

# 아크릴계 점착제의 박리강도와 점착부여제

김 현 중

## Peel Strength of the Acrylic Copolymer and Pressure Sensitive Adhesives

Hyun-Joong Kim

### ABSTRACT

The stability and performance (peel strength) of the acrylic copolymer and various modified rosin systems were investigated. The peel strength was measured over a wide range of scaling rates, and the influence of the viscoelasticity of the PSA (pressure sensitive adhesive) was considered.

In the case of miscible systems, the peak of peel strength (PSA performance) over wide peel rates was changed and modified systematically with increasing glass transition temperature of the blends. The peak of the peel strength for blended systems shifts toward the lower rate side as glass transition temperature ( $T_g$ ) of the blend increased. The influence of esterification of the rosin on performance and stability against deterioration was greatly modified by blending with rosin of glycerol ester and rosin pentaerythritol ester. The failure mode of the blend varies with the combination with acrylic copolymer and modified rosin, and cohesive failure was found at a lower peel rate while interfacial failure was found at a high peel rate. A few systems where a single  $T_g$  could be measured, despite the fact that two phases were observed microscopically, were detected.

### 1. 서론

점착제품은 점착테이프, 라벨 및 의료용 관련 의 제품 (반창고, 종이 기저귀)으로 크게 나눌 수 있으며, 이들 제품은 산업용으로써도 널리 사용되고 있다. 이들 점착제는 지지체위에 얇게 코팅되어 비교적 단순한 구조를 지니고 있지만 점착제를 중심으로 각각의 소재를 복합하여 사용되는 제품이며, 여러 종류의 기능을 발휘하는 다양한 제품이 개발되고 있다.<sup>1)</sup>

최근에는 점착제품이 전기절연체로부터, 전자공업, 표면보호, 도장, 인쇄, 포장, 사무, 의료 및 일반가정에 이르기까지 다양한 분야에서 사용되고 있다.

점착제는 일반적으로 탄성체인 gum과 수지와 의 혼합에 의해서 제조된다. 보통 gum은  $-20^{\circ}\text{C}$ 에서  $-70^{\circ}\text{C}$ 정도의 유리전이온도를 나타내는 선상 고분자이며, 수지는 분자량 1000정도의 oligomer이다.<sup>2)</sup>

고무계는 천연고무, styrene butadiene

rubber, polyisobutylene, SIS, SBS와 같은 블록공중합체로 나뉘어지며, 아크릴계 점착제는 고무계 점착제에 비하여 물성면 외에 투명성, 내후성, 내열성 등 우수한 특징을 갖고 있으며, 실리콘계 점착제는 내열성, 내한성, 전기절연성, 내약품성, 내후성, 내수성 등이 우수하다.

점착부여제는 낮은 분자량의 무정형 oligomer로 자체는 점착성을 갖고 있지 않으나 유동성, 탭을 부여하고, 점착력을 향상시키는 역할을 한다. rosin계는 소나무로부터 채취되는 gum rosin, 석유계 용제로부터 추출하여 얻어지는 wood rosin, kraft pulp 제조시 증해 폐액으로부터 얻어지는 tall rosin 등으로 분류되어 진다. 주성분은 abietic acid와 이성체이다. 이들은 공역화된 이중결합을 갖고 있어 산화하기 쉽기 때문에 안정성이 낮다. 따라서, 이를 개량하기 위하여 수소화 반응, 불균등 반응, 이량체 등 변성시켜 사용하고 있다. 테르펜 수지는 소나무로부터 얻어지는 테르펜유를 원료로 하며, 이들 주성분은  $\alpha$ -pinen,  $\beta$ -pinen 등으로 루이스 산 촉매로 중합하여 테르펜 수지를 얻는다. 이외에 지방족계, 방향족계, 공중합체 등의 석유계 수지가 있다.<sup>2)</sup>

점착제의 점착특성 (점착력, 탭, 전단크리프)은 그 구성성분인 elastomer와 점착부여제와의 상용성의 정도에 의해서 크게 영향을 받는다.<sup>3-6)</sup> 이들 점착제의 상구조에 대한 연구는 Han<sup>7)</sup>과 Kano<sup>8)</sup>에 의한 상태도의 연구와, Kim<sup>9)</sup>에 의한 아크릴계 공중합체와 점착부여제와의 혼합계의 체계적인 연구가 있다. 특히, 이들은 Flory-Huggins에 의한 이론적인 배경을 중심으로 하여 해석하고, 이들 점착제의 상태도를, 완전 상용계, 하한임계 용액온도계, 상한임계 용액온도계, 완전 비상용계 등으로 분류하였다.

로진의 안정화에 대한 반응기구 및 점착특성에 미치는 영향에 대한 체계적인 연구는 그다지 많지 않고 20-30년 전부터 약간 수행해 오고 있는 정도이다. Wetzel<sup>10)</sup>은 천연고무/로진계 점착제의

열화의 정도를 탭 측정에 의해 검토하였으며, 공역화된 이중결합을 많이 포함하는 rosin일수록 안정성이 떨어짐을 보여 주었다. Fukuzawa<sup>11)</sup>는 천연 고무계 점착제의 노화방지제를 응집과괴시험으로 측정하여, rosin을 수소화 반응, 탈수, 중합, 에스테르화 등으로 안정화를 하면 점착제의 노화 방지성이 향상됨을 보고한 바 있다. 아크릴계 점착제에 있어서 rosin화학구조의 산성기가 노화에 직접적인 영향을 주고 있음을 보고하고 있다.<sup>12)</sup>

지금까지 rosin의 안정화와 점착특성과의 관계 및 상용성을 중심으로 계통적으로 검토한 예는 거의 없었다. 특히, 본 연구에서는, 박리시험을 중심으로 하는 점착특성을 검토하였으며, 점착특성에 미치는 rosin의 기본골격의 영향 및 점착특성 (180°박리강도)에 미치는 rosin의 안정성 등에 대하여 혼합의 상용성을 중심으로 검토하고자 한다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 재료

본 연구에 사용한 아크릴계 공중합체를 Table 1에 나타내었으며, ethyl acetate/toluene의 혼합 용액 (84.6/15/4 중량비)에 용해된 것을 사용하였다. 점착부여제는 시판품으로 Table 2에 나타내었으며, 이들 점착부여제는 미변성 rosin의 글리세롤 에스테르 Estergum AAG, 불균화 rosin 글리세롤 에스테르 Superester A-100, 미변성 rosin 펜타에리쓰리톨 에스테르 Pencil A, 수소화 반응 rosin의 펜타에리쓰리톨 에스테르 Superester A-115, 비 에스테르 형태의 미변성 rosin들인 tall rosin, gum rosin와 abietic acid, 비 에스테르 형태의 수소화된 rosin인 Hypale, 비 에스테르 형태의 부분 이량체로서 Poypale을 ethyl acetate 용액과의 혼합액

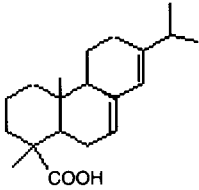
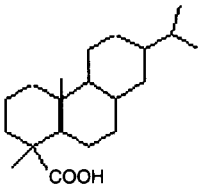
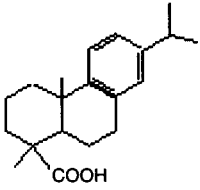

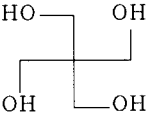
Table 1. Characteristics of acrylic copolymers\*1

Composition of copolymers (mol.%)	Mn	Mw	T <sub>g</sub> *2(°C)
Butyl Acrylate/Acrylic Acid (97/3)	112,300	417,600	-42
Butyl Acrylate/Acrylic Acid (90/10)	110,800	241,900	-21

\*1 Toyo Ink manufacturing Co. Ltd.

\*2 by DSC measurements (°C).

**Table 2. Modification of rosin by esterification with alcohol**

Rosin type	Rosin	Hydrogenated rosin	Disproportionated rosin
Alcohol type			
glycerol 	Estergum AAG	Estergum H	Superester A-100
pentaerythritol 	Pencil A	Estergum HP	Superster A-115
non-modified	Gum rosin Tall oil rosin Abietic acid	Hypale	

(50/50 중량비)상태로 제공받았다. 이 중 gum rosin, tall rosin, 및 Hypale은 ethyl acetate에 용해되지 않았기 때문에 톨루엔으로 용해하여 사용하였다. Abietic acid는 시판의 시약을 사용하였다.

### 2.2 혼합용액의 조제

아크릴계 공중합체와 점착부여제를 80/20의 중량비로 혼합하였으며, 혼합용액은 실온에서 1주일이상 유지한 후 완전히 균일하게 하여 사용하였다.

### 2.3 점착테이프의 조제

혼합용액을 연구실용 도공기를 사용하여, 두께 25 $\mu$ m의 corona에 의한 표면처리된 PET 필름 위에 도포 하였다. 점착제층의 두께는 두께 측정기를 사용하여 건조후의 두께가 20 $\mu$ m이 되도록 조정하여 얻었다. 이와 같이 하여 얻은 점착테이프는 실온에서 24시간 동안 천천히 건조시키고, 송풍식 건조기를 사용하여 80 $^{\circ}$ C에서 12시간, 120 $^{\circ}$ C에서 12시간 건조하였다. 이어서, 2kg의 고무

롤러를 사용하여 점착면을 박리지에 압착하였다. 이렇게 하여 얻은 점착 sheet는 20 $^{\circ}$ C 65% RH에서 14일간 양생후, 박리시험용 점착테이프를 얻었다.

### 2.4 유리전이온도 측정 및 상태도 제작

유리전이온도  $T_g$ 는 DSC-7, Perkin-Elmer을 이용하여 -100 $^{\circ}$ C에서 150 $^{\circ}$ C에 걸쳐서 승온속도 40 $^{\circ}$ C/min에서 측정하였다. 본 연구에서의  $T_g$ 는 열이력을 줄이기 위하여 2회 측정 후의 중간점을  $T_g$ 로 사용하였다.

혼합용액을 두께 40 $\mu$ m으로 하여 유리 붐을 이용하여 슬라이드 유리 위에 코팅하였다. 용액속의 용매를 실온에서 24시간동안 천천히 증발시킨 후 80 $^{\circ}$ C에서 24시간 유지한 후, 진공건조기를 사용하여 110 $^{\circ}$ C에서 48시간 건조하였다. 진공건조기로부터 꺼내어 20 $^{\circ}$ C에서 48시간이 지난 다음 상평형에 달한 후 투명 또는 불투명을 육안 및 현미경을 이용하여 영역의 유무를 관찰하였다. 이어서, 송풍식 건조기를 이용하여 50~170 $^{\circ}$ C까지 범위 내에서 각 온도에서 24시간 유지하여 투명 또는 불투명 (영역유무) 관찰을 행하여 상태도를 구했다.

## 2.5 180° 박리 시험

본 연구에서는 점착부여제의 화학구조와의 관계에 대한 점착특성을 파악하기 위한 목적으로 아크릴계 공중합체/점착부여제의 비를 80/20 (중량비)으로 고정하여 측정하였으며, 박리시험의 속도의존성을 20°C에서 10~100(cm/sec)의 넓은 범위속도 범위에서 Tensylon을 이용하여 측정하였다.

점착테이프는 폭 1cm로 하여 알루미늄 판을 기재로 하여 고무롤러 (2kg)로 1회 왕복한 후 사용하였으며, 알루미늄 기재는 아세톤으로 2회 세정하고, trichloro ethylene에서 다시 1회 세정하여 기재의 유기 오염물질을 제거한 후 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 점착부여제 및 혼합용액의 성질

Table 3에 나타낸 바와 같이 점착부여수지제의 알코올성분을 동일하게 할 때, 각종 rosin의 glycerol ester, rosin의 pentaerythritol

ester의 연화점, 유리전이온도 ( $T_g$ )는 수소화 반응 로진 < 미변성 로진 < 불균등화 로진의 순으로 증가했다.

한편, Table 4에서 보여주는 것과 같이 혼합용액의 유리전이온도 ( $T_g$ )는 어느 계에서도 수소화 반응 rosin과의 혼합용액 < 불균등화 rosin과의 혼합용액 < 미변성 rosin과의 혼합용액의 순이었으며, 미변성 rosin과 아크릴계 공중합체에 대한 혼합용액의 유리전이온도를 상승시키는 효과가 가장 컸다.

또한, 에스테르와 미반응한 각종 rosin들인 gum rosin, tall rosin, Hypale, Polypale 등의 연화점 및 유리전이온도  $T_g$ 는 수소화 반응 로진 < 미변성 로진 < 부분 이량체 로진의 순으로 증가했으며, 블렌드의 유리전이온도는 부분 이량화 로진 Polpale과의 혼합용액 < 수소화 반응 로진 Hypale과의 혼합용액 < 미변성 로진과의 혼합용액의 순이었다.

### 3.2 아크릴계 공중합체 (BA/AA=97/3)/glycerol ester한 각종 rosin과의 혼합용액

**Table 3. Characteristics of tackifier resin**

Commercial name	Alcohol type	Resin type	S.P. <sup>*1</sup>	$T_g$ <sup>*2</sup>	A.V. <sup>*3</sup>	Mn <sup>*4</sup>	Mw <sup>*4</sup>
Estergum AAG(1)	glycerol	rosin	87.5	51	4.9	760	1041
Estergum H(1)	glycerol	hydrogenated rosin	72.0	38	6.1	673	853
Superester A-100(2)	glycerol	disproportionated rosin	95-105	71 <sup>*5</sup>	<10	695	851
Pencil A(1)	pentaerythritol	rosin	104.5	62	14.7	816	1485
Estergum HP(1)	pentaerythritol	hydrogenated rosin	92	51	18.4	683	1018
Superester A-115(1)	pentaerythritol	disproportionated rosin	108-120	71 <sup>*7</sup>	<20	779	1198
Gum rosin(1)	-	rosin	78	40	179.5	281	311
Tall oil rosin(1)	-	rosin	83.5	38	172	310	367
Abietic acid(3)	-	rosin	139-142 <sup>*6</sup>	51	185.5	302.5	302.05
Hypale(1)	-	hydrogenated rosin	72	38	162.8	280	304

\*1: softening point, in literature

\*2: by DSC measurements

\*3: acid value, in literature

\*4: by GPC (Arakawa chemical Industries, Ltd, Japan)

\*5: melting point

\*6: in literature

\*7: by Kim and Mizumachi (9)

(1): Arakawa chemical Industries, Ltd, Japan

(2): Hercules Incorporated

(3): Toyo Kasei Kogyo Co., Ltd.

**Table 4.**  $T_g^{*1}$  of the blend of acrylic copolymer and tackifier resin systems

Commercial name	Alcohol type	Resin type	Tackifer	No. 1/ tackifier	No. 2./ tackifier
	polymer only		-	-42	-21
Estergum AAG(1)	glycerol	rosin	51	-26	-5
Estergum H(1)	glycerol	hydrogenated rosin	38	-35	-14
Superester A-100(1)	glycerol	disproportionated rosin	71 <sup>*2</sup>	-29 <sup>*2</sup>	-12 <sup>*2</sup>
Pencil A(1)	pentaerythritol	rosin	62	-23	+1
Estergum HP(1)	pentaerythritol	hydrogenated rosin	51	-28	-7
Superester A-115(1)	pentaerythritol	disproportionated rosin	71 <sup>*2</sup>	-25 <sup>*2</sup>	-11 <sup>*2</sup>
Gum rosin(1)	-	rosin	40	-27	-11
Tall oil rosin(1)	-	rosin	38	-27	-8
Abietic acid(3)	-	rosin	51	-14	-10
Hypale(1)	-	hydrogenated rosin	38	-28	-12

\*1: by DSC measurements

\*2: Kim and Mizumachi (9)

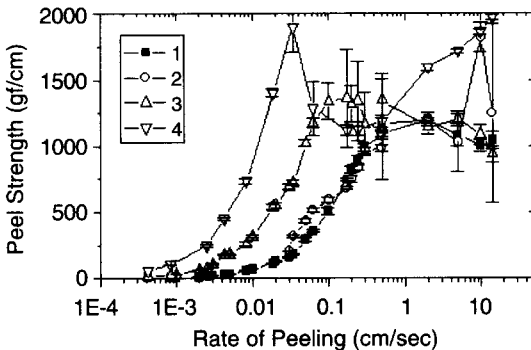
(1): Arakawa chemical Industries, Ltd, Japan

(2): Hercules Incorporated

(3): Toyo Kasei Kogyo Co., Ltd.

이들 혼합계에서의 혼합용액 비 (80/20)에서 실온 범위에서는 상용계로 유리전이온도( $T_g$ )도 1개만이 관찰되었다. 이는 성분간의 분자수준에서 상용하고 있음을 시사한다.<sup>9)</sup>

이들 계의 180°박리강도의 속도의존성을 Fig. 1에 나타내었다. 각 rosin과의 혼합에서 어느 속도 위치에서 피크를 보여 주었다. 이러한 현상은 다른 연구와 일치함을 보여주고 있다. 점착제의



Inset legend as follows;

1:polymer, 2:polymer/Estergum AAG

3:polymer/Estergum H, 4:polymer/Superester A-100

**Fig 1.** Rate dependence of peel strength for acrylic copolymer (BA/AA=97/3) and rosin modified by glycerol.

박리강도에 미치는 인자는 많이 있지만 점착제만을 고려하여 볼 때 점착제의 점탄성<sup>3,4,13,14)</sup>과 두께<sup>15)</sup>에 의해 직접 영향을 준다고 보고하고 있다. 즉, 택을 갖는 점탄성체는 어느 박리속도 영역에서 피크를 갖고 있으며, 재료의 완화시간이 감소함에 따라 빠른 속도 영역으로 피크가 이동함을 보고하고 있다.<sup>3,4,16,17)</sup>

점착부여제를 함유하지 않은 아크릴계 공중합체, 아크릴계 공중합체/수소화 반응 rosin Estergum H, 및 아크릴계 공중합체/불균등화 rosin Superester A-100의 혼합계에서는 피크를 중심으로하여 저속도측 영역 ( $5 \times 10^{-1}$  cm/sec  $\sim 4.2 \times 10^{-4}$  cm/sec) 에서 응집파괴가 관찰되었다. 한편, 아크릴계 공중합체/미변성 rosin Estergum AAG의 혼합계에서는, 본 실험 20℃에서 응집파괴가 관찰되지 않았다. 이를 확인하기 위하여 50℃, 80℃ 및 120℃에 있어서 비교적 저속도인  $10^{-4}$  cm/sec에서의 박리할 때 점착제와 피착재 (알루미늄판)와의 계면파괴가 발생하였으며, 응집파괴는 일어나지 않았다. 따라서, 이들 보다 낮은 온도인 20℃에서는 넓은 박리속도 범위에서 ( $10^{-4}$  cm/sec보다 낮은 속도에서도) 계면파괴가 일어난다는 것을 추측할 수 있다.

혼합용액의 유리전이온도  $T_g$ 는 Table 2에 나타난 바와 같이 점착부여제를 포함하지 않은 아크릴계 공중합체 (BA/AA:97/3) (-42℃), 아크릴계

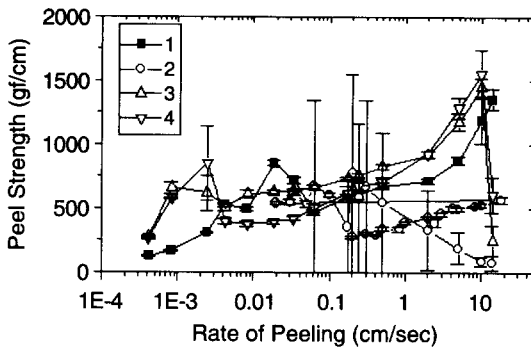


Fig. 2. Rate dependence of peel strength for acrylic copolymer (BA/AA=90/10) and rosin modified by glycerol.

공중합체/수소화 반응 rosin Estergum H (-35℃), 아크릴계 공중합체/불균화 rosin Superester A-100 (-29℃), 아크릴계 공중합체/미변성 rosin Estergum AAG (-26℃)이므로, 180° 박리강도의 속도의존성 곡선에서의 피크는 이러한  $T_g$ 의 순서에 의해 저속도측으로 이동함을 알 수 있었다. 아울러, 저속도 측에서의 응집 파괴영역이 관찰되리라고 예상할 수 있었지만, 미변성 Estergum AAG과의 혼합계에서는 예상외로 응집파괴는 관찰되지 않았다. 이러한 원인으로서는 rosin이 일종의 산화에 의한 열화 등이 일어났기 때문에 점착부여제의 유리전이온도로부터의 예측보다도 이 혼합의 응집력이 높게 나타나고 있음을 시사해 주고 있다. 통상 점착테이프의 생산공정에 있어서 건조조건은 백십여℃에서 수초간임에 고려하여 볼 때, 본 연구의 측정에서 제공한 점착테이프의, 건조 조건은 80℃에서 12시간, 120℃에서 12시간의 가혹한 축진 열화 조건으로부터 추정할 수 있다. 변성 rosin계를 포함한 혼합계에서는 특이한 거동은 나타나지 않았으며, 이러한 변성 rosin이 산화하여 열화하기 어려운 것을 반영하고 있다고 보여진다.

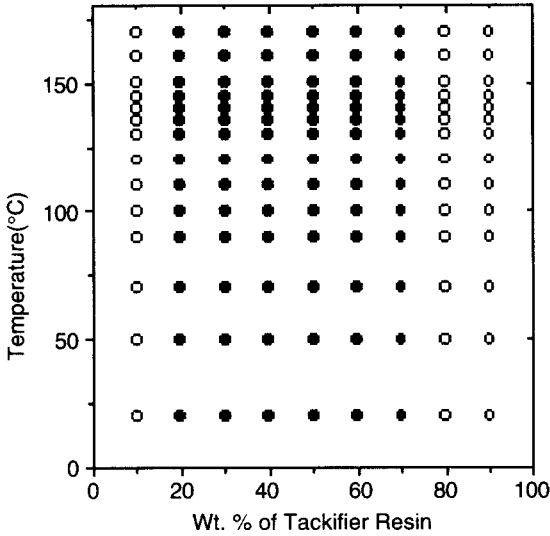
### 3.3 아크릴계 공중합체 (BA/AA=90/10) /glycerol ester한 각종 rosin과의 혼합용액

이들 혼합계에서의 혼합용액 비 (80/20)에 있어서, 아크릴계 공중합체/미변성 rosin

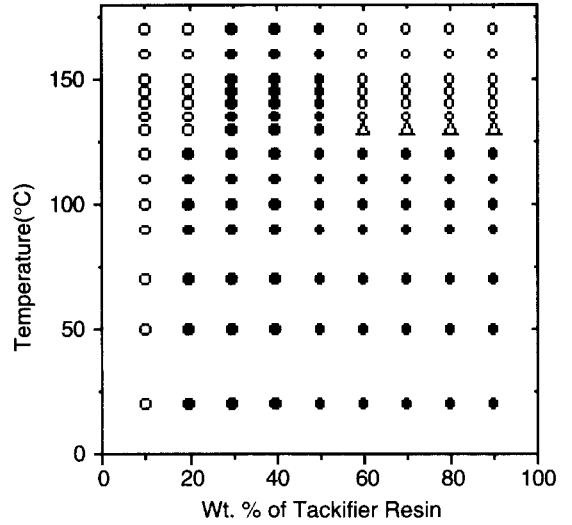
Estergum AAG은 상용성이며, 아크릴계 공중합체/수소화 rosin Superester A-100은 비상용계이었다.

Fig. 2에 이들 혼합계에 있어서 박리강도의 속도의존성을 나타내었다. 이들 혼합용액의  $T_g$ 는 Table 2와 같이, 점착부여제를 포함하지 않은 아크릴계 공중합체 (-21℃), 아크릴계 공중합체/수소화 반응 rosin Superester A-100 (-12℃), 아크릴계공중합체 /미변성 rosin Estergum AAG (-5℃)이므로, 점착특성이 단순히 점탄성으로 예측할 수 있으므로, 180° 박리강도의 곡선의 피크는 이러한 순서에 의해 저속도 측으로 이동하며, 저속도 측에서는 응집파괴가 관찰되리라고 예상할 수 있을 것이다. 3.2항에서 설명한 아크릴계 공중합체 (BA/AA=97/3)와의 혼합과 같이, 아크릴계 공중합체/미변성 rosin (Estergum AAG)은 본 실험 20℃에서는 응집파괴는 관찰되지 않았으며, 50℃, 80℃, 및 120℃ 있어서 10<sup>-4</sup>cm/sec의 저속도 측정에서도 계면파괴가 관찰되었다.

한편, 지금까지 Kim<sup>3-6)</sup>들이 연구한 전형적인 비상용계의 점착제는 2개의 유리전이온도  $T_g$ 를 나타내며, sphere의 영역구조를 갖기도 한다<sup>4)</sup>. 또한, 그러한 비상용계에서의 점착특성 곡선은 점착부여제를 첨가하여도 속도축을 따라 이동하는 것은 불가능하다. 그러나, 아크릴계 공중합체/수소화 반응 로진 Estergum H 및 아크릴계 공중합체/불균등화 로진 Superester A-100은 현미경적으로 관찰하여 보면 상분리가 있음에도 불구하고 박리강도의 곡선은 점착부여제를 포함하지 않은 아크릴계 공중합체의 박리강도 속도 의존성 곡선 보다도 저속도 측으로 이동(shift)하였다. 이들 계는 단일 유리전이온도  $T_g$ 를 갖고 있으며, 현미경적 관찰에서는 sea-island (일명 초코칩구조로도 불리어짐) 구조는 나타나지 않고, 단지 spinodal 분해와 같은 형태가 관찰되었다. 그 이유를 다음과 같이 생각해 볼 수가 있다. Fig. 3에서 보여주는 상태도와 같이 아크릴계 공중합체/수소화 반응 rosin Estergum H 및 Fig. 4의 아크릴계 공중합체/불균등화 rosin Superester A-100의 혼합계와 같이 상태도를 구축할 수 있는 계에서는 각 성분이 있는 농도범위까지는 상용할 수 있으므로 matrix의  $T_g$ 도 변화한다. 그 범위를 초월하는  $T_g$ 는 상용하지 않는 구조이기 때문에 기본적으로 일정하게 유지된다. 단, 엄밀하게 점착부여제 자신이 다성분계 이기 때문에 그 분자량

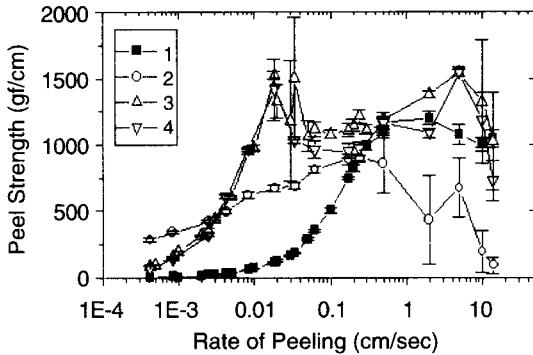


**Fig 3. Phase diagram of acrylic copolymer (BA/AA=90/10)/Estergum H system (○): Transparent (miscible), (●): opaque (immiscible), and (△): intermediate.**



The symbols as the same in Figure 3

**Fig 4. Phase diagram of acrylic copolymer (BA/AA=90/10)/Superester A-100 system.**



Inset legend as follows;

1:polymer, 2:polymer/Pencil A

3:polymer/Estergum HP, 4:polymer/Superester A-115

**Fig 5. Rate dependence of peel strength for acrylic copolymer (BA/AA=97/3) and rosin modified by pentaerythritol.**

이 matrix상에 상용하면,  $T_g$ 의 변화가 일어날 가능성도 있다. 또한, 수지성분이 풍부한 상의  $T_g$ 가 관찰되지 않았던 것은 그 상의 상대적인 양이 적었기 때문일 것이다. 그러나, 어느 것에서도, 접착특성은 접착제의 matrix 상의 역학적 성질에

좌우되므로, 이 상의  $T_g$ 가 상승하면 접착특성의 곡선은 저속도 측으로 이동하게 된다. 또한,  $10^{-3}$ cm/sec 보다 저속도영역에서 응집과괴가 관찰되는 것은 상용제와는 상이한 거동으로, 비상용제에서 유래하는 성질로 추정할 수 있으므로 흥미로운 현상으로 보여진다. 따라서, 비상용제의 접착특성에 미치는 형태학적인 영향에 관한 연구를 검토할 가치가 있다고 생각되어 진다.

### 3.4 아크릴계 공중합체 (BA/AA=97/3)/pentaerythritol ester한 각종 rosin 과의 혼합용액

이들 혼합계인 혼합용액 비 (80/20)는 모든 온도 범위에서 상용성이었다.

이들의 박리강도에 대한 속도의존성을 Fig. 5에 나타내었다. 접착부여제를 포함하지 않은 아크릴계 공중합체, 아크릴계 공중합체/수소화 반응 rosin Estergum HP, 아크릴계 공중합체/불균 등화 rosin Superester A-115에서는 응집과괴가 관찰되었다. 한편, 아크릴계 공중합체/미변성 rosin Pencil A에서는 응집과괴가 관찰되지 않

왔다. 또한, 이 계에서도 50℃, 80℃, 및 120℃에 있어서 10<sup>-4</sup>cm/sec의 속도 측정에서도 계면과피가 관찰되었다.

### 3.5 아크릴계 공중합체 (BA/AA=90/10) /pentaerythritol ester한 각종 rosin과의 혼합용액

이들 혼합계인 혼합용액 비 (80/20)에 있어서, 아크릴공중합체/미변성 rosin Pencil A 및 아크릴계 공중합체/수소화 반응 rosin Estergum HP는 상용성이었으며, 아크릴계 공중합체/불균화 rosin Superester A-115는 비상용계이었다.

이들 계의 박리강도에 대한 속도의존성을 Fig. 6에 나타내었다. 혼합용액의 T<sub>g</sub>는 표 2에 보여주는 바와 같이, 점착부여제를 포함하지 않는 아크릴공중합체 (-21℃), 아크릴계 공중합체/불균화 rosin Superester A-115 (-11℃), 아크릴계 공중합체/수소화 반응 rosin Estergum HP (-7℃), 아크릴계 공중합체/미변성 rosin Pencil A (+1℃)이므로, 박리강도의 피크 곡선은 이러한 순서로 저속도측으로 이동하며 저속도측에서는 어느 계에서나 응집과피가 관찰될 것이다. 그러나, 아크릴계 공중합체/미변성 rosin Pencil A 및 아크릴계 공중합체/수소화 반응 rosin Estergum HP은 본 실험의 20℃에서는 응집과피가 관찰되지 않았다. 또한, 50, 80, 및 120℃에 있어서

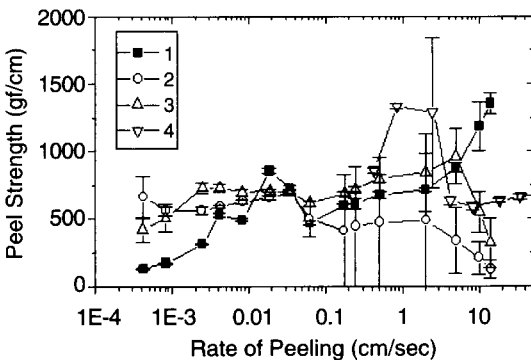
10-4cm/sec의 속도 측정에서도 점착제와 피착제 (알루미늄)와의 계면과피가 관찰되었다. 이것은 미변성 rosin계 Pencil A의 경우, 혼합계의 응집력이 높게 나타나 있는 것을 의미한다. 수소화 반응 rosin계의 경우 Estergum HP, 과피계면에서는 실 모양의 과피가 관찰되었는데 이것은 응집과피라기 보다는 계면과피에 더 가까운 현상이었다. 이것은 혼합용액의 T<sub>g</sub>가 높게 나타났기 때문에 점성적인 현상에 의한 점탄성적 특성이 지배적이었기 때문으로 생각할 수 있다. 아크릴계 공중합체/불균화 rosin Superester A-115의 혼합계를 현미경적으로 관찰하여 보면, sea-island 구조보다는 일종의 spinodal 분해와 같은 형태가 관찰되는 비상용계이었다.

### 3.6 아크릴계 공중합체 (BA/AA=97/3)/non-ester형태의 각종 rosin과의 혼합용액

이들 혼합계에서의 혼합용액 비 (80/20)에 있어서, 아크릴계 공중합체/미변성 rosin Gum rosin, 아크릴계 공중합체/미변성 rosin Tall rosin, 아크릴계 공중합체/수소화 반응 로진 Hypale은 상용성이었으며, 아크릴계 공중합체/미변성 rosin Abietic acid은 비상용계 이었다.

이들 계의 박리 강도를 Fig. 7에 나타내었다. 박리강도 곡선의 저속도측에서 피크의 이동의 정도는 점착부여제를 포함하지 않는 아크릴계 공중합체는 10<sup>0</sup>cm/sec 부근에 피크가 나타났지만, 점착부여제가 포함된 혼합계에서의 피크위치는 10<sup>-2</sup> ~ 10<sup>-1</sup>cm/sec부근으로 이동하였다. 이러한 특성 역시 혼합에 의해 T<sub>g</sub>가 상승함에 따른 현상으로 생각할 수 있다.

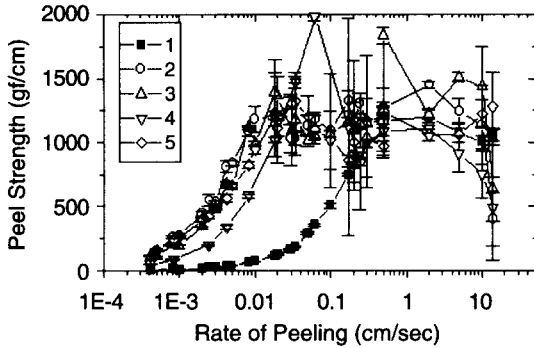
아크릴계 공중합체/미변성 rosins Gum rosin, Tall rosin, Abietic rosin의 혼합계에서는 10<sup>1</sup>cm/sec이상의 박리거동이 계면과피 (점착제/기재)이며, 유리상태임을 알았다. 이것은 점착부여제를 포함하고 있지 않은 아크릴공중합체의 박리강도 곡선을 기준으로 해서 아크릴계 공중합체/미변성 rosin의 혼합계의 곡선의 고속도 측의 피크 이동의 정도가 아크릴계 공중합체/변성 rosin의 혼합계에서 보다는 크며, 이것은 미변성 rosin의 산화에 의한 열화에 크게 관계가 있음을 추정할 수 있다.



Inset legend as the same in Figure 5

Fig 6. Rate dependence of peel strength for acrylic copolymer (BA/AA=90/10) and rosin modified by pentaerythritol.





Inset legend as follows;

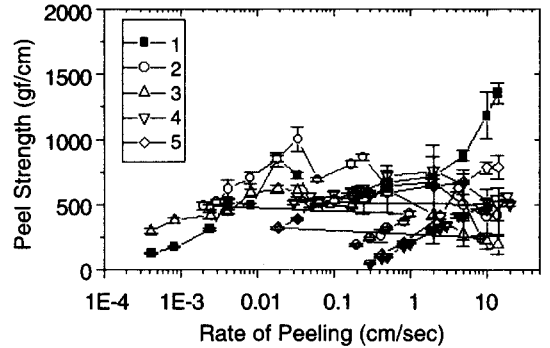
- 1:polymer, 2:polymer/gum rosin
- 3:polymer/tall Rosin, 4:polymer/abietic acid, 5:polymer/Hypale

**Fig 7. Rate dependence of peel strength for acrylic copolymer (BA/AA=97/3) and non-modified rosin.**

또한, 3.2 및 3.3에서 서술한 아크릴계 공중합체/glycerol ester한 각종 rosin과의 혼합계와, 3.4 및 3.5에서의 아크릴계 공중합체/pentaerythritol ester한 각종 rosin과의 혼합계와, 본항의 아크릴계 공중합체 (BA/AA=97/3)/비ester 형태의 각종 rosins과의 혼합계의 박리강도 곡선에서 이동정도를 비교하여 보면, 앞의 3.2 및 3.3의 혼합 쪽이 더 컸다. 이상의 결과로부터 변성 점착부여제에 의한 점착특성의 안정화는 ester화된 수지가 변성하지 않은 수지보다 훨씬 효과가 있음을 시사한다. 또한, 비 ester계의 점착부여제는 non-ester 형태이고, 자유 carboxyl 관능기를 갖고 있으므로 이것도 점착특성에 관여하고 있다고 추정된다.

### 3.7 아크릴계 공중합체 (BA/AA=90/10) /non-ester형태의 각종 rosin들과 혼합용액

이들 혼합계에서의 혼합용액 비 (80/20)에 있어서, 아크릴계 공중합체/미변성 rosin Gum rosin, 아크릴계 공중합체/미변성 rosin Tall rosin, 아크릴계 공중합체/수소화 반응 rosin Hypale은 상용성이며, 아크릴계 공중합체/미변



Inset legend as the same in Figure 7

**Fig 8. Rate dependence of peel strength for acrylic copolymer (BA/AA=90/10) and non-modified rosin.**

성 rosin Abietic rosin은 비상용성이었다. 이들 계의 박리 강도를 Fig. 8에 나타내었다. 아크릴계 공중합체/수소화 반응 rosin Hypale의 박리강도 곡선에서의 피크 이동이 가장 적었으며,  $7 \times 10^{-3} \text{cm/sec}$ 부근의 피크는 점착부여제를 포함하지 않은 아크릴계 공중합체의  $2 \times 10^{-2} \text{cm/sec}$ 부근의 피크가 이동한 것으로 추정된다. 또한, 점착부여제를 포함하지 않은 아크릴계 공중합체의  $4 \times 10^1 \text{cm/sec}$  이상에서 관찰되는 유리상태 (점착제/기재간의 계면파괴)이지만, 아크릴계 공중합체의/미변성 rosin인 gum rosin, tall rosin, abietic rosin에서는  $10^0 \sim 10^1 \text{cm/sec}$ 부근에서 관찰되고, 아크릴계 공중합체의/미변성 rosin의 혼합계에서는 이동의 정도가 큼을 나타내었다.

## 4. 결론

아크릴계 공중합체/glycerol ester한 각종 rosins과의 혼합계, 아크릴계 공중합체/pentaerythritol ester한 각종 rosin과의 혼합계 아크릴계 공중합체 /non-ester형태의 각종 rosin과의 혼합계에 대해서  $T_g$ , 상태도 및 박리강도의 속도 의존성을 측정하였다.

- (1) 계가 상용성인 경우, 혼합용액의  $T_g$ 는 계통적으로 증가하며, 점착특성인 박리강도도 함께 변화하는 것을 알았다.
- (2) 아크릴계 공중합체와 미변성 rosin의

ester의 블렌드계의 점착특성은 아크릴계 공중합체와 변성 rosin의 ester의 혼합계와 비교해서, 점착부여제의  $T_g$ 로부터 예측되는 것보다도 큰 정도로 이동하게 됨을 알았다. 이것은 아크릴계 공중합체와 미변성 rosin과의 혼합계의 응집력이 점착부여제의  $T_g$ 로부터 예측되는 것보다도 높게 되고 있음을 시사하기 때문이며, 미변성 rosin의 산화에 의한 열화가 어떠한 형태로 관여하고 있음을 시사하고 있다.

(3) 미변성 rosin중에서, 점착특성에 미치는 ester화의 효과를 비교하면, glycerol ester와의 혼합계, pentaerythritol ester와의 혼합계의 쪽이 non-ester 형태와의 혼합계 보다도 점착특성 이동의 정도가 컸으나, 이 효과는 변성 rosin 만큼은 크지 못하였다. 이러한 사실로부터 non-ester 형태인 경우, 점착특성에 미치는 점착부여제의 변성의 효과는 그다지 기대할 수 없음을 시사한다.

(4) 본 실험을 통하여 새로운 점착특성을 나타내는 비상용계를 발견하였다. 지금까지 연구한 전형적인 비상용계 점착제는, 2개의  $T_g$ 를 나타내며, sea-island 구조를 갖으며, 점착특성의 곡선은 점착부여제를 첨가하여도 속도축을 따라 크게 이동하는 것은 없었다. 이 연구에 의한 비상용계 점착제는 1개의  $T_g$ 를 나타내며, 일종의 spinodal 분해와 같은 형태가 관찰되었다.

## 사 사

이 연구가 수행되기까지 시종일관 도와주신 日本特種製紙株式會社 中央研究所의 林 俊次박사와 水町 浩 東京大 名譽教授에게 심심한 사의를 표합니다.

## 인용문헌

1. Kim, Hyun-Joong, 1995 Ph.D. Thesis, The University of Tokyo.
2. Schladman, J.A., in "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology", Ed., Satas, D., Van Nostrand Reinhold, NY (1989).
3. Kim, H.J. and Mizumachi, H., J. Appl. Polym. Sci., 56:201 (1995).
4. 林 俊次, 金 顯中, 水町 浩, 日本接着學會誌, 31:407 (1995).
5. Kim, H.J. and Mizumachi, H., J. Adhesion, 49:113 (1995).
6. Kim, H.J. and Mizumachi, H., J. Appl. Polym. Sci., 58:1891 (1995).
7. Han, C.D., Kim, J. and Baek, D.M., J. Adhesion, 28:201 (1989).
8. Kano, Y., Kawasahara, S. and Akiyama, S., J. Adhesion, 42:25 (1993).
9. Kim, H.J. and Mizumachi, H., J. Appl. Polym. Sci., 57:175 (1995).
10. Wetzel, F.H. and Alexander, B.B., Adhesives Age, January, 28 (1964).
11. Fukuzawa, K. 1964, Ph.D. Thesis, Tokyo Institute & Technology.
12. Benedek, I. and Heymans L.J., in "Pressure-Sensitive Adhesive Technology", Marcel Dekker, NY (1997).
13. Kaelble, D.H., J. Adhesion, 1:102 (1969).
14. Aubrey, D.W. and Sherriff, M., J. Appl. Polym. Sci., 18:597 (1980).
15. Gent, A.N. and Hamed, G.R., J. Appl. Polym. Sci., 21:2817 (1977).
16. Tsukatani, T., Hatano, Y. and Mizumachi H., J. Adhesion, 31:59 (1989).
17. Naruse, S., Kim, H.J., Tsukatani, T., Kajiyama, M., Takemura, A., and Hatano, Y., J. Adhesion, 47:165 (1994).