

접착제의 노화 모의실험

-유기 물질의 예측을 위한 화학발광과 Isoconversional 역학의 응용-

송현석^{1,2} · 김소연¹ · 임동혁¹ · 김현중^{1†} · 박영준^{1,3}

¹서울대학교 농업생명과학대학 환경재료과학전공 바이오복합재료 및 접착과학연구실,

²삼지산업(주),

³삼성전자(주) LCD총괄

(2009년 2월 10일 접수)

Simulating the Aging of Adhesives

Hyun-Suk Song^{1,2}, Soyon Kim¹, Dong-Hyuk Lim¹, Hyun-Joong Kim^{1†}, and Young-Jun Park^{1,3}

¹Lab. of Adhesion & Bio-Composites, Program in Environmental Materials Science, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea

²Samji Industry Co., Ltd., Hwasung 445-931, Korea

³Samsung Electronics Co., Ltd., Asan 336-841, Korea

(Received February 10, 2009)

물질을 결합하는데 있어서, 기존에는 물리적인 결합이 사용되었지만, 최근들어 점착제가 점점 더 사용되고 있다. 이것은 가벼운 구조물이나 새로운 물질의 개발을 위한 요구 때문이다. 그러나, 일부 사용자들은 건축물의 외관이나, 하중을 받는 부분 등 건축물의 수명을 유지하는데 점착결합을 이용하는 것에 대해 회의적이다.

점착제를 파괴에는 매우 다양한 메커니즘이 있다. 결합파괴는 점착면 또는 점착층에서 일어날 수 있다. 기계적 혹은 화학적 압력도 결합을 파괴시킬 수 있다. 마지막 경우는, 일정하지 않은 시간에 따라 결합이 파괴되는 것이 가장 흔하다.

결합파괴의 예상

가속시험(Accelerated test)은 점착결합 물성을 예상하는데 사용된다. 이 테스트 동안, 열, 습기, 자외선 및 진동 등의 환경조건은 파괴시간을 단축시키기 위해 가중된다. 이와 같은 많은 종류의 테스트들은 이미 산업 기준에 적용 되어 있는데, 가속노화시험(Accelerated aging test)도 포함 되어 있다. 이런 조건에서 수집된 데이터의 본질적인 문제점은 점착제 조성의 복잡성에 있다. 점착제 시스템은 반응 경로들과 관계된 많은 자

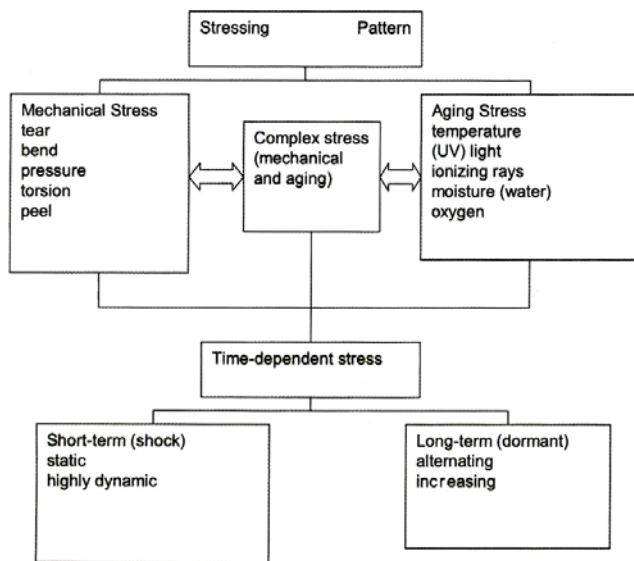
유도(Degrees of freedom)들을 가지고 있다. 시스템의 노화로 인한 특정 환경은 어떤 역학 경로가 우선인지를 결정할 것이다. 결과적으로, 이러한 테스트에 대한 신뢰성은 현실에서 이런 강제적인 환경을 만들었을 때 같은 반응 구조로 적용 될 수 있는지에 따라 결정된다.

점착결합의 충분한 예상의 결여는 많은 공학자들이 염려하는 점이다. 만약 점착 산업계에서 점착결합에 대한 수명에 대한 기대를 포함한 이론적인 모델이나 정확한 증거를 보여주지 않는다면, 공학자들은 대체 수단인 나사, 못, 볼트 등에 계속 의지할 것이다.

결합 안정성에 있어서 고분자 산화의 영향

점착제 결합의 기계적 파괴에는 많은 이유가 있다. 특히 고분자의 장기간에 걸친 거동을 예상하는 것이 아마도 가장 어려울 것이다. 고분자 사슬을 단절하는 산화과정은 불규칙적으로 일어난다. 이것은 몇 년간 감지되지 않고, 반응이 임계상태에 이르면 빠르고 자동적으로 촉매 가속화를 한다. 분자량이 환원되어 임계상태의 시작점에 이르면 결합에 필요한 성질인, 점착(Adhesion)과 응집(Cohesion)의 특성이 치명적으로 영향을 받게 된다. 따라서, 어떠한 실험방법이라도 고형 상태에서의 고분자의 노화를 의미 있게 예측할 수

[†]Corresponding author: Hyun-Joong Kim (hjokim@snu.ac.kr)



Scheme 1. Stress Pattern Influencing the Properties of Adhesive Bonds.

있다면 점착결합에 대한 평가를 내리는데 도움이 될 것이다.

대부분의 유기물질이 산소와 바로 결합한 이래로(대기상태에서도), 산화부식은 재료과학의 가장 심각한 문제이다. 그러므로, 산화에 대한 고분자 물질의 평형을 예측하는 것은 매우 중요하다. 일반적으로 산화유도시간(Oxidation induction time, OIT) 또는 산화개시온도(Oxidation onset temperature, OOT)를 DSC 또는 다른 전통적 이론 분석 방법을 이용하여 분석하는 방법은 산화 거동을 긴 시간 동안 예측하는데 적합하지 않은데, 이는 이러한 실험을 할 때, 높은 온도에서 실험하기 때문이다. 높은 온도는 사용 시 조건과는 다른 반응을 일으킨다.

고온에서의 산화 안정성의 결정

일반적으로 고형 상태에서 물질의 산화는 표면에서부터 시작된다. 그리고 산화과정은 주로 확산에 의해 조절된다. Feller[1], Zweifel[2], Scheirs[3]는 흔히 사용되는 실험 방법과 산화의 매커니즘에 대해 일반적인 정리를 하였다. 가속시험은 극한의 환경조건에서 보통 시작된다. 유도 기간 동안 유기 물질은 물질의 원래 성질을 유지하며 안정한 반면, 안정제가 소모된다. 유도기간의 끝에서는, 안정제의 농도가 준 임계단계(Sub critical level)에 이르면서, 산화부식이 시작되고 물질의 성질이 변화한다. 종종 산화과정은 스스로 가속화되고(auto-oxidation) 반응과정은 유도기간 후 빠르게 증가하게 될 것이다.

유기 물질의 열적 산화 역학을 테스트 하는 가장 흔한 방법은 differential thermal analysis (DTA), DSC, TGA와 같은 열분석 방법이다. 물질은 산화가 되는 환경 아래 등온온도 혹은 비등온온도에 따라 실험되고, OIT 또는 OOT는 열 흐름(DSC, DTA)이 발열 또는 샘플의 질량 손실이 시작될 때 결정 된다. 특정 상품에서는 이러한 과정이 표준화 되었다(자동차 오일, 케이블 절연체들, polyolefin).

OIT와 OOT 결정 방법은 넓게 응용되는데, 특히 산업과 상업 제품에 적용된다. 이것의 장점은 샘플을 쉽게 준비할 수 있다는 것과 더불어 실험 시간이 짧고, 데이터 평가에 확정된 방법이 있다는 것이다. 이런 짧은 실험 시간의 중요한 단점은 180°C 이상의 고온 적용제품에서 명백하게 나타난다. 이 온도에서 산화 과정은 2 h 내에 시작하고 뚜렷한 신호가 기준 노이즈보다 훨씬 더 크게 나타난다. 전형적인 열 분석기의 민감도는 상온에서의 산화반응의 시작점을 기록하기엔 너무 낮다. 보통의 환경 조건 아래 관측된 장기간 안정성과 OIT와 OOT의 불충분한 상관관계에 대한 데이터의 평가는 참고문헌 4~6에 보고 되어 있다. 물질의 성질에 따라, 하나 혹은 몇 개의 상변화는 산화 특성이 측정되거나, 산화되는 정도가 예상되는(수명에 따라 결정) 온도의 범위에 따라 나타날 수 있다. 낮고 높은 서로 다른 온도의 상에서 운동성의 소멸이 변할 것이고, 높은 온도의 실험 결과를 상온의 결과로 추정 한 결과가 조금 가치 있다는 것은 명백하다. 이런 경우, 낮은 온도에서 했던 실험을 바탕으로 다른 방법을 유기물질의 장기간 안정성 분석에 적용시킬 수 있다.

화학발광

발광은 활성상태의 전자로부터 만들어지는 다양한 현상을 말한다. 발광은 ‘차가운 빛’이지 백열 광이 아니다. 광양자의 방출은 들뜬 상태의 전자(triplet)가 바닥상태로 도달할 때 생긴다. 이 과정은 상당히 빠르다. 들뜸과 광 발산 사이의 지연은 적어도 10^{-10} sec 정도이다. 화학발광(CL)은 화학반응에서 일어나는 모든 발광 현상을 포함한다[7]. 유기 물질이 산화할 때 빛을 발산한다는 사실이 처음 기록된 것은 19세기 후반이었다[8]. 과거 몇 년 동안, 화학발광은 유기 고형 물질의 산화분해 연구를 위한 민감한 측정방법으로 더 넓게 적용될 수 있었다[9-11].

유기 물질의 화학발광의 원리

유기 물질의 산화 분해 과정 동안 빛의 발광은 반