

## 폴리아미드계 수지를 이용한 핫멜트 접착제의 기능향상 - (II) 테르펜수지의 영향 -

정 경 호 · 홍 영 근 · 전 영 식\*

수원대학교 공과대학 고분자공학과, \*서일화학(주)  
(1997년 11월 3일 접수, 1998년 1월 24일 채택)

### Functional Improvement of Hot Melt Adhesive Using Polyamide Type Resin - (II) The Effects of Terpene Resin -

Kyung-Ho Chung, Young-Keun Hong, and Young-Sik Chun\*

Dept. of Polymer Engineering, The University of Suwon, Suwon 440-600, Korea

\*Seo-II Chemical Co., Kyunggi-do 425-110, Korea

(Received November 3, 1997, Accepted January 24, 1998)

**요 약 :** 핫멜트 접착제는 최근 대두되고 있는 환경적인 요구사항들을 충족시킬 수 있는 무용제형이고 접착공정의 자동화가 가능하기 때문에 널리 사용되고 있다. 본 연구에서는 핫멜트 접착제의 기본 수지로서 폴리아미드 단일중합체 대신 나일론 6, 나일론 66, 나일론 12로 이루어진 CM831(랜덤중합체)과 843P(블록중합체) 형의 두 종류 수지를 사용하여 핫멜트 접착제를 제조하였다. 결과에 의하면 접착제 자체 강인성을 크게 손상하지 않는 범위에서 가능한 한 낮은 용융점도를 갖는 조건은 CM831/843P 수지 블렌딩 비율이 약 75/25~50/50임을 알 수 있었다. 접착성 향상과 더불어 피착제와의 젖음 특성 향상을 위해 접착부에 수지로 테르펜 수지를 사용하였다. 테르펜 수지는 약 10 wt.% 첨가되었을 때 현 시스템의 용융온도와 용융점도를 감소시키고, 접착제 자체 강인성은 증가시키는 접착제 측면에서 바람직한 결과를 나타냈다. 또한 접착제의 유변학적 특성도 전형적인 비뉴턴 거동으로부터 테르펜수지 첨가로 인해 뉴턴 거동에 가까워졌다.

**Abstract :** Hot melt adhesive which is solventless type has been widely used due to the possibility of automated adhesion process. The main purpose of this study is the development of polyamide based hot melt adhesive to improve the property of conventional ethylene-vinyl acetate hot melt adhesive, which has an inherent problem against heat resistance. In this study, it was found that the terpolymers of nylon 6, nylon 66, and nylon 12(CM831, 843P types) instead of nylon homopolymer were suitable base resins for hot melt adhesive, since the disruption of regularity in the polymer chains reduced the crystallinity, resulting in lower melting point and melt viscosity. According to the results, the optimum adhesion property could be obtained by the using 75/25~50/50 weight ratio of CM831/843P resin as a base resin. Terpene resin was used as tackifier to improve adhesion and wetting properties. The best result can be obtained with the 10 wt.% addition of terpene resin. The terpene resin acted as proper tackifier in this system, which decreased the melt temperature and viscosity, but increased the mechanical strength of adhesive itself. Also, the rheological property of the adhesive changed from typical non-Newtonian behavior to Newtonian behavior as terpene resin was added.

#### 1. 서 론

최근 산업 기술의 발전이 자동차, 전기 전자 산업 등의 조립 산업 분야에서 현저히 이루어졌으며 이에 따라 접착제에 대한 요구가 다양화되어 접착제 제조에 있어서 대량 생산형에서 다품종 소량 생산형의 기술 개발로 변천되고 있다. 접착 속도가 빠르며, 접착 공정의 자동화가 가능한 핫멜트 접착제는 열가소성 수지가 주 성분인 100% 고형분의 접착제로서 열에 의해 용융되어 피착제에 도포되어지고 압착된 후 냉각에 의해 고체화되어 접착이 이루어지는 접착제이다. 용제 등의 증발에 의해 접착이 달성되는 다른 종류 접착제와는 달리 핫멜트 접착제는 피착제와의 화학적 친화성과 mechanical keying 효과에 의해 접착이 달성된다. 핫멜트 접착제는 1) 순간 접착이 가능하여 생산성 향상에 기여, 2) 각종 재료에의 접착 가능, 3) 무용제이므로 중독, 화재 위험 없음, 4) heat seal 성이 있어 재가열 접착 가능, 5) 습기 및 산소에 대한 보호성 우수, 6) 화학적으로 안정해서 인체에 무해 등 여러 가지 장점으로

포장, 제본, 목공, 건축, 자동차, 섬유, 전기 관련 등 많은 분야에 사용하는 접착제이지만, 열가소성 수지를 사용하기 때문에 내열성에는 본질적으로 한계가 있으므로 핫멜트 접착제의 내재한 단점을 개선하여 고기능의 접착제로 개발하는 데에 본 연구의 주된 목적이 있다.

핫멜트 접착제의 가장 널리 사용되는 기본 수지는 에틸렌-비닐 아세테이트(EVA) 공중합체이지만 그들의 내열성 한계 때문에 폴리에스테르와 폴리아미드계 수지들이 핫멜트 접착제의 내열성, 용제 용해성, 접착성 등을 개선하기 위해 연구되어지고 꾸준히 사용량이 증가하는 추세에 있다[1-3]. 핫멜트 접착제로서 폴리아미드계 수지의 사용은 최초 1959년에 시작한 것으로 나타나 있다[4]. 고성능 폴리아미드 핫멜트 접착제는 EVA에 비해 최소한 1.5-2배 가량의 인장강도를 가지고, 또한 약 150°C까지의 사용 온도에 적합하기에 구조물에 적용 가능케 한다. 핫멜트 접착제로 사용되는 대부분의 폴리아미드는 섬유용이 아닌 단량체에 기본을 둔 폴리머, 더욱 일반적으로는 공중합체를 사용하고 있다. 섬유용으로 개발된 폴리아미드는 접착제로 사용하기에는 용융점이 매우 높기 때문에 용융

점을 낮추고 세트 타임을 증가시키기 위해 공중합체를 주로 사용한다. 락탐을 단일중합 시키거나 dibasic acid와 diamine을 반응시키면 섬유용으로 적절한 고융점의 폴리아미드나 엔지니어링 플라스틱을 얻을 수 있다. 이러한 폴리머들은 핫멜트 접착제의 베이스 수지로 사용하기에는 상당히 고융점일 뿐만 아니라 용융점도가 너무 높다. 그러나 이상의 모노머를 이용하여 공중합체나 삼원공중합체를 만들면 폴리머 사슬의 규칙성을 방해하여 결정도를 낮춤으로써 용융점의 강하와 더불어 더욱 유연한 물성을 나타낼 수 있기 때문에 핫멜트 접착제의 기본 수지로서 적절하리라 여겨진다.

핫멜트 접착제의 경우 적용할 때는 점도가 낮고, 가능한 한 뉴턴 거동을 보이는 것과 동시에 고화 후 강인한 물성을 나타내는 것이 최적의 접착제 조건이라고 할 수 있다. 본 연구에서는 폴리아미드계 수지에 접착부여수지로서 테르펜수지를 첨가하여 접착제를 제조하였고, 첨가된 테르펜수지가 접착제 자체물성과 최종 접착력에 미치는 영향에 관해 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 폴리아미드계 핫멜트 접착제 배합설계

핫멜트 접착제로 사용되는 대부분의 폴리아미드는 앞서 언급한 바와 같이 주로 공중합체를 사용하고 있다. 그러나 이러한 수지들은 다소 brittle하여 다공성 기질에는 잘 접착되지만, 유연성을 증진시키거나 비다공성 기질의 접착을 증진시키기 위해서는 여러 다른 화합물로 배합하여 개질시켜야 한다. 본 연구에서는 베이스 폴리머로 CM831과 843P형의 폴리아미드 수지(Toray Co.)와 접착 부여수지로서 테르펜수지를 사용하였다. CM831과 843P 수지는 소형 압출기(Model BauTech BA916)를 사용하여 130°C에서 100/0, 75/25, 50/50, 0/100의 무게비로 블렌딩하여 기본 접착제를 준비하였다. 테프론으로 코팅된 비이커를 130°C로 유지된 가열벤트에 위치시키고, 고상의 각 접착제를 균일하게 용융시킨 후 기계적것제로 교반하면서 약 10분 동안 소량씩 테르펜수지를 혼합하였다. 배합이 완료된 접착제는 테르펜수지의 분산을 더욱 확실시키기 위해 유리막대를 이용하여 인위적으로 1~2분간 추가 교반하였다. 혼합한 테르펜수지의 양은 5, 10, 15, 20 wt.%였다. 테르펜수지가 약 15 wt.% 이상 첨가될 때 몽치는 현상이 발생하여 분산이 다소 어려워짐을 알 수 있었다. 접착제 배합설계 연구는 실제 상당히 어렵고 시간을 요하는 문제이므로 여러 가지 조합으로 접착제를 설계한 후 다음의 방법에 따라 체계적인 데이터가 구축되면 노하우로서 감추어져 있는 배합설계의 실마리가 풀릴 수 있을 것으로 기대된다.

## 2.2. 실험방법

### 2.2.1. 용융흐름지수와 용융점도 및 용융점

핫멜트 접착제의 최적 적용 조건을 구축하는 데에는 해당 접착제의 유변학적 거동을 조사하는 것은 필수적이다. 왜냐하면 폴리머의 유변거동은 그 폴리머로 제조된 접착제의 물성을 크게 좌우할 것이기 때문이다. 일반적으로 폴리머의 유변거동은 온도, 압력, 사출속도, 분자량 및 분자량 분포, 폴리머 구조 등에 크게 의존한다. 본 연구에서 사용된 CM831과 843P 베이스 폴리머는 'Brookfield' 점도계를 이용하여 160, 190, 210°C에서 용융 점도를 측정하였다[5]. 또한 Brookfield 점도계로는 적용할 수 있는 전단율에 한계가 있기 때문에 capillary rheometer(KAYENESS Model 9052)를 이용하여 135°C에서 배합에 따른 접착제의 용융흐름지수와 용융점도를 측정하였다. 이들은 전형적으로 비뉴턴 특성을 나타냈기 때문에 전단율(shear rate)과 전단 시간(shearing time) 등에 따라 유변거동을 조사하였다. 또한 melting point apparatus(Electrothermal 9100)를 이용하여 용융점을 측정한 후 DSC 결과와 비교하였다.

### 2.2.2. 접착제 물성

접착 joint의 강도는 접착되어지는 물질과 접착제 사이 계면의 결합력뿐만 아니라 접착제 자체의 역학적 에너지를 열로서 소비할 수 있는 능력에도 크게 의존한다[6]. 따라서 접착제 자체의 용력-변형 특성을 조사함에 의해 조성에 따른 접착제의 접착력에 대한 기여도를 예측할 수 있을 것이다(용력-변형 곡선의 아래 면적을 비교함에 의해 조성에 따른 접착제의 에너지 소비 능력 즉, toughness 비교 가능). 배합된 접착제를 Minimax(Bau Tech Model BA915)를 이용하여 인장 시험을 얻었다. ASTM D638-90에 따른 인장 시험은 Lloyd사의 인장시험기를 이용하여 상온과 15 mm/min의 crosshead speed의 조건에서 접착제의 인장물성을 측정하였다. Strain rate는 0.5 min<sup>-1</sup>이다. 또한 측정된 용력-변형 곡선 아래의 면적으로부터 각 시험의 파단에너지(E<sub>b</sub>, energy at break)를 구하여 접착력에 영향을 끼치는 접착제 자체의 강인성(toughness)을 비교하였다.

### 2.2.3. 접착력 실험

본 연구에서 제조된 핫멜트 접착제를 사용하여 steel을 접착시킨 후 접착력은 ASTM D1002-72에 따른 lap shear geometry를 이용하여 평가하였다. 피착제의 표면처리 상태에 따라 접착력 차이가 나타나는 결과는 이미 전보에 발표된 바 있고[5], 본 실험에서는 단지 테르펜수지의 접착력에 미치는 영향을 평가하기 위해 피착제인 steel을 표면처리하지 않은 상태에서 접착력 실험을 하였다. 또한 피착제로 범용 폴리스티렌을 사용하여 접착제 자체의 물성이 접착력에 미치는 영향을 재확인 하였다. 접착력은 접착제의 조성에 크게 의존하겠지만 접착제의 인장물성 평가로부터 예상된 최적 조성으로 접착제를 구성한 후 접착 실험을 하였고 기존의 EVA 접착제를 이용한 경우와 접착력을 비교하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 폴리아미드 수지의 분석

본 연구에서 사용된 CM831과 843P형의 폴리아미드 수지는 나일론 6, 나일론 66 및 나일론 12로 구성되어 있다는 정보 이외에는 알려지지 않아 수지의 기본 분석을 행하였다. 기본 분석결과에 따르면 전보에서 보고된 바와 같이[5] 두 수지가 나일론 6, 나일론 66 및 나일론 12로 이루어져 있을지라도 합성과정에서 다르리라 예상되었으며, CM831 수지는 랜덤중합체이고 843P 수지는 블록중합체인 가능성을 예시한 결과라고 사료되었다. 또한 두 수지는 나일론 6, 나일론 66 및 나일론 12의 단일중합체 보다 용융점이 상당히 감소하여 접착제로 사용하기에 적합함을 알 수 있었다.

### 3.2. 용융흐름지수와 용융점도 및 용융점

CM831과 843P 수지 자체와 두 수지의 블렌딩 비율에 따른 용융흐름지수(MI), 용융점 및 용융점도의 변화가 Figs. 1~3에 나타나 있다. 이후 수지 조성에서 CM831이 50%와 75%일 경우 각각 50/50과 75/25로 표기한다. 뒤의 숫자는 843P 수지의 wt.%를 의미한다. 용액점도법을 이용하여 고유점성도를 측정한 결과 CM831과 843P 수지의 고유점성도는 각각 270 dl/g과 310 dl/g였다[5]. Fig. 1에 나타난 바와 같이 135°C에서 MI는 각각 35와 6cc/10 min 이고, 843P 수지의 양이 증가할수록 MI는 감소하였다. 두 결과를 비교해 볼 때 조성은 같을지라도 843P 수지가 CM831 수지보다 분자량과 용융점도가 높음을 예상할 수 있었다. 또한 Fig. 1은 CM831, 843P, CM831과 843P 수지 블렌딩 비율이 75/25와 50/50인 조성에 테르펜수지의 첨가에 따른 MI의 변화를 나타내는데 테르펜수지의 첨가량이 증가함에 따라 MI는 증가했다. 분자량이 큰 843P의 비율이

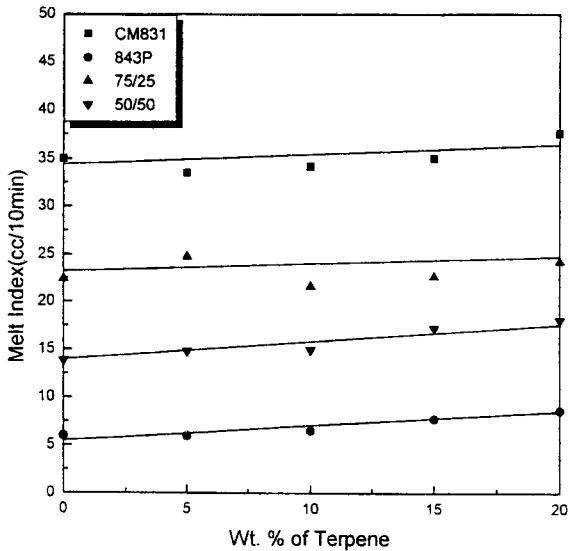


Fig. 1. The change of melt index with the wt.% of terpene resin. (■ ; CM831, ● ; 843P, ▲ ; 75/25, ▼ ; 50/50)

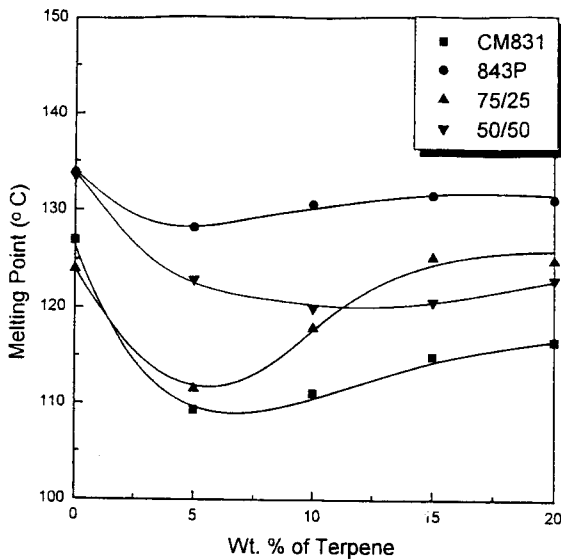


Fig. 2. The change of melting point with the wt.% of terpene resin. (■ ; CM831, ● ; 843P, ▲ ; 75/25, ▼ ; 50/50)

큰 조성일수록 테르펜수지에 의한 MI의 증가 경향도 다소 뚜렷했다. Fig. 2는 접착제 조성에 따른 용융점을 나타내는데 CM831과 843P 수지의 용융점은 DSC에 의해 얻은 용융온도보다 높았다. DSC 결과에 의하면 CM831 수지의 경우 약 112°C 근처에서 하나의 흡열 피크를 보인 반면, 843P 수지 경우 약 111, 123, 135°C에서 뚜렷한 3개의 흡열 피크를 나타냈다[5]. 본 연구에서 melting point apparatus를 이용하여 측정된 용융점의 의미는 정확한 용융온도이기 보다는 접착제 적용시 더욱 중요한 고체→액체 상변화인 물리적인 용융점이라고 할 수 있다. 이는 DSC 결과가 최초의 결정 부분이 용융되기 시작하여 최종 결정 부분이 용융될 때까지의 용융지역의 평균값이면 melting point apparatus에 의해 얻은 Fig. 2의 결과는 결정부분이 용융되어 고체로부터 액체 형태로 전환되는 상변화 온도이므로 DSC 결과 보다 높은 값을 얻는 것은 당연하다고 여겨진다. 용융점 data는 용융점 측정장치를 이용

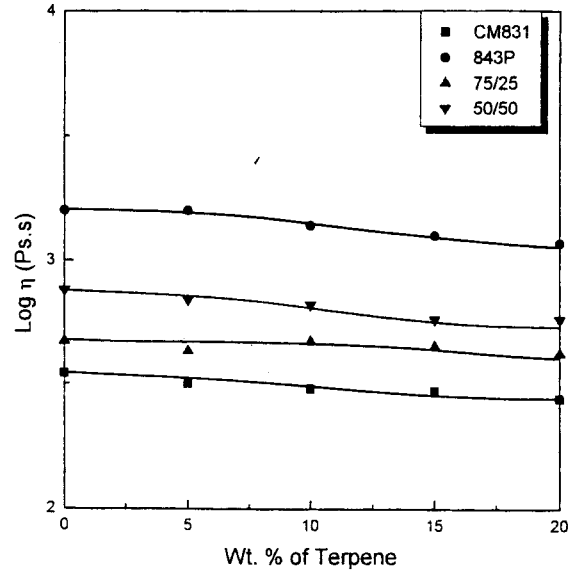


Fig. 3. The change of melt viscosity with the wt. % of terpene resin. (shear rate ; 100 sec<sup>-1</sup>) (■ ; CM831, ● ; 843P, ▲ ; 75/25, ▼ ; 50/50)

하여 온도를 상승시키면서 육안으로 관찰된 상변화(고체→액체) 온도이기 때문에 DSC에 의한 결과보다 핫멜트 접착제의 적용온도에 관한 더욱 실질적인 정보를 제공한다. 또한 접착제 적용의 측면에서 보면 이러한 물리적인 용융점이 더욱 중요하리라 판단된다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 접착제 조성에서 분자량이 작은 CM831 수지의 비율이 약 75 wt.% 이상에서 용융점은 급격히 감소하였다. 테르펜수지의 첨가에 따른 용융점 변화 경향은 Fig. 1의 MI 결과와 유사하게 테르펜수지의 첨가로 용융점이 감소하는데 특히, 약 5~10 wt.% 첨가되었을 때 용융점이 감소하다가 그 이상에서 다소 증가하는 경향을 보이는 것은 아마도 15 wt.% 이상 첨가하였을 경우 테르펜수지의 분산이 어려워지기 때문인 것으로 판단되었다. 현재는 테르펜수지 첨가시 나타나는 실험적인 현상으로부터 판단하였지만 추후 전자현미경 등을 이용한 분석을 통해 분산도의 정립이 요구된다. 일반적으로 고분자 물질은 비뉴턴 특성을 나타내므로(즉, 점도는 전단속도와 시간의 함수) 일정한 전단속도 아래에서 전단시간에 따른 CM831과 843P 수지들의 용융점도 변화를 Brookfield 점도계를 사용하여 160, 190, 210°C의 온도에서 측정하였다[5]. 결과에 의하면 843P 수지로 이루어진 접착제의 용융점도는 CM831 수지로 이루어진 경우보다 약 4~7배가량 높았으며 더욱 현저한 비뉴턴특성을 나타냈다. 비뉴턴특성을 나타내는 주 원인은 분자간 얽힘 때문인데, 따라서 분자량이 큰 843P 수지의 분자간 얽힘 정도가 훨씬 높음을 알 수 있었다. 또한 온도가 증가함에 따라 열운동에 의해 분자간 얽힘이 서서히 풀려 비뉴턴 특성은 크게 줄어들었다. 또한 접착제의 용융점도는 843P와 CM831 수지를 적절히 블렌딩하므로써 조절될 수 있음을 알 수 있었다. Fig. 3은 135°C에서 capillary rheometer를 이용하여 측정된 수지 블렌딩 비율과 테르펜수지 첨가에 따른 용융점도 결과를 나타내는데, 각 용융점도는 100 sec<sup>-1</sup>의 전단속도에서 얻은 data들이다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 843P 수지의 비율이 증가할수록 역시 용융점도는 증가하였고, 테르펜수지의 첨가에 따라 용융점도는 다소 감소함을 알 수 있었다. 이상의 결과를 종합해 볼 때 테르펜수지는 접착제의 용융점도를 감소시켜 접착제 적용시 젖음(wetting) 능력을 더욱 향상시킬 수 있었다. 일반적으로 용융점도를 감소시켜 젖음을 향상시키면 접착제 자체의 기계적 물성은 감소하지만, 만일 더불어

Table 1. Reduced Percentage of Viscosity with the Increasing Shear Rate from 100sec<sup>-1</sup> to 1000sec<sup>-1</sup>

Composition wt.% of Terpene	Composition			
	CM831	75/25	50/50	843P
0	22	38	52	65
5	20	32	46	55
10	18	31	46	56
15	23	36	46	58
20	24	34	44	57

향상된다면 접착제 측면에서는 매우 바람직한 현상이다. 이는 가소제의 경우 용융점도와 기계적 물성을 동시에 감소시키고, 충전제의 경우 용융점도와 기계적 물성을 동시에 증가시키는 일반적인 경향과 비교해 본다면 접착부여수지의 대표적인 특징이라고 사료된다. 아마도 고화 후 strain induced crystallization 현상이 이에 크게 기여하였을 것으로 예상되었다. Table 1에는 135℃에서 전단속도를 100 sec<sup>-1</sup>부터 1000 sec<sup>-1</sup> 까지 증가시킬 때 각 접착제 조성들의 용융점도 감소 factor를 %로 나타내었다. Table 1에 나타난 바와 같이 분자량이 큰 843P 수지의 양이 증가할수록 점도 감소율은 증가하였고, 테르펜수지의 첨가로 큰 변화는 발견되지 않았지만 점도 감소율이 다소 감소하였다. 분자량이 증가할수록 더 많은 수의 분자 얽힘이 존재하기 때문에 외부 자극에 의해 분자 얽힘이 풀릴 수 있는 확률이 더 높아 더욱 현저한 비뉴턴 특성을 나타내는 것으로 사료된다. 또한 테르펜수지의 첨가로 다소 비뉴턴 특성은 감소되었다.

3.3. 접착제의 인장물성

접착 joint의 강도는 접착되어지는 물질과 접착제 사이 계면의 결합력에 의해 결정되겠지만 계면에서의 결합력이 동일할 경우는 접착제 자체의 역학적인 에너지를 열로서 소비할 수 있는 능력, 즉 강인성에도 크게 의존한다. 만일 접착 joint에 응력이 가해지는 동안 많은 양의 역학적 에너지가 소비된다면 joint를 파괴하기 위해 더 많은 에너지가 공급되어야 하는 것을 의미한다. 예로서, polyethylene terephthalate(Mylar) 필름을 styrene-butadiene-styrene (SBS) triblock copolymer로부터 분리하는데 필요한 에너지가 styrene-butadiene copolymer(SBR)로 부터 분리하는데 필요한 에너지보다 더 많이 요구되는 결과가 문헌상에 나타나 있다[7, 8]. 사실상 SBS와 SBR은 화학 조성이 동일하기 때문에 Mylar와의 계면에서의 상호작용은 유사하리라 예상되지만 접착력의 차이는 SBS의 더 큰 에너지 소비능력과 응집인열강도(cohesive tear strength)의 결과 때문인 것으로 밝혀졌다. 따라서 접착제와 피착제간의 결합력과 더불어 접착제 자체의 강인성 역시 최종 접착력에 기인하는 중요한 요소임은 분명하다. 본 연구에서는 CM831 수지만을 사용할 경우 용융점도는 낮아 흐름 특성과 피착제와의 젖음 특성이 우수한 반면 자체 강인성이 낮고, 843P 수지만을 사용할 경우 강인성은 매우 높지만 용융점도 역시 매우 높아 흐름과 젖음 특성이 나쁘기 때문에 CM831과 843P 수지를 용융 블렌딩하여 접착제 제조를 시도하였다. 접착제의 점탄성 특성으로 인해 인장 물성은 시험온도와 인장속도에 의존하므로 상온과 15 mm/min의 crosshead speed의 일정한 조건에서 행해졌다. Fig. 4는 CM831, 843P, 75/25 및 50/50 수지들의 응력-변형 곡선을 나타내는데, CM831과 843P의 경우는 모듈러스도 높고 뚜렷한 항복응력(yield stress)을 나타내는 전형적인 플라스틱 거동을 보였지만 이들을 블렌딩할 경우 모듈러스의 감소와 신장율이 증가하는 전형적인 고무상 거동으로 전환되었다. 블렌딩 비율에 따른 접착제 자체의 최대응력과 변형률 및 응력-변형 곡선으로부터 각 조성의 파단

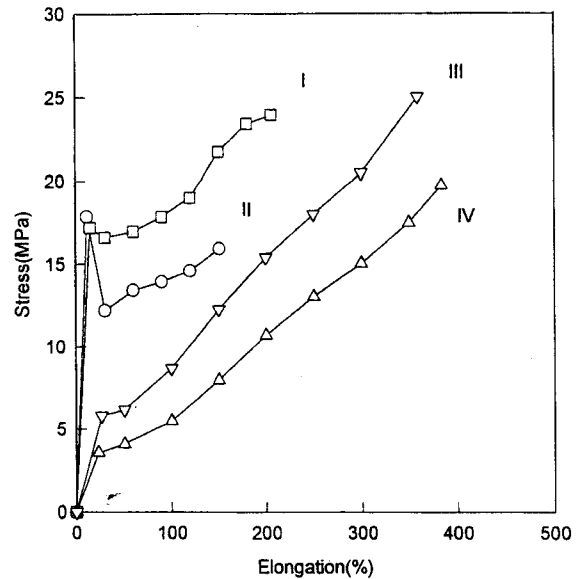


Fig. 4. The stress-strain behavior with the blending ratio of base resins. [I(□) ; 843P, II(○) ; CM831, III(▽) ; 50/50, IV(△) ; 75/25]

Table 2. Physical Properties of Adhesive with the Blending Ratio of Base Resins and wt.% of Terpene Resin

Composition	wt.% of Terpene	0	5	10	15	20
		CM831	σ <sub>b</sub> (MPa)	15.94	20.96	23.90
	ε <sub>b</sub>	1.51	2.12	2.79	2.37	3.08
	E <sub>b</sub> (J)	7.63 <sub>±1.95</sub>	9.79 <sub>±0.89</sub>	14.21 <sub>±2.40</sub>	11.30 <sub>±1.68</sub>	12.34 <sub>±2.84</sub>
75/25	σ <sub>b</sub> (MPa)	19.74				
	ε <sub>b</sub>	3.84				
	E <sub>b</sub> (J)	11.91 <sub>±1.95</sub>				
50/50	σ <sub>b</sub> (MPa)	19.86				
	ε <sub>b</sub>	3.50				
	E <sub>b</sub> (J)	13.83 <sub>±1.29</sub>				
843P	σ <sub>b</sub> (MPa)	23.94				
	ε <sub>b</sub>	2.06				
	E <sub>b</sub> (J)	14.53 <sub>±1.09</sub>				

에너지를 구하여 Table 2에 비교 하였는데 843P 수지 비율이 약 25 wt.% 이상 증가함에 따라 최대응력과 변형률은 급격히 증가하였고 약 50 wt.% 이상에서 변형률은 감소하였다. 또한 843P 수지 비율이 약 25~50 wt.%로 증가함에 따라 파단에너지는 급격히 증가하다 약 50 wt.% 이상에서 거의 일정하였다. 따라서 접착제의 강인성 증진의 관점에서 보면 가능한 한 843P 수지의 비율을 높이는 것이 우수한 접착결과를 얻을 수 있지만 강인성의 증가와 더불어 수반되는 용융점도의 상승도 고려해야 될 것이다. 핫멜트 접착제의 경우 적용시 점도가 낮고 더불어 가능한 한 뉴턴 거동을 보이는 것과 동시에 고착 후 강인한 물성을 나타내는 것이 최적의 접착제 조건이라고 할 수 있다. 따라서 이상의 결과를 비교해 볼 때 인장 물성을 크게 손상하지 않는 범위에서 가능한 한 낮은 용융점도를 갖는 조건은 CM831/843P 수지 블렌딩 비율이 약 75/25~50/50임을 알 수 있었다. Fig. 5는 CM831에 테르펜수지를 첨가

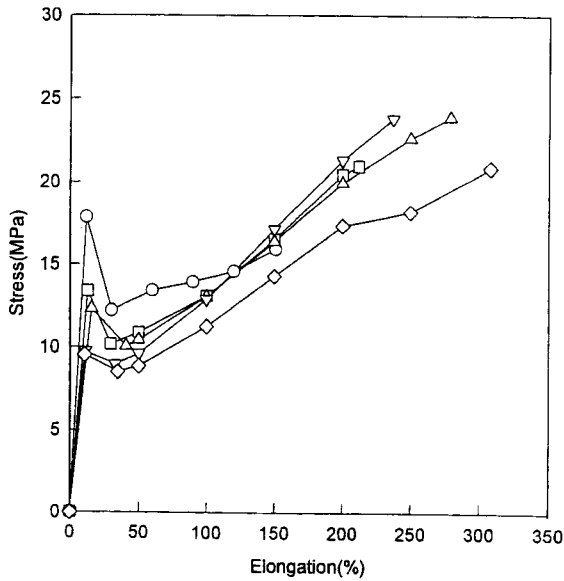


Fig. 5. The stress-strain behavior with the wt.% of terpene resin. (○ ; 0, □ ; 5, △ ; 10, ▽ ; 15, ◇ ; 20)

함에 따른 응력-변형 곡선을 나타낸다. 테르펜수지 첨가량에 따른 응력-변형 거동에 커다란 차이는 없어 data를 명확히 구분하기 어렵지만 전반적인 경향은 테르펜수지의 첨가로 항복응력과 모듈러스는 감소하고 신장률과 인장강도는 증가하는 뚜렷한 경향을 나타냈다. 즉, 테르펜수지의 첨가로 brittle-ductile 전이가 발생하였고 toughness가 증가하는 접착제 측면에서 바람직한 결과를 초래하였다. Table 2에 나타난 바와 같이 파단에너지도 테르펜수지를 첨가함에 따라 증가하다가 약 15 wt.% 이상에서는 다소 감소하였는데 이는 용융점 결과에서와 같이 15 wt.% 이상 테르펜수지를 첨가할 때 분산이 어려워지기 때문인 것으로 사료된다. 따라서 용융점도 data와 비교해 볼 때 본 시스템의 테르펜수지는 접착제의 용융점도는 감소시키면서 접착제 고화 후 기계적 물성을 증가시키는 효과적인 첨착부여수지이고 최대 첨가량은 약 10 wt.%임을 알 수 있었다.

3.4. 접착력

이상에서 제조된 접착제를 이용하여 steel-steel 접착을 시도하였고 기존의 EVA 접착제와 접착력을 Table 3에 비교하였다. Table 3에 나타난 바와 같이 폴리아미드계 접착제(75/25)의 접착강도는 기존 EVA 접착제보다 우수했다. EVA나 폴리아미드 접착제나 steel과의 계면에서의 화학결합에 의한 접착은 예상할 수 없기 때문에 접착력의 차이는 계면에서의 젖음 정도의 차이(즉, 물리적 결합력)도 고려될 수 있으나 접착제 자체의 물성에 크게 영향을 받으리라 사료된다. 같은 조건 아래서 두 시편의 인장강도를 비교해보면 EVA 경우 1.75 MPa이지만, 폴리아미드 시편은 CM831과 843P 수지 블렌딩 비에 따라 다소의 차이는 있지만 약 20 MPa 전후의, 즉 거의 10배 이상의 인장강도를 나타냈다. 따라서 접착제 자체의 물성이 접착력에 크게 기인함을 알 수 있었다. 이 사실은 Table 3에 나타난 crosshead speed를 변화 시켜 얻은 접착력 결과에서도 증명될 수 있다. 접착제로 75/25 조성을 사용하여 steel을 접착 시켰기 때문에 접착제와 피착체간의 계면에서의 상호작용은 같을 지라도 전단속도의 증가에 따라 접착력이 증가한 결과는 접착제 자체의 점탄성 성질로 해석될 수 있다. 즉, 속도가 증가하거나 혹은 온도가 감소할 수록 사슬들이 완화할 충분한 시간적 여유

Table 3. The Lap Shear Strength with the Shear Rate

Crosshead Speed(mm/min)	Lap Shear Strength (MPa)	
	EVA	75/25
1.3	1.41	1.96
5	-	2.34
10	-	2.45
20	-	2.60
30	-	3.46

Table 4. The Lap Shear Strength with the Blending Ratio of Base Resins

Composition	Lap Shear Strength(MPa)
CM831	0.60
75/25	0.83
50/50	0.69
843P	0.60

Table 5. The Lap Shear Strength with the Amounts of Terpene Resin

Wt. % of Terpene	Lap Shear Strength (MPa)
	75/25
0	1.96
5	2.30
10	2.99
15	1.24
20	1.91

가 없기 때문에 더욱 강인한 물성을 나타내고 이것이 접착력의 증가에 기인하였다. 접착제 자체 강인성이 접착력에 미치는 영향을 재확인하기 위해 피착제로 범용 폴리스티렌을 사용하여 CM831과 843P 블렌딩 비율에 따른 접착력을 측정하였고, 결과는 Table 4에 나타나 있다. Steel에 비해 폴리스티렌의 낮은 표면장력으로 접착제가 젖기 어려워 전반적인 접착강도는 떨어졌지만 용융점도가 감소하고 기계적 강도가 증가한 75/25 조성에서 최대의 접착력을 나타내었다. 테르펜수지 첨가에 따른 접착력은 상온과 1.3 mm/min의 crosshead speed에서 측정된 후 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 테르펜수지가 약 10 wt.% 정도 첨가될 때까지 접착력이 증가하다가 분산이 어려워져서 접착제 자체의 강도도 감소하는 그 이상의 첨가량에서는 접착력이 감소하였다. 테르펜수지의 첨가로 접착제의 젖음이 다소 효과적일지라도 접착제 자체의 강도가 접착력에는 매우 중요한 요소임을 다시 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서 사용한 CM831형 폴리아미드계 수지는 나일론 6, 나일론 66 및 나일론 12로 이루어진 랜덤중합체이고 843P는 블록중합체였으며 용융점도와 인장물성의 측면에서 CM831/843P 수지를 75/25~50/50의 비율로 블렌딩하여 접착제를 구성하는 것이 최적의 접착력을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 또한 테르펜수지는 접착제의 용융온도와 용융점도를 감소시키고 접착제 자체의 강인성은 증가시키는 접착제 측면에서 바람직한 결과를 나타냈으며, 첨가량은 대략 5~10 wt.%가 적절하였고, 그 이상에서는 테르펜수지

의 분산이 어려워져서 접착제 자체물성과 최종 접착력의 감소를 초래하였다. 따라서 접착제와 피착제간의 결합력과 더불어 접착제 자체의 강인성이 최종 접착력에 기인하는 매우 중요한 요소임이 분명하였다. 접착제 조성에 따른 피착제와의 젖음 특성과 모폴로지 등에 관한 연구가 진행 중에 있고 향후 조성물의 용융점도를 저하시켜 작업성을 향상시키고, 도포시의 실늘어짐 현상 방지, 도포후의 blocking 방지, open time 조절 및 내열성 향상 등을 위해 왁스의 배합에 관한 연구 및 산화방지제 첨가 등의 연구가 완성되면 최종 폴리아미드계 핫멜트 접착제가 개발될 것이다.

### 감 사

본 연구는 한국과학재단 '96 핵심전문연구과제 지원(과제번호 : 961-0803-027-1)에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. P. R. Lankshmanan, *Adhesive Age*, Oct. 31(1981).
2. D. E. Peerman, *Adhesive Age*, Dec. 31(1981).
3. J. K. Rasmussen and H. K. Smith II, *J. Appl. Polym. Sci.*, **28**, 2473(1983).
4. J. F. German and E. F. Degering, U.S. Pat. 2,867,572(1959).
5. Y. S. Chun, Y. K. Hong, and K. H. Chung, *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **7**, 194(1996).
6. G. R. Hamed, *J. of Adhesion*, **16**, 31(1983).
7. A. N. Gent and G. R. Hamed, *J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 2817 (1977).
8. A. N. Gent and G. R. Hamed, *Rubber Chem. Tech.*, **55**, 483 (1982).