보면 이것만의 조건으로는 불충분하고, 어디가의 시점(변형속도)에서의 응집 파괴에서 계면 파괴로의 불연속적인 jump가 일어나는 제4의 조건을 세우지 않으면 일반적으로 설명이 안되는 것을 알았다. 또, 특히 접착제가 딱딱한 영역(저온, 고속도)에서는 응력 집중이 현저하게 나타나기 때문에 파괴 역학을 포함한 다각적인 접근이

필요하다고 생각된다. 林<sup>9,10)</sup>은 Fig. 4와 같은 시험편을 사용하여 접착剂의 변형 에너지 해방률(Strain energy release rate,  $G_{IC}$ ,  $G_{IIc}$ ,  $G_{IIIc}$ )을 구하여, 이들의 값과 접착 강도와의 상관 관계를 조사하였다. Fig. 5에서 그 일 예를 나타내었다.

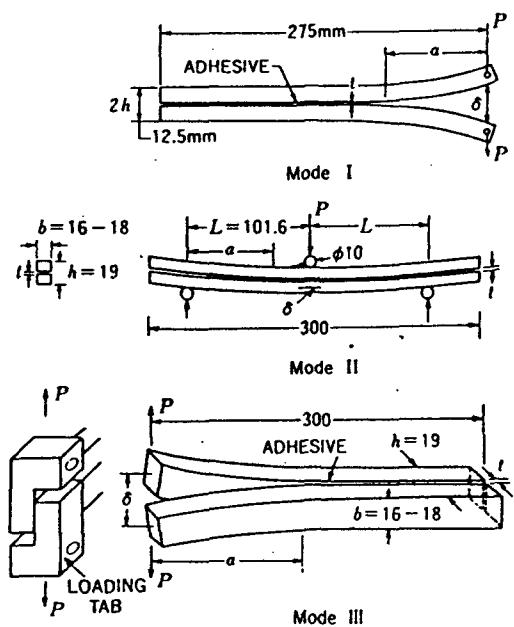


Fig. 4. Adhesive joint specimens for fracture mechanical measurements in three modes.

### 3. 접착 3 물성의 일반적 특징

#### 3.1 Tackifier를 포함하지 않은 접착제의 경우

흔히 접착 3 물성이라고 불리워지는 특성은 “접착력, Tack, 및 保持力”이다.

이중에 “접착력”은 보통 180도 박리강도 P로서 평가된다. Fig. 6은 전형적인 아크릴제 접착제의 P를 속도  $v$ (cross head speed)의 함수로서 나타내었다<sup>11)</sup>. 일반적으로 접착제의  $T_g$ 가 높아질수록 이 곡선은 저속도 영역으로 이동한다. 그리고 이런 경향을 이론적으로 설

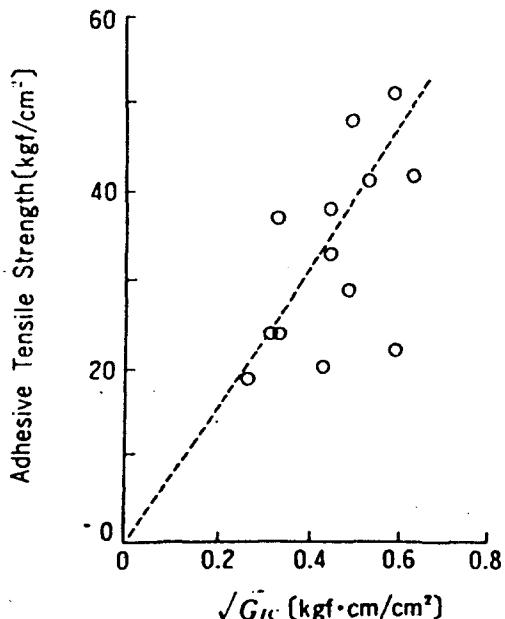


Fig. 5. Correlation between adhesive tensile strength and square-root of  $G_{IC}$  where wood are bonded with various commercially available adhesives.

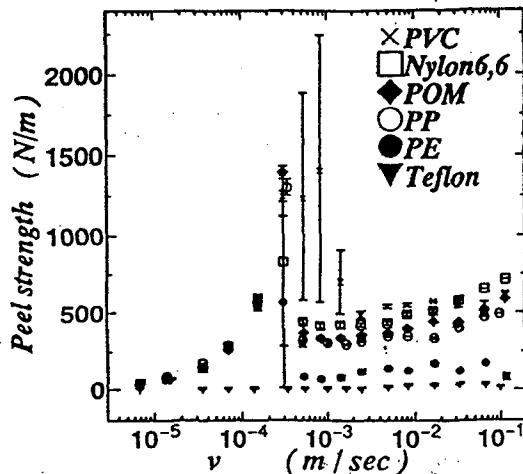


Fig. 6. Plots of peel strength (P) against velocity ( $v$ ) for various adherends, where the adhesive is a copolymer of butyl acrylate and acrylic acid (BA/AA=90/10). P is larger for an adherend of higher  $\gamma_c$  in the high velocity region.

명할 수도 있다. 아크릴계 점착제의 경우의 P는 2개의 부분으로 나누어 진다. 저속도 영역에서는 옹집 파괴가 생기기 때문에 곡선은 피착재가 변하여도 거의 달라지지 않지만, 계면파괴가 생기는 고속도 영역에서는 피착재의 임계표면장력에 의해서 곡선의 형태가 계통적으로 변화한다. 천연고무/rosin계 점착제 또는 acrylic polymer/tackifier계 점착제에 대해서도 거의 같은 거동이 보이지만, 혼합 조성에 의해서 相構造가 변화하는 경우에는 다소 복잡한 현상도 보인다(후술).

“Tack”는 가볍게 접촉하는 것만으로 순간적으로 접착하는 성질이지만, 그 정도가 자주 球轉法(Ball Tack Test)에 의해서 평가되지만, 水町은 점착제상의 강체구의 굴림운동을 역학적으로 해석해, “tack”가 점착제의 굴림 마찰계수 $f$ 와 밀접히 관계있는 것을 분명히 했다. 더욱더  $f$ 는 silinder색인법에 의해서 용이하게 측정할 수 있는 것도 나타나 있다. Fig. 7에

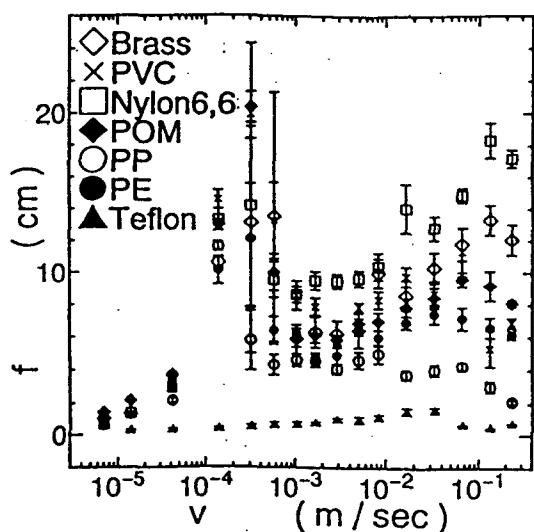


Fig. 7. Plots of rolling friction coefficient ( $f$ ) against velocity ( $v$ ) for various cylinders, where the adhesive is a copolymer of butyl acrylate and acrylic acid (BA/AA = 90/10).  $f$  is larger for an adherend of higher  $\gamma_c$  in the high velocity region.

아크릴계 점착제의  $f$ 를 인장 속도 $v$ 의 함수로서 나타내었다<sup>11)</sup>. 이런 곡선은 점착제의  $T_g$ 가 높을 수록 저속도쪽으로 이동한다. 또 이것도 이론적으로 설명할 수가 있다<sup>13, 14)</sup>. 아크릴계 점착제의  $f$  곡선도 옹집파괴가 일어나는 저속도 부분과 계면파괴가 일어나는 고속도 부분으로 나눌 수 있지만, 후자의 부분에 있어서의  $f$ 의 값이 피착재의  $\gamma_c$ 에 강하게 의존하는 것은 P의 경우도 마찬가지이다. Silinder색인법에 의한  $f$ 의 측정과 180도 박리 시험에 의한 P의 측정은, 점착제가 평면과 곡면과의 사이에서 떨어져, 끝에서부터 順次 파괴(옹집파괴 또는 계면파괴)되어 가는 점은 같다. 그 때문에 P와  $f$ 의 속도 의존성은 유사하다. 그러나, 양자간에는 확연히 다른점도 보인다. 즉, 고속도 영역에 있어서의  $f$ 는 급격히 저하하지만, 그것에 대해서 P는 동일한 속도 영역에서 상당히 높은 값을 유지하고 있다. 이 차이는  $f$ 가 접촉 과정과 파괴 과정의 양쪽을 포함하고 있는 것에 대해서, P는 접촉 과정을 완료한 후에 측정되기 때문에 실질적으로 파괴 과정밖에 포함하고 있지 않는 사실을 반영하고 있다. 이런 특징을 단순화 레율로지 이론에 의해서 설명할 수 있다<sup>13, 14)</sup>. 이 외의 tack 시험법으로서 probe tack법이 있다. Zosel은 probe tack가 점착제의  $T_g$  부근의 온도에서 극대가 되는 것, 그리고 그 극대의 절대값은 점착제의 엉킴 정도에 의해서 결정되는(엉킴 점간의 분자량 Me이 클수록 tack값이 크다) 것을 명백히 했다.

“保持力”은, 점착테이프를 피착재에 접착해, 이것에 일정한 전단 응력을 가했을 때 파괴가 일어날 때까지의 경과 시간, 즉 전단 creep 파괴시간  $t_b$ 로서 평가된다. 규격등에서는 응력과 측정 온도가 규정되어 있지만, 만약  $\sigma_0$ 를 계통적으로 변화시키면 그것에 대해서  $t_b$ 도 변화하고,  $\sigma_0$  vs.  $\log t_b$ 에 대해서 시간-온도 환산법칙(time-temperature superposition principle)을 적용해 master curve를 구할 수 있다. Fig. 8에 아크릴계 점착제에 대한 master curve의 예를 나타내었다<sup>15)</sup>. “保持力”은 점착제의 고무상 평탄부의 탄성을  $G_e (= \rho RT/Me)$ 에 강하게

의존한다고 생각된다. 그리고 “保持力”은 시험법으로부터 생각해서 점착제의 미끄럼 마찰계수 $\mu$ 와 밀접한 관계가 있다는 얘기도 있다.

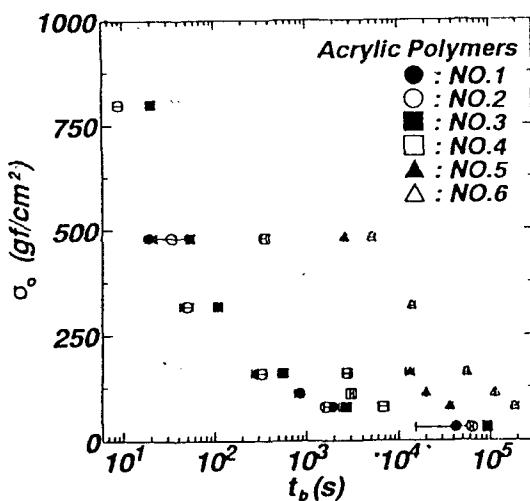


Fig. 8. Plots of constant load( $\sigma_0$ ) against time to break ( $t_b$ ) for a series of acrylic copolymers of butyl acrylate and acrylic acid. Copolymer compositions are; BA/AA=100/0(No.1), 97/3(No. 2), 95/5(No.3), 93/7(No.4), 90/10(No.5) and 85/15(No.6).

### 3.2 Tackifier를 포함한 점착제의 경우

점착제는 일반적으로  $T_g$ 가 낮은 선상 고분자와 bulk한 화학 구조를 가진 oligomer적 수지(이것을 tackifier라고 한다)를 blend해서 제조되어 진다. 아크릴계 점착제에 대해서는 monomer를 적당히 선택하면 선상 고분자 상태만으로 사용할 수 있지만, 이것에 대해서도 최근에는 tackifier가 배합된 경우도 많아졌다. blend물을 다루는 경우에는 그 구성 성분 당 사자가의 상용성(균일하게 용해되어 있는지, 상분리 되어 있는지)이 중요한 인자가 된다. 金<sup>17~21)</sup>은 아크릴계 점착제에 있어서의 상용성과 점착특성에 관한 일련의 연구를 해왔다. 그 일부를 소개한다. 우선, 일본에 있어서의 점착제 성분으로서 많이 사용되고 있는 공중

합체의 조성을 Table 1에 나타낸다. 그리고 대표적인 임산물계의 tackifier를 Table 2에 나타낸다. Table 1의 공중합체와 Table 2의 tackifier를 다양하게 조합해서, 그 상용성을 조사해, 相圖(phase diagram)의 형태를 표시한 예를 Fig. 9에 나타내었다. tackifier를 고정한 경우에, 상대의 공중합체의 조성에 따라서 상도가 계통적으로 변화하는 모습을 알 수 있다. 특히 LCST형에서 UCST형으로 변화하는 예는 다른 데에서는 발견되지 않았다. 이것들의 상도의 특징은 평균장근사(mean-field approximation)를 이용한 FLORY-HUGGINS 이론에 의해서 해석할 수 있는 것을 알았다. 상도에서부터 알 수 있는 것처럼, Tackifier를 포함한 점착제의 경우에는 실온부근에서는 상분리 되어 있는 계 및 전조성에 걸쳐서 상분리 되어 있는 계가 존재하게 된다.

이하에 점착 3물성의 특징이 상용성의 차이에 의해서 크게 달라지는 것을 몇몇의 예를 들어 나타낸다. 우선, 박리강도 P(cross head speed=30cm/min, 온도 20~110°C, 피착재 A1)에 대해서 논한다. 완전 상용계 점착제의 P는 기본적으로는 3.1과 같은 경향을 보이지만, 배합 조성에 따라서  $T_g$ 가 변화하는 분만큼 peak의 위치가 횡축을 따라 이동한다. 거기서 P를  $\Delta T (=T-T_g)$ 에 대해서 플로트하면 Fig. 10과 같이 매끄러운 master curve가 얻어진다는 것을 알 수 있다. 한편, 완전 비상용성계에 대해서는 배합 조성을 바꾸어도 matrix의  $T_g$ 는 변화하지 않기 때문에 같은 플로트를 시도해 보아도 Fig. 11과 같은 결과가 되고, master curve는 얻어지지 않는다. 이것은 P가 주로 점착제의 matrix상의 물성에 의존하고, tackifier는 일종의 filler로서의 역할을 하고 있는 것을 시사하고 있다. 다음의 probe tack에 관한 data의 예를 Fig. 13과 14에 나타내었지만, 이것에 대해서도 유사한 현상이 보인다. 즉, 완전 상용계의 probe tack의 속도 의존성은 peak를 가진 하나의 곡선으로 표현되지만, 배합 조성에 따라서 점착제의  $T_g$  또는 완화시간(relaxation time)이 변화하면 peak의 위치가 횡축을 따라 이동한다. 한편, 완전 비상

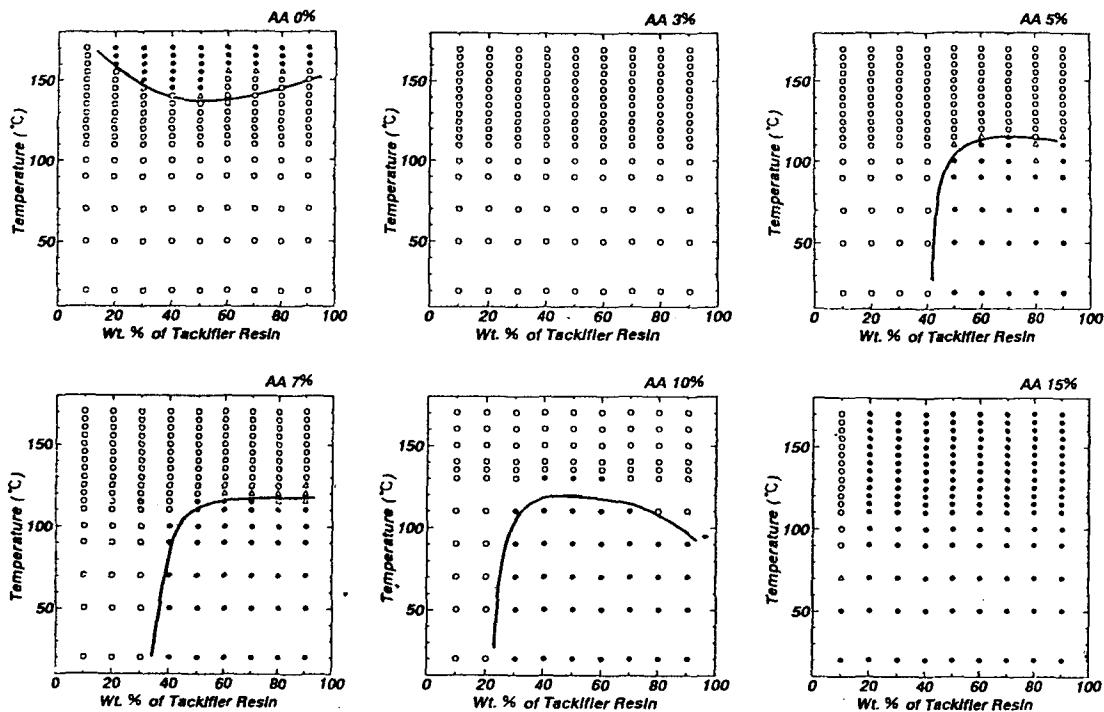


Fig. 9. Phase diagrams of a series of acrylic copolymers and a tackifier resin (Superester A-75)  
Phase diagram changes from LCST-type to UCST-type as the mole fraction of acrylic acid in the copolymer increases.

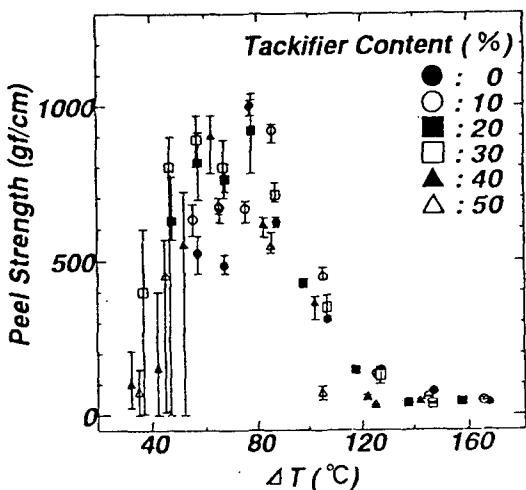


Fig. 10. Plots of peel strength against  $\Delta T (= T - T_g)$  for a miscible blends of acrylic acid copolymer (2EthylHexylAcryl/VAc/AA=56/41/3) and a tackifier resin (Polypale).

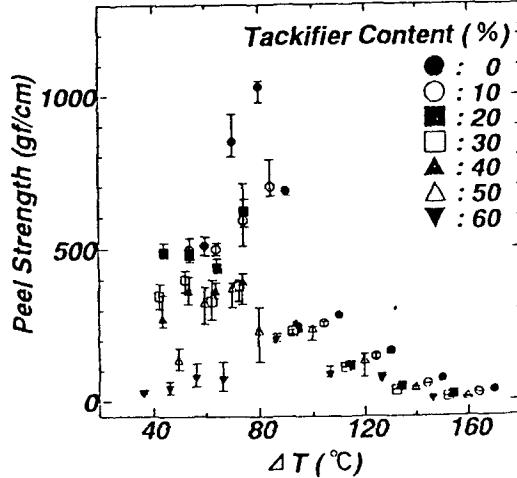


Fig. 11. Plots of peel strength against  $\Delta T (= T - T_g)$  for an immiscible blends of acrylic acid copolymer (2EthylHexylAcryl/BA/VAc/AA=39/21/37/3) and a tackifier resin (Clearon K-4090).

용계의 probe tack는 tackifier의 배합량이 증가함에 따라 peak가 횡축으로 이동하는 일은 없고, 그 절대값이 순차적으로 저하하는 경향이 인정된다.保持力에 대해서 같은 data를 Fig. 14와 15에 나타내었다. 완전 상용계의保持力은 점착제의 Tg의 변화에 따라 크게 변화하지만, 완전 비상용계의 경우에는 tackifier의

배합량을 증가시켜도 matrix상의 물성이 크게 변화하지 않기 때문에保持力의 변화는 적다. 이상의 사실로부터, 점착제에 있어서 성분간의 상용성은 점착제의 내부 구조 및 그 물성을 지배하는 인자이고, 이것에 의해서 당연히 점착 특성도 지배된다는 것을 안다.

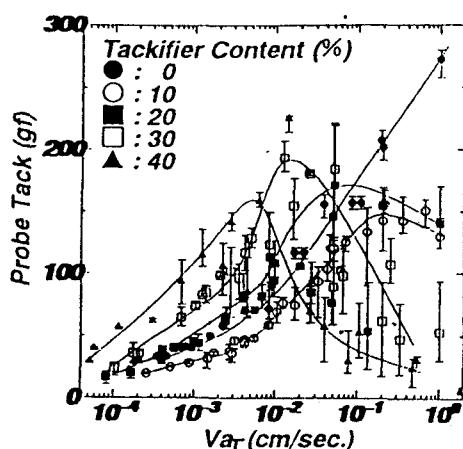


Fig. 12. Master curves of the probe tack of a miscible blend of an acrylic copolymer (2EthylhexylAcryl/BA/VAc/AA = 39/21/37/3) and a tackifier resin (Polypale). Blend ratio varies from 0 to 40%.

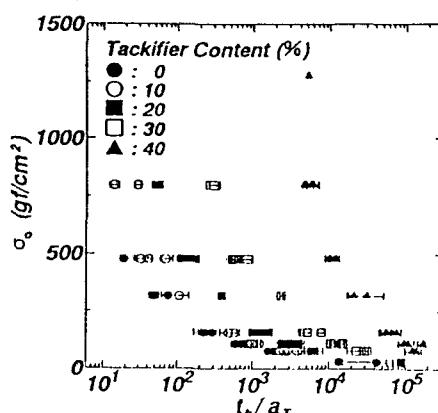


Fig. 14. Master curves of the plots of constant load ( $\sigma_0$ ) against time to break ( $t_b$ ) for a miscible blend of an acrylic copolymer (BA/AA=90/10) and a tackifier resin (Polypale).

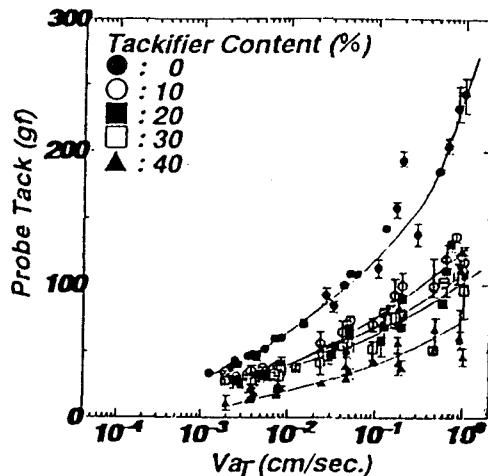


Fig. 13. Master curves of the probe tack of an immiscible blend of an acrylic copolymer (BA/AA=90/10) and a tackifier resin (Clearon K-4090). Blend ratio varies from 0 to 40%.

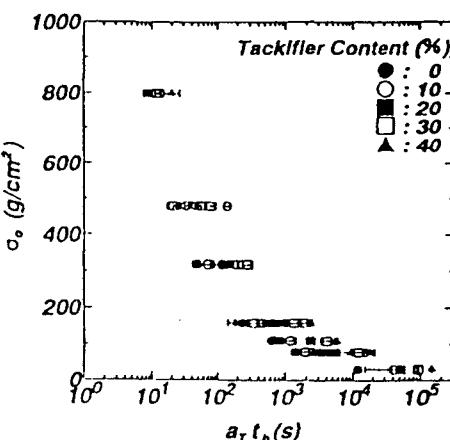


Fig. 15. Master curves of the plots of constant load ( $\sigma_0$ ) against time to break ( $t_b$ ) for an immiscible blend of an acrylic copolymer (BA/AA=90/10) and a tackifier resin (Clearon K-4090).

Table 1. Acrylic Copolymers<sup>\*1</sup>

Code	Composition(mol. %)	Mn	Mw	T <sub>g</sub> (°C) <sup>*2</sup>
NO. 1	Butyl Acrylate / Acrylic Acid (100/0)	79,300	291,600	-36
NO. 2	Butyl Acrylate / Acrylic Acid (97/3)	112,300	417,600	-42
NO. 3	Butyl Acrylate / Acrylic Acid (95/5)	187,600	362,100	-29
NO. 4	Butyl Acrylate / Acrylic Acid (93/7)	154,000	302,500	-23
NO. 5	Butyl Acrylate / Acrylic Acid (90/10)	110,800	241,900	-21
NO. 6	Butyl Acrylate / Acrylic Acid (85/15)	9,600	15,900	-17
NO. 7	2-Ethylhexyl Acrylate / Vinyl Acetate / Acrylic Acid (56/41/3)	80,500	279,100	-37
NO. 8	2-Ethylhexyl Acrylate / Butyl Acrylate / Vinyl Acetate / Acrylic Acid (39/21/37/3)	80,000	399,000	-40

<sup>\*1</sup> : Toyo Ink Manufacturing Co. Ltd.<sup>\*2</sup> : by DSC measurements

Table. 2. Tackifier Resins

Tackifier resin	Mn	Mw	S.P <sup>*1</sup>	T <sub>g</sub> (°C) <sup>*2</sup>	Modification of resins
Superester A-75 (R), (1)	900	1,100	75	51	Dehydroabietic acid esterified by glycerol, diethyleneglycol
Superester A-100 (R), (1)	1,000	1,200	100	71	Dehydroabietic acid esterified by glycerol
Superester A-115 (R), (1)	1,000	1,200	115		Dehydroabietic acid esterified by pentaerythritol
Superester A-125 (R), (1)	1,400	2,500	125	102	Dehydroabietic acid esterified by pentaerythritol (involving some fumaric acid)
Pencel CS (R), (1)	1,300	1,900	120	99	Pentaerythritol ester of polymerized rosin
Polypale (R), (2)	600	700	102	73	Partially polymerized(dimerized) rosin
Pentalyn CJ (R), (2)	1,300	2,000	135	97	Pentaerythritol ester of polymerized rosin
YS Polystar T-130 (T), (3)	1,000	1,300	131	112	Terpene phenolic copolymer(phenol 25%)
Clearon K-4090 (T), (3)	1,000	1,500	89	53	Hydrogenated terpene

<sup>\*1</sup> : Softening Point(°C)<sup>\*2</sup> : DSC measurements

(R) : Rosin, (T) : Terpene

(1) : Arakawa Chemical Industry Co. Ltd.

(2) : Hercules Co. Ltd.

(3) : Yasuhara Chemical Co. Ltd.

#### 4. 맷 음 말

점착 특성과 점착 특성은 재료의 변형과 파괴를 수반하는 시험에 의해서 평가되는 지극히 복잡한 量이고, 많은 인자를 포함하고 있다. 특성치가 규격 등의 약속에 의해서 비교적 좁은 조건하에서 측정되고, 계면 파괴와 옹집 파괴가 서로 혼합되어 있는 파괴 형태가 보이고 있기 때문에 얻어진 수치의 물리적 의미는 반드시 명확하지는 않다. 그러나, 하나하나의 실용 특성의 레올로지적 특성을 넓은 측정 조건에 걸쳐서 상세히 조사해 보면, 거기에 일반적인 경향을 발견할 수 있다. 보다 많은 전형적인 계에 대해서 계통적인 data가 축적되는 일이 점착 점착 이론의 발전을 위해서 필요하겠다. 그리고, 복수성분의 blend물이 점착제와 점착제로서 사용되어지는 경우가 많

을 거라고 생각되지만, 성분간의 상용성은 점착제의 내부 구조를 결정하는 중요한 인자이다. 상도를 고려한 approach는 최근 시작되었지만, 금후 계통적인 연구가 축적될 필요가 있다.

더욱이, 점착제와 점착제의 구조 물성을 실용특성과 관련지어 연구를 병행하고, 각종 실용 분야에 있어서의 현실에 어떤 성능(어떤 조건하에서 어느 정도의 성능)이 요구되고 있다는 것을 과학적으로 분명히 해나가는 연구도 행하여져야만 한다. 점착, 점착은 용용 분야가 다양하기 때문에 그 요구 특성도 분야에 따라서 다양하지만, 이것이 모두 정량적으로 명백해져 있다고는 생각되지 않는다. 점착의 과학기술의 발전을 위해서는 이 양쪽의 approach가 불가결하다.