

## 가스 배관 용접부 방식용 열 수축 쉬-트의 고무계 점착제 물성

송승구, 황규석, 김원호, 정경영, 배종우, 최홍환, 이성민\*, 신성식\*

부산대학교 화학공학과, \*한국가스공사 연구개발원  
(1998년 9월 25일 접수, 1998년 10월 6일 채택)

### Properties of Pressure-Sensitive Rubber Adhesive in a Heat Shrinkable Sheet for the Protection of Welded Part of Gas Pipe Line

Sung-Ku Song, Kyu-Suk Hwang, Wonho Kim\*, Kyung-Young Chung, Jong-Woo Bae, Heung-Hwan Choi, Seong-Min Lee\*, Sung-Sik Shin\*

*Dept. of Chemical Engineering, Pusan National Univ., Pusan 609-735, Korea,*

*\* Korea Gas Corporation, Ansan-City, Kyunggi-Do, 425-150, Korea*

*(Received 25 September 1998; Accepted 6 October 1998)*

#### 요 약

열 수축 쉬-트용 점착제의 점착성, 내한성 및 유동성을 향상시키기 위해 점착제를 구성하는 각 성분들의 종류 및 함량에 따른 물성을 평가하였다. 본 연구에서는 베이스 폴리머로서 내후성이 우수한 부틸고무를 선정하여 실험을 진행하였다. 점착부여제는 석유계 수지가 로진보다 우수한 점착력을 나타내었으며, 함량이 감소함에 따라 유동성이 저하됨을 알 수 있었다. 폴리부텐은 저 분자량보다 고 분자량의 물성이 우수하였다. 카본블랙의 경우 입자경이 클수록 물성 향상에 유리하였다. 탄산칼슘을 증량제로서 혼입할 경우 카본블랙과 함께 혼합시키는 경우가 바람직하였다.

**Abstract** - To increase peel strength, low temperature properties and flowability of pressure sensitive adhesives(PSA) used in a heat shrinkable sheet, these properties were evaluated by changing each components in type and content. In this study, Isobutylene-co-Isoprene Rubber (IIR) which has good wetherability was selected as a base polymer. Instead of rosin ester, petroleum resin was selected as a tackifier because of superior peel strength. By decreasing petroleum resin contents, flowability of PSA was decreased. High molecular weight of polybutene was better than low molecular weight for the peel strength of PSA. Large particle size of carbon black showed better properties than small one in peel strength and brittleness temperature. By adding calcium carbonate, the cost of compound was able to be reduced. But it must be used with carbon black.

**Key word** : Heat Shrinkable Sheet, Pressure-sensitive Rubber Adhesive, Isobutylene-co-Isoprene Rubber(IIR), Peel Strength, Brittleness Temperature, Flowability

### 1. 서 론

현재 사용되고 있는 접착제의 소비량은 지속적으로 증가하는 추세이며, 일상생활에서 접착제가 사용되지 않은 곳이 없을 정도이다. 또한 종류도 테이프, 포스트-일, 실란트 등 여러 가지가 있으며, 의료용품인 반창고에서부터 자동차 및 항공기에 이르기까지 광범위하게 사용되고 있다<sup>1)</sup>.

접착은 접착을 매개로 화학적 혹은 물리적인 힘 또는 양자에 의해 두 개의 면이 결합하는 상태이고, 접착제는 물체사이에 존재하여 물체의 결합을 가능하게 하는 물질이다. 접착제는 앞에서 정의된 접착제의 한 종류로서 감압성 접착제(Pressure Sensitive Adhesive, PSA)라고도 불리어지고 있으며, 물, 용제등의 구동력(driving force) 없이 손가락 힘과 같은 작은 압력으로 다른 물체의 표면에 부착이 가능하고, 박리(peel)시킬 때 피착제 표면을 오염시키지 않고 박리되는 물체로 정의된다<sup>2)-4)</sup>.

종이, 플라스틱, 목재, 금속 등의 재료에 대하여 물, 용제 또는 열에 의한 활성화를 행하지 않고, 강한 접착력 및 유지력을 나타낸다. 강한 접착성을 갖는 반면 충분한 응집력과 탄성적인 성질을 가지고 있으며, 일반적으로  $10^6 \sim 10^8$  poise 정도의 점도를 가지는 점탄성체이다. 또한 피착제와 화학결합을 행하는 관능기는 없다<sup>1)</sup>.

접착제는 구성수지별, 용도별, 형태별등 여러 가지로 분류될 수 있고, 접착공정은 접착제에 필요한 피착물의 표면을 적시기 위한 유동화와 접착을 완결하기 위한 고화라고 하는 두 개의 메커니즘으로 구성되어 있는데, 조금 더 엄격히 말하면 접착제와는 달리 접착 시 피착제 표면에서 내부로의 침투(penetration)라는 의미를 내포하기도 한다. 이와는 달리 접착제는 피착제 표면에서의 젖음(wetting)이 제 1스텝이고, 다시 시간의 경과와 더불어 접착제의 유동변형에 따른 피착제 표면에서의 확산이 진행하여 평형에도달할 때까지는 시간과 함께 접착력이 증대한다. 피착제 표면에서의 젖음이 제 1스텝이기 때문에 접착성이 피착제의 표면에너지에 의존하는 예가 많다<sup>1)</sup>. 경험적으로는 접착력의 극대가 피착제의 표면에너지와 접착제의 그것이 대체로 같거나 다소 높을 때 관찰된다. 또한 피착제의 표면상태(roughness)의 함수로 보고되어 있다.

접착제는 접착제에 비해 응집력도 낮고, 응력완화가 빠르며 외력에 대해 쉽게 유동하여야 한다.

이러한 접착제는 성분에 따라 고무계, 아크릴계, 실리콘계 접착제로 구분되며 모두 낮은 Tg를 갖는 점탄성체이다. 접착제도 접착제의 일부로 볼 수 있으며, 접착제 중에서 접착제의 위치를 이해하기 위해 표 1에 F. W. Reinhart의 「접착제 분류」를 인용하였다.<sup>2)</sup>

접착제의 종류	유동화 (적용방법)	고화 (접착과정)	예
Pressure sensitive 용제형	용매에 용해, 분산	용매의 증발	● 용액형 : 고무계, EVA계 ● 에멀전형 : acryl, EVA, 고무계
Pressure sensitive 감압형	압 력	레올로지적 고화	● 접착제 일반(acryl계, 고무계)
Temperature sensitive 열감응형	열에 의해 용융	냉각에 의한 고화	● EVA계 공중합체, polyamide ● SBS, SIS등의 Block 공중합체
Reaction sensitive 반응형	저분자 반응물	열, 빛, 경화제 등에 의한 화학반응으로 고분자가 되어 고화	● 열경화 : 페놀, 멜라민계 ● 경화제 경화 : 에폭시계, 차세대 아크릴계 접착제 ● 순간접착제 : cyanoacry계 접착제 ● 혐기성접착제 : methacryl계접착제

Table 1<sup>2)</sup>

고무계 점착제는 용제형과 비용제형으로 나눌 수가 있는데, 1970년대 세계적으로 대두되었던 공해문제, 석유 자원 문제, 1990년대의 지구 규모의 환경문제는 점착제 및 점착제품 생산 산업에 큰 영향을 주었으며, 이로 인해 무공해형 점착제로서 무용제화에 대한 관심과 연구가 진행되어 왔다. 결과적으로 향후 20년간 점착제 기술 개발 중심은 무용제형 점착제의 개발로 집약될 수 있을 것이다.

이러한 환경적 오염을 최소화시킬 수 있는 무용제형 고무계 점착제의 용도는 소음 및 진동을 감소시키는 제진판에 사용되고 있으며, 또 다른 중요한 용도로는 열수축 쉬-트에 적용하여 송유관 및 가스관 용접부의 부식을 최소화하여 안전사고를 미연에 방지하는 용도 등으로 사용되고 있다.

본 연구에서는 수입에 의존하고 있는 가스관 용접부 방식 피복용 열 수축 쉬-트의 국산화 보급을 위해 고무계 점착제의 점착력을 확보하고, 작업성 향상과 피착물에의 균일한 도포를 위해 유동성을 향상시키고자 하였다. 또한 가스관 내부로 액화가스가 통과함에 따라 발생하는 저온상태를 고려, 저온에서도 점착제의 고유 특성을 간직할 수 있도록 내한성을 확보하기 위해 점착제 각 구성 성분의 함량에 따른 물성 등을 고려하여 최적의 조성 및 가공 조건을 확보하고자 하였다.

## 2. 이 론

### 2.1 열 수축 쉬-트의 적용

가스관은 가교된 폴리에틸렌 층으로 피복되어 생산되지만, 파이프의 길이가 유한하기 때문에 파이프를 용접하여 연결시킨다. 파이프를 연결시킬 때 피복 층을 벗겨내고 용접을 실시하는데, 이때 가스관의 용접부위는 피복층이 제거되었기 때문에 부식환경에 노출된다.

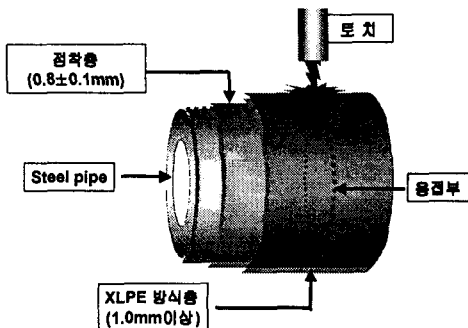


Fig 1. The application of heat shrinkable sheet

그림 1과 같이 용접부의 부식방지를 위해 외부는 가교된 폴리에틸렌 층이고, 내부는 미 가교된 고무계 점착층으로 구성된 열 수축 쉬-트로 용접부위를 감싸고, 토치로 열을 공급하면 외부 방식층은 수축하여 가스관의 용접 부위를 밀폐시킴으로써 부식으로부터 용접부위를 보호하게 된다.

## 2.2 요구 물성

### 2.2.1 박리 접착 강도(Peel Strength)

점착제 또는 점착 테이프를 피착체로부터 박리시킬 때 필요한 에너지를 나타낸다. 박리 접착 강도 시험 방법으로는 90° 박리, 180° 박리, 드럼 박리(drum peel) 그리고 T-박리(T-peel) 등이 있다. 180° 박리에서는 기재의 변형이 크기 때문에 기재 물성의 영향을 받기 쉬워, 같은 점착제를 같은 두께로 도포하여도 기재가 다르면 상당히 다른 박리 접착 강도를 나타낸다. 일반적으로 박리 접착 강도는 테이프 폭에 비례하고, 박리속도에 대하여는 제곱근에 비례한다.

이와 같은 박리 접착 강도는 열 수축 쉬-트용 점착제의 관점에서 볼 때, 매우 중요한 물성으로서 점착력이 나쁘면 파이프 면과의 탈 접착 (debonding) 현상이 발생하여 용접부의 부식을 촉진시키는 결과를 초래하며, 가스관의 안전성에 나쁜 영향을 끼치게 된다.

### 2.2.2 내한성

저온에서 점착제의 취화(brittleness)정도, 즉 유연성을 나타내는 척도로서 겨울철의 혹독한 추위로 인하여 발생하는 저온상태에서 점착제가 유연성을 간직한다면, 점착제는 취화되지 않고, 본래의 점착물성을 유지한다. 따라서 열 수축 쉬-트용 점착제에서는 매우 중요한 물성중의 하나이며 취화온도로서 측정된다.

가황고무와 플라스틱을 낮은 온도에서 충격을 가할 때 부러지는 상태, 즉 취화온도로서 측정되는 내한성은 유리전이 온도(Glass Transition Temperature; Tg)의 함수이다.

내한성은 점착제의 종류, 점착제에 첨가되는 가소제의 종류 및 함량에 따라 달라지며, 점착제의 내부 응집력, 가교밀도, 첨가제의 유리전이 온도에 영향을 받는다.

### 2.2.3 유동성

가스배관 용접부의 부식을 방지하기 위해 열 수축 쉬-트를 감은 후, 토치로 열을 가하여 쉬-트를 수축시킨다. 이때 점착층의 유동성은 현장 작업성을 향상시키고, 점착층과 용접부의 균일한 접착을 위해 중요한 성질로 고려되고 있다.

유동성이 떨어지는 제품은 열 수축 쉬-트 적

열을 상대적으로 오랜 시간 동안 열을 공급해야만 하기 때문에 작업성을 저하시키게 되고, 열수축 쉬-트 적용 후 파이프와 접착층 사이의 접착이 물결 모양으로 불균일하게 형성되어, 차후 음극방식을 적용했을 때 미 접착부위의 탈 접착 현상이 발생되어 음극 방식 효과를 저하시키는 결과를 초래하여, 가스배관의 내부식성을 저하시킨다.

#### 2.2.4 응집파괴(Cohesive Failure)

표준 박리력 시험은 일정한 박리속도에서 수행되고, 접착제 박리 시 접착제의 파괴거동은 두 가지 형태로 나타난다. 그 중의 첫 번째는 접착파괴(adhesive failure)로서 피착제 표면에 접착제의 잔류물 없이 깨끗이 박리됨을 말하는 것이고, 두 번째는 응집파괴(cohesive failure)로서 피착제 표면에 접착제의 잔류물을 남기면서 박리됨을 말한다. 이런 파괴거동은 접착제의 내부 응집력, 접착제와 피착제의 계면에서의 접착 강도에 의존한다. 가스관 용접부 방식용 열수축 쉬-트의 경우는 응집파괴가 요구된다. 만약 토양 등의 외부 응력으로 인해 접착층의 변형이 발생할 경우, 응집파괴가 일어난다면 접착층은 파이프와 강하게 접착하고 있으므로 파이프 표면은 부착된 접착제로 인해 부식환경으로부터 보호받을 수 있지만, 반대로 접착파괴가 발생한다면 파이프 표면으로 부터 접착층이 탈 접착되므로 음극방식 효과를 저해하게 된다. 따라서 열수축 쉬-트용 접착제에서는 박리 접착 강도 시험 시 응집파괴를 요구하고 있다.

### 2.4 열수축 쉬-트용 고무계 접착제의 기본적 구성

고무계 접착제의 중요 용도 가운데 하나인 열수축 쉬-트용 접착제는 앞서 언급한 바와 같이 점탄성을 나타내는 거동을 하지 않으면 안되므로 접착제에 비해 응집력이 낮고, 응력완화도 빨라 외력에 대해서 쉽게 유동화할 수 있어야 한다. 이와 같은 요구조건을 충족시키기 위해 접착제는 천연고무 또는 합성고무와 접착부여제를 주체로 하며, 용도에 따라 가소제, 충전제, 기타 첨가제 등이 추가된다. 또한 열수축 쉬-트용 접착제는 충분한 유동성을 확보하기 위해 가교를 시키지 않는 점이 큰 특징이라 할 수 있다.

#### 2.4.1 베이스 폴리머

현재 열수축 쉬-트용 고무계 접착제에 사용되는 베이스 폴리머는 부틸 고무로서 불포화도가 매우 낮기 때문에 내후성 및 내화학성이 우수하고, 가스 침투성 및 수분 흡수율이 다른 고

무에 비해 매우 낮다. 만약 부식을 야기시킬 수 있는 오존이나 수분 등이 방식층의 미세한 핀홀(pinhole)을 통하여 침투하였을 경우에도 가스 침투성 및 수분 흡수율이 매우 낮은 부틸 고무계 접착층에 의해 차단되어 부식성 물질은 파이프 표면까지 침투하지 못하여, 가스관 표면에서 부식을 발생시키지 못한다. 따라서 부틸 고무는 가스관 용접부의 방식을 목적으로 적용되는 열수축 쉬-트의 접착층을 구성하는 베이스 폴리머로서 널리 사용되고 있다.

#### 2.4.2 접착부여제(Tackifier)

탄성체에 첨가하여 접착성을 부여하는 것으로 일반적으로 로진 유도체, 쿠마론-인덴 수지, 테르펜 올리고머, 지방족 석유계 수지로 구분할 수 있다<sup>6),7)</sup>.

접착부여제의 연화점은 50~150℃로서 탄성체와의 상용성에 따라 접착부여제의 사용이 결정된다<sup>7)-9)</sup>.

접착부여제는 고리형 단량체(cyclic monomer)의 저 분자량 올리고머(oligomer)들이며 중량 평균 분자량( $M_w$ )이 300~2,000이다. 이런 재료들은 실온에서 취성 유리상(brittle glasses)이며  $T_g$ 의 범위는 약 -20~70℃이다<sup>10)</sup>.

#### 2.4.3 가소제(Plasticizer)

접착제에 유연성을 부여하여 내한성을 향상시킬 목적으로 투입되나, 상대적으로 접착력을 저하시키는 요인으로 작용한다. 종류에 따라 초기 접착력을 향상시키기도 한다. 일반적으로 폴리부텐, 프로세스 오일, 디옥틸프탈레이트(DOP) 등이 있다.

#### 2.4.4 충전제(Filler)

충진제는 원료고무를 보강하고 접착제의 성능을 높이는데 사용하는 경우와, 증량제로 저가격화에 사용되는 경우, 착색 안료로서 사용되는 경우가 있다. 전자에는 흑색 충전제로서 카본블랙이 있고, 백색 충전제로서 산화아연(ZnO) 및 규산칼슘(silene EF)이 좋은 결과를 얻을 수 있다.

증량제로서는 탄산칼슘, 클레이 등이 사용되며, 산화티탄은 백색 안료로서 사용된다. 접착제의 접착성과 저장수명을 연장하는데 유효하다.

## 3. 실험

### 3.1 재료의 선정 및 함량

본 연구에서 사용한 베이스 폴리머로는 엑슨(Exxon)에서 생산하는 엑슨 부틸 268을 선정하

였고, 점착부여제로는 코오롱 유화의 석유계 수지(Grade: T-1080)와 로진 에스테르를 사용하였다. 또한 가소제로는 엑슨 사의 폴리부텐(Grade: HV-300 및 HV-35)과 미창석유사의 파라핀 프로세스 오-일(Grade: P-3)을 선택하였고, 충전제로는 카본 블랙, 탄산칼슘, 산화아연을 첨가하여 함량에 따른 물성을 평가하였다.

3.1.1 부틸 고무(IIR)

부틸고무는 이소부틸렌에 소량의 이소프렌을 극저온에서 용액 이온 공중합시켜 제조된 것으로, 97~99.5mole%의 이소부틸렌이 머리-꼬리 배열로 되어 있고, 0.5~3mole%의 이소프렌이 트랜스 1,4-형태로 구성된 공중합체이다. 평균분자량이  $3 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$ 이고, 무늬점도(ML1+4, 100℃)는 40~70이며, 분자량, 불포화도 등에 따라 분류된다.

3.1.2 점착 부여제(Tackifier)

점착부여제는 코오롱 유화에서 생산되는 연화점이 낮고, 겨울철 성능에 적합한 석유계 수지인 T-1080을 선정하였고, 또한 로진 유도체인 로진 에스테르를 사용하여 50~100phr 까지 함량을 변화시키면서 점착력, 내한성, 유동성을 평가하여 상호 비교하였다.

3.1.3 가소제(Plasticizer)

내한성을 향상시킬 목적으로 두 종류의 가소제를 선정하였다. 가소제 중 하나는 엑슨 사의 폴리부텐으로 분자량(1350; HV-300, 750; HV-35)이 다른 두 종류의 함량을 50~100phr 까지 각각 달리하면서 실험을 진행하였으며, 나머지 하나는 미창 석유사의 제품인 파라핀 프로세스 오일(P-3)을 20~50phr 까지 농도를 변화시키면서 물성을 평가하였다.

3.1.4 충전제(Filler)

충진제로는 카본블랙, 탄산칼슘, 산화아연을 사용하였다.

- 1) 카본블랙은 입자경이 다른 N550과 N220을 사용하였으며 농도를 0~40phr 까지 증량시키면서 물성을 상호 비교하였으며,
- 2) 탄산칼슘의 함량도 0~40phr 까지 변화시키면서 점착제의 거동을 평가하였다.

3.2 시편 제조

시편의 제조 과정은 혼합(mixing)과 성형(molding)의 두 단계로 나누어서 실험을 진행하였다. 고무 및 첨가제를 bench kneader에 투입한 후 100℃에서 15분 간 혼합을 실시하였다. 혼합한 시료를 두께 2mm인 성형 틀 사이에 채

워 넣은 후, 아랫면과 윗면에 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 받치고, 150℃로 가열된 프레스를 사용하여 200Kgf/cm<sup>2</sup>의 압력을 13분 동안 가하여 내한성 및 유동성 시편을 제조하였다. 박리 접착 강도 시편을 제조할 때, 아랫면에 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 대신에 backing재로서 (주)코오롱의 인조피혁인 사무드를 사용하여 내한성 시편제조와 같은 과정을 거쳐 박리 접착 강도 시편을 제조하였다.

3.3 점착제의 성능 평가

3.3.1 점착력(Peel Strength) 평가

표준시편을 그림 2와 같이 SUS 302 강판에 부착시키고, 고무롤러를 사용하여 저속으로 8회 왕복 압착하고 상온에서 24시간 방치한 후, Instron 4301을 사용하여 50mm/min의 박리속도로 180° 박리를 실시하여 박리 접착 강도를 평가하였다. 180° 박리 접착 강도 시험은 그림 3-a와 같다.

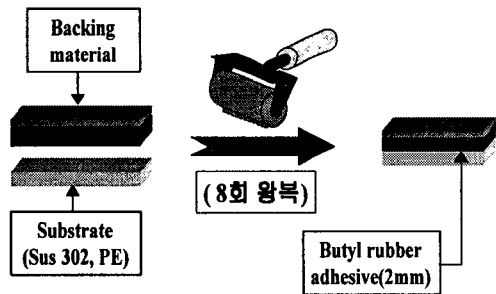
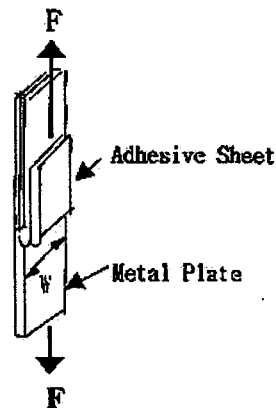
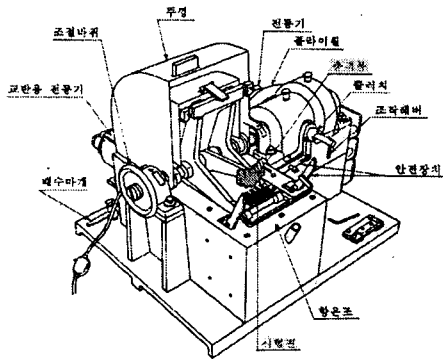


Fig 2. A schematic diagram for the preparation the peel test specimen



(a) Peel Strength test



(b) Brittle Temp. test<sup>13)</sup>

Fig 3. Schematic Diagrams of test equipments

- a) 180 ° peel strength test
- b) brittle temperature test

### 3.3.2 내한성 평가

KS M 6676에 따라 그림 3-b와 같이 Ueshima사의 No 920455인 취화온도 측정기를 사용하여 취화온도를 측정하였다. 먼저 항온조에 전열 매질을 넣은 다음 일정한 온도로 유지시킨 후 규격에 맞게 절단된 시험편을 시험편 집계에 고정시킨 다음, 3±0.5분간 침지시킨 후 충격 봉으로 1회 충격을 가하여 시험편이 파괴되었는지를 조사한다. 파괴된 시험편이 완전히 잘리거나 금이 간 것을 말한다. 취화 온도의 결정은 항온조를 2℃씩 올리거나 내림으로써 파괴되는 온도와 파괴되지 않는 온도를 측정하며, 취약온도는 다음 식에 따라 계산한다<sup>13)</sup>.

$$T_b = T_h + \Delta T \left( \frac{S}{100} - \frac{1}{2} \right)$$

여기에서  $T_b$ : 취화 온도(℃)

$T_h$ : 시험편 모두가 파괴된 온도(℃)

$\Delta T$ : 온도의 상승 간격(℃)

S: 파괴되지 않은 온도로부터 모두 파괴된 온도까지의 각 시험 온도에서 파괴된 시험편의 백분을 합계

### 3.3.3 유동성 평가

고온에서 시료의 용융점도를 측정하여 유동성을 평가하였는데, 우선 시편을 두께 2mm, 직경 25mm의 디스크 형태로 제조한 후 Rheometric社의 모델 RDA-II(parallel plate mode)를 사용

하여 0.5% strain, 2rad/sec frequency 조건에서 100~300℃까지 temperature sweep을 실시하여 유동성을 평가하였다.

## 4. 결과 및 고찰

현재 사용되고 있는 열 수축 쉬-트용 점착제는 내한성이 -30℃보다 높아 저온에서 빨리 취화되고, 본래의 점착 특성을 상실하여 외부 응력에 대해 탈 점착을 쉽게 일으킴으로서 음극방식 효율을 저하시켜 가스배관의 안전성을 위협하는 요인으로 작용한다. 따라서 본 연구에서는 이러한 단점을 극복하기 위해 저온 환경에서 점착제의 고유성질을 지닐 수 있도록 -30℃ 이하의 내한성 및 가스관과 강하게 점착할 수 있도록 4.5Kgf/25mm 이상의 점착력을 확보하고, 토치로 열을 가했을 때 가스배관 용접부와 점착제의 균일한 점착을 유도하기 위해 점착제의 유동성 향상에도 초점을 맞추어 물성을 평가하였다.

### 4.1 파라핀 프로세스 오일의 영향

파라핀 프로세스 오일은 가소제로서 고무의 가소성을 높여서 내한성을 향상시킬 목적으로 투입하였으며, 부틸 고무와 상용성이 우수하다고 알려져 있다. 우선 부틸 고무 100phr, 점착부여제(T-1080) 100phr, 폴리부텐(HV-300) 50phr, 카본블랙(N550) 20phr, CaCO<sub>3</sub> 20phr, 산화아연 5phr의 기본조성에 파라핀 프로세스 오일(P-3)을 20~50phr 까지 증량시켜 물성을 평가하였다. 오일의 증량에 따른 내한성, 박리 점착 강도 및 유동성 변화를 그림 4에 나타내었다.

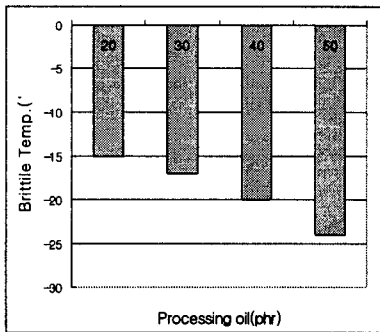
오일의 함량이 증가할수록 내한성은 급격히 향상되었는데, 이는 T<sub>g</sub> 값이 매우 낮은 파라핀 프로세스 오일이 점착체에 유연성을 부여하여 저온에서 점착제가 취화되지 않도록 하였기 때문이라 생각된다. 이와는 반대로 오일의 증량에 따라 점착제의 내부 응집력이 감소하여 박리 점착 강도는 저하되었다. 또한 오일의 점도가 매우 낮기 때문에 증량에 따라 유동성이 향상됨을 알 수 있었다. 따라서 4.5Kgf/25mm 이상의 박리 점착 강도를 유지하기 위하여 파라핀 프로세스 오일의 함량을 20phr로 선정하였다.

### 4.2 점착부여제의 영향

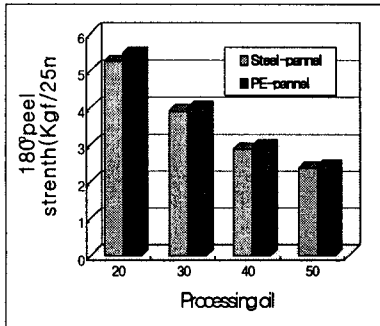
부틸 고무 100phr, 파라핀 프로세스 오일 20phr, 폴리부텐(HV-300) 50phr, 카본블랙(N550) 20phr, CaCO<sub>3</sub> 20phr, 산화아연 5phr의 조성에 점착부여제의 종류 및 함량(100~50phr)을 변화시키면서 물성을 평가하였다. 점착부여제의 함량에 따른 내한성, 점착 박리 강도 및

유동성 변화를 그림 5에 나타내었다. 점착부여제가 감량될수록 내한성은 조금씩 향상되었는데, 이는 내한성의 척도인 취화 온도가 각 조성의 Tg의 함수이고, 점착부여 수지의 Tg는 부틸 고무에 비해 상대적으로 높기 때문에 수지의 농도가 감소함에 따라 점착제의 Tg를 낮추어 결과적으로 내한성을 향상시킬 수 있었으며, 로진 에스테르가 석유계(T-1080) 수지보다 우수하였다.

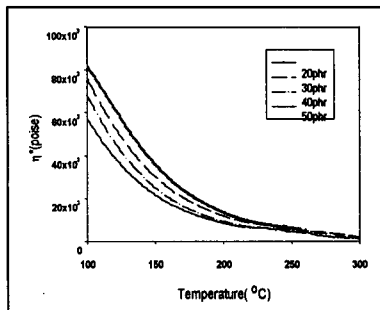
이와는 반대로 바리 점착 강도는 석유계 수지가 로진 유도체보다 훨씬 우수하였으며, 석유계 수지 60phr일 때 최대의 점착력을 나타내었다. 또한 바리 점착 강도 시험의 경우 석유계 수지를 사용한 경우는 응집파괴가 일어난 반면에, 로진 유도체를 사용한 경우는 점착파괴가 일어나 본 연구의 목적에 부합하지 않았으며 바리 점착 강도도 4.5Kgf/25mm를 충족시키지 못하였다.



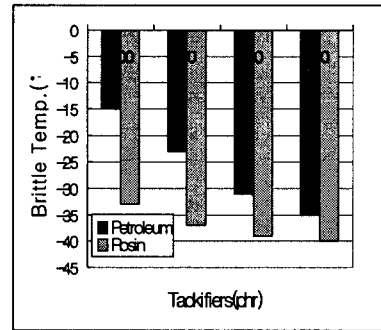
(a) brittle temp



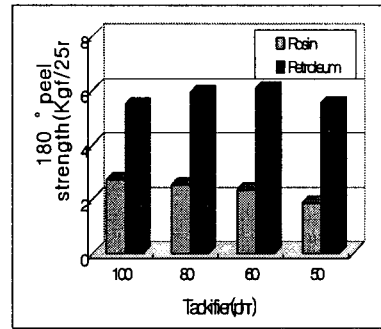
(b) peel strength



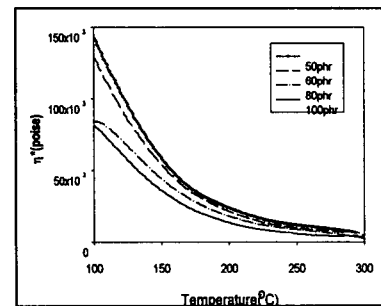
(c) dynamic viscosity



(a) brittle temp



(b) peel strength



(c) dynamic viscosity

Fig 4. The effect of paraffin processing oil on brittle temperature(a), 180 °peel strength(b), dynamic viscosity(c)

Fig 5. The effect of various tackifiers on brittle temperature(a), 180 °peel strength(b), dynamic viscosity(c)

유동성의 경우는 석유계 수지가 감량될수록 유동성은 저하되었다. 이는 석유계 수지의 분자량이 부틸고무보다 현저하게 낮기 때문이다. 따라서 내한성과 접착력이 균형을 이루고, 유동성이 다소 개선된 석유계 수지 60phr을 최적 함량으로 결정하였다.

### 4.3 폴리부텐의 영향

폴리부텐은 가소제로서 화학적 구조가 부틸고무와 유사하여 부틸고무에 대해 상용성이 우수한 것으로 알려져 있다. 폴리부텐은 분자량에 따라 여러 가지로 생산되고 있다. 부틸 고무 100phr, 파라핀 프로세스 오일 20phr, 점착부여제(T-1080) 60phr, 카본블랙(N550) 20phr, CaCO<sub>3</sub> 20phr, 산화아연 5phr의 조성에 폴리부텐의 분자량이 서로 다른 1350(HV-300)과 750(HV-35)을 각각 선정하고, 함량을 50~100phr까지 증량시키면서 물성을 평가하였다.

그림 6에서는 폴리부텐의 박리 접착 강도를 그림 7은 유동성을 나타내었다. 폴리부텐의 함량이 증가할수록 박리 접착 강도는 감소하였다. 이는 점도가 낮은 폴리부텐의 증량으로 인하여 점착제의 내부 응집력이 저하되었기 때문이라고 생각되며, 고 분자량 폴리부텐이 저 분자량 폴리부텐 보다 박리 접착 강도를 향상시키는데 유리하였다.

폴리부텐은 베이스 폴리머에 비해 점도가 상당히 낮기 때문에 함량이 증가할수록 유동성을 향상시킬 수 있었으며, 접착력의 큰 손실이 없으면서 유동성을 최대한 향상시킬수 있는 분자량 1350인 폴리부텐 60phr을 선정하였다.

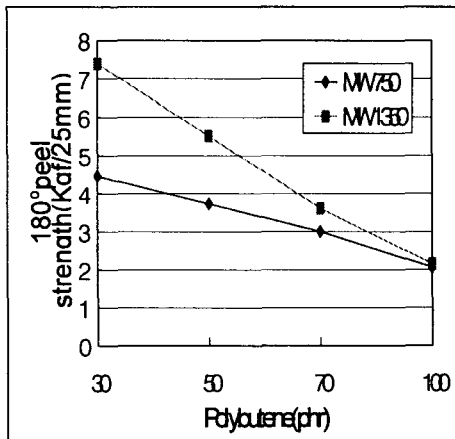


Fig 6. The effect of polybutenes on 180 ° peel strength

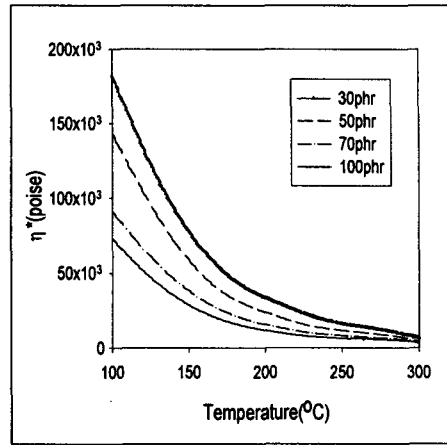


Fig 7. The flow behavior of adhesives as a function of temperature by increasing the content of polybutene(M<sub>w</sub> ; 1350)

### 4.4 충전제(Filler)의 영향

점착제의 응집력을 강화하고, 내구성을 향상시키기 위해 카본블랙(carbon black)의 입자 크기가 다른 N550(FEF)과 N220(ISAF)을 선택하여 함량을 변화시키면서 물성을 상호 비교하였으며, 가격 저하를 위하여 탄산칼슘을 증량제로 사용하였다.

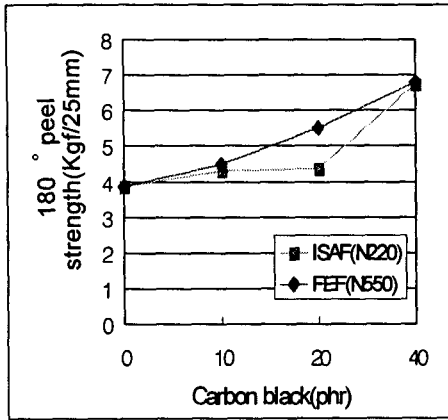
우선 부틸 고무 100phr, 파라핀 프로세스 오일 20phr, 점착부여제(T-1080) 60phr, 폴리부텐(HV-300) 60phr, CaCO<sub>3</sub> 20phr, 산화아연 5phr의 조성에 카본블랙의 종류 및 함량(0~40phr)에 따른 박리 접착 강도와 내한성을 그림 8에 나타내었다.

카본블랙의 함량이 증가할수록 점착제의 응집력이 향상되어 박리 접착 강도는 증가되었다. 카본블랙의 입자가 큰 N550이 N220에 비해 조금 더 우수하였으며, N220의 박리 접착 강도는 20phr까지는 뚜렷한 변화를 보이지 않았으나 40phr에서는 급격히 향상됨을 알 수 있었다.

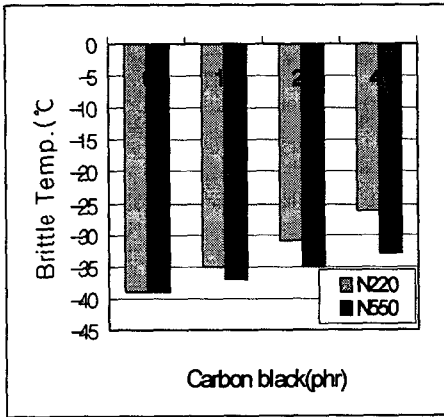
내한성의 경우 카본블랙을 증량시킬수록 점착제의 응집력이 강화되어, 사슬의 유연성을 방해하므로 내한성은 열악해졌고, N220의 경우 N550보다 훨씬 빨리 열악해졌다.

그림 9은 카본블랙의 함량이 증가함에 따라 점착제의 응집력 강화로 인하여 용융점도가 높아짐을 알 수가 있었고, 접착력(4.5Kgf/25mm)과 내한성(-30℃)을 확보할 수 있는 최저농도인 N550, 20phr이 적정수준이었다.





(a) brittle temperature



(b) peel strength

Fig 8. The effect of various carbon black on 180 ° peel strength(a) and brittle temperature(b)

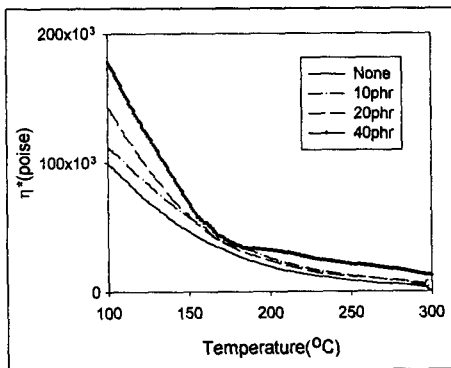
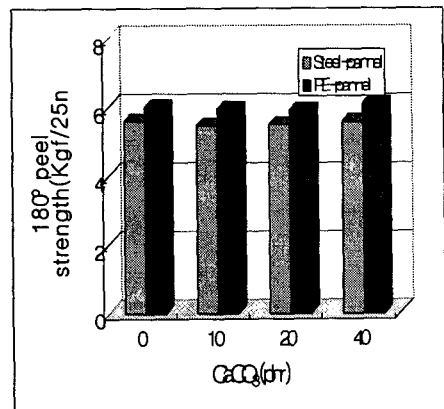


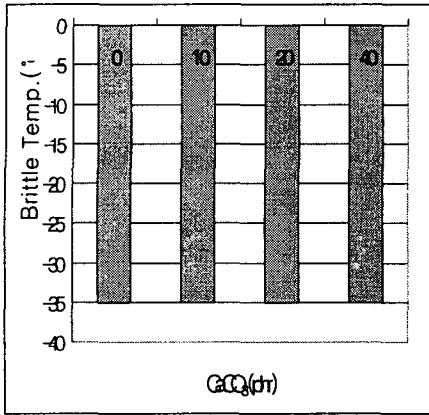
Fig 9. The flow behavior of adhesive of temperature by increasing the contents of carbon black (N550)

가격저하를 위해 사용된 탄산칼슘의 실험은 카본 블랙이 존재할 때와 존재하지 않을 때의 두 가지 형태로 나누어서 실시하였다. 우선 부틸 고무 100phr, 파라핀 프로세스 오일 20phr, 점착부여제(T-1080) 60phr, 폴리부텐(HV-300) 60phr, 카본 블랙(N550) 20phr, 산화아연 5phr의 조성에 탄산칼슘을 0~40phr 까지 증량하여 물성을 평가하였으며 박리 접착 강도와 내한성 및 유동성을 그림 10에 나타내었다. 그림 11은 부틸 고무 100phr, 파라핀 프로세스 오일 20phr, 점착부여제(T-1080) 60phr, 폴리부텐(HV-300) 60phr, 산화아연 5phr의 조성에 탄산칼슘을 0~40phr 까지 함량을 증가시켰을 때 박리 접착 강도와 내한성에 대한 그림이다.

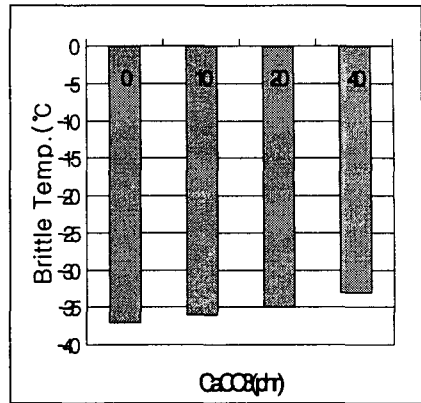
우선 카본블랙과 함께 첨가되었을 때 탄산칼슘은 점착제의 물성에는 어떠한 영향도 미치지 못하였는데, 이는 카본블랙의 영향력이 지배적으로 작용하였기 때문이라고 생각된다. 탄산칼슘을 단독으로 사용하였을 경우 함량에 따라 작지만 미소한 영향력을 나타내었으며 박리 접착 강도는 4.5Kg/25mm를 미달하여 단독으로 사용할 수 없음을 알 수 있었다. 또한 박리 접착 강도 시험의 경우 폴리에틸렌 판넬의 경우가 스틸 판넬의 경우 보다 다소 높은 박리 접착 강도를 나타내었는데, 이는 기재의 변형 정도가 스틸보다 폴리에틸렌이 많았기 때문이라고 사료된다. 앞의 결과로부터 탄산칼슘은 점착제의 저 가격화를 위해 다량으로 투입될 수 있으며, 카본블랙과 함께 첨가되는 것이 바람직한 것으로 사료된다.



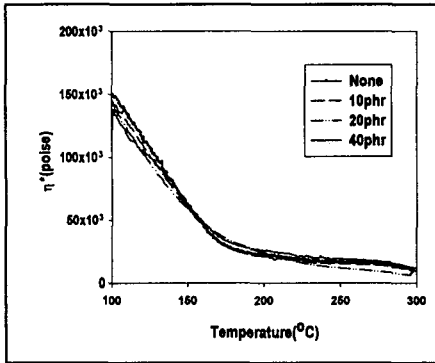
(a) brittle temperature



(b) peel strength

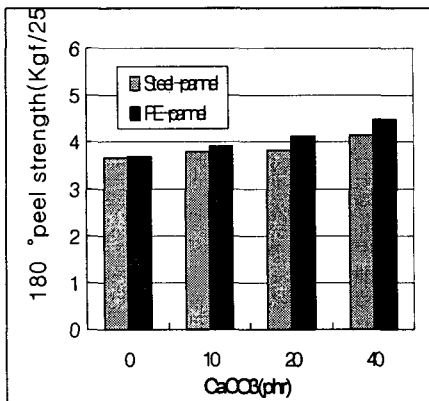


(b) peel strength



(c) dynamic viscosity

Fig 10. The effect of calcium carbonate on the 180 ° peel strength(a) and brittle temperature(b), dynamic viscosity(c) in the presence of carbon black(20phr)



(a) brittle temperature

Fig 11. The effect of calcium carbonate on the 180 ° peel strength(a) and brittle temperature(b) in the absence of carbon black(20phr)

## 5. 결 론

본 연구에서는 각 구성성분의 종류 및 함량을 변화시키면서 열 수축 쉬-트용 점착제의 요구 물성인 박리 접착 강도, 내한성, 유동성을 평가한 결과 아래와 같이 최적의 조건들을 도출할 수가 있었다.

파라핀 프로세스 오일의 농도가 증가할수록 내한성과 유동성을 향상시킬 수 있었으며, 박리 접착 강도를 고려할 때 적정 함량은 20phr이었다.

점착 부여제의 경우 석유계(T-1080) 수지가 로진 유도체보다 우수한 박리 접착 강도를 나타내었고, 로진 유도체와는 달리 응집과괴를 일으켜 목적하는 바와 부합함을 알 수 있었다. 석유계 수지가 감량될수록 용융점도가 높아져 유동성이 저하됨을 알 수가 있었다. 또한 내한성, 접착력, 유동성을 고려할 때 최대의 접착력을 가지는 석유계 수지 60phr을 최적의 함량으로 선정하였다.

폴리부텐은 저 분자량에 비해 고 분자량이 훨씬 우수한 물성을 나타내었으며, 함량이 증가될수록 내부 응집력이 저하되어 접착력을 저하시킨다는 것을 알 수 있었으며 분자량 1350(HV-300)인 폴리부텐 60phr을 최적함량으로 선정하였다.

충진제의 경우 카본블랙은 입자 크기가 큰 N550(FEF)이 열 수축 쉬-트용 점착제의 물성 향상에 유리하였으며, 저 가격화를 위해 탄산칼슘을 첨가할 때 카본블랙과 함께 투입되어야 한

다는 것을 알 수 있었다.

### 감사의 글

본 연구는 1997년도 한국가스공사 연구개발원의 대학 협력과제 연구비 지원에 의해 연구되었으며, 이에 감사 드립니다.

### 참고 문헌

1. 일본 점착학회, 점착 핸드북, 173, 343(1980).
2. 빙광은, 박용인, 고분자 과학과 기술 제 6권 6호, 585, 587(1995).
3. John Wiley & sons, Encyclopedia of Polym. Sci. & Eng. 13, 345(1988).
4. Glenview, Glossary of Terms Used in Pressure sensitive Tape Industry, Pressure Sensitive Tape Council(PSTC), III(1959).
5. Frank W. Reinhart, Adhesion and Adhesive, Fundamentals and Practice, P.11, Society of Chem. Ind. (1954).
6. G. R. Hamed, Rubber Chem. Technol., 54, 576(1981).
7. John Wiley & sons, Encyclopedia of Polym. Sci. & Eng., 1, 509(1985).
8. C. W. Hock, J. Polym. Sci., Part C 3, 139(1963).
9. K. Kamagata, H. Kosaka, K. Hino, and M. Toyama, J. Appl. Polym. Sci., 15, 483(1971).
10. Donatas Satas, Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology 2nd, 168, 377(1989).
11. Derek W. Aubrey, Rubber Chem. Technology, 61., 449(1987).
12. 조길원, 이대호, 고분자 과학과 기술 제 6권 6호, 545(1995).
13. 한국 산업 규격, KS M 6676(1995).
14. American Society for Testing and Materials D 1000(1993).