

## 자동차 보호용 아크릴 접착제의 제조 및 내성조사

박지영 · 안성환 · 김송형 · 홍석영 · 박홍수 · 함현식<sup>†</sup>

명지대학교 공과대학 화학공학과  
(2006년 2월 13일 접수 ; 2006년 6월 2일 채택)

### Preparation and Resistant Property of Acrylic Adhesives for Automobiles Protection

Ji-Young Park · Sung-Hwan Ahn · Song-Hyoung Kim · Suk-Young Hong  
Hong-Soo Park · Hyun-Sik Hahm<sup>†</sup>

*Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea  
(Received February 13, 2006 ; Accepted June 2, 2006)*

**Abstract** : Acrylic adhesives for automobiles protection were prepared by emulsion polymerization. Monomers used were n-butyl acrylate(BA), acrylonitrile (AN), butyl methacrylate(BMA), glycidyl methacrylate(GMA), and acrylic acid (AA). Emulsifiers used were sodium lauryl sulfate and polyoxyethylene lauryl ether, which are an anionic emulsifier and a nonionic emulsifier respectively. Potassium persulfate was used as an initiator and polyvinyl alcohol was used as a stabilizer. Emulsion polymerization was carried out in a semi-batch reactor at 70°C and agitation speed was kept at 200 rpm. Water resistance, heat resistance, acid resistance, alkali resistance and smoke resistance were examined. As a result, when each 0.03 mole of GMA and AA was introduced, the adhesion properties and various above mentioned resistances of the prepared adhesives were satisfied the standard for automobiles.

**Keywords** : acrylic protective adhesives, emulsion polymerization, water resistance, heat resistance.

### 1. 서 론

자동차를 수출할 때 차량 표면을 보호하기 위하여 보호용 접착제를 사용하고 있다. 그러나 현재 수출용 자동차와 국내 고급 차종의 차량 보호제는 대부분 수입품에 의존하고 있다[1-3]. 따라서 접착제에 대한 다양한 연구가 필요하다.

자동차 수출 시 각종 유해 요소(산성비, 염분, 스크래치 등)로부터 표면을 보호하기 위해 자동차 보호용 접착제를 해외에서 수입하여 사용하고 있는 실정이다[4, 5]. 본 접착제는 기존의 접착제와는 달리 특수한 기능을 갖는 고분자이다. 접착제의 정의는 용매, 열, 촉매 등의 도움 없이 가볍게 손으로 누르는 지압과 같은 약한 압력으로 피착면에 붙어야 하고, 떼어낼 때 피착면에 아무런 흠집을 남기지 않고 쉽게 떨어지는 접착제로 해석하고 있다[6-8].

<sup>†</sup>주저자 (e-mail : hahm@mju.ac.kr)

기능성기는 점착력을 강화시키고 다른 기능성기와의 반응으로 인해 응집력을 향상시킨다[9]. 기능성 기는 피착체에 대한 초기점착을 빨리 강하게 하여주고 점착제와 피착체 사이에 수소결합(hydrogen bonding)에 의한 2차결합을 일으켜 점착을 강하게 하는 것으로 알려져 있다[10]. 일반적으로 카르복시화 단량체들은 점착제의 점착력을 높이는데 이용되며, 카르복시산 단량체와 공중합 함으로써 가소성을 증가시킬 수 있다. 또한 고분자 점착제에 있어서 기능성 기는 가교기점을 제공해 점착제의 여러 가지 물성과 내성을 향상시키는 역할을 한다. 여러 기능성기중 에폭시기는 고분자의 화학적저항, 점착력, 경도, 열저항 및 마모저항 등을 높여주며, 기계적 특성을 강화시켜준다[11].

에폭시 기가 들어 있는 단량체를 이용하여 가교결합 시킨 점착제에 대한 여러 가지 연구조사를 살펴보면, Kwon 등[12]은 2-EHA, vinyl acetate, acrylic acid 및 glycidyl methacrylate(GMA)에 의한 4원 공중합 유화형 점착제를 합성하여 점착제의 점착력, 점착성 및 응집력과 내열성 등을 실험하였다. 그 결과 점착력 220~310 g/inch, 응집력 24 h 이상, 점착성 4/32~5/32, 내열성 87~88℃로 양호한 점착력과 응집력을 나타내어 박리형 점착제로 사용가능함을 입증하였다. 또한 Li 등[13]은 styrene, BA, AA, GMA를 이용하여 높은 고형분을 가진 에멀전을 제조하였다. 제조된 고분자는 높은 충격강도를 가졌으며, SEM을 이용하여 그 표면을 관찰하였다.

Ghosh 등[14]은 BA, 2-EHA, GMA를 유화중합시켜 점착제를 제조하였다. BA와 GMA 그리고 2-EHA와 GMA, 2가지를 제조하여, GMA의 농도 증가에 따른 여러 유기용매에 대한 점착제의 팽윤거동과 피착체에 대한 박리력(peel strength)을 측정하였다. GMA의 농도가 증가할수록 유기용매에 대한 팽윤도가 낮아졌고, 박리력이 높아지는 결과를 나타내었다.

따라서 본 연구에서는 앞에서 언급한 GMA의 장점과 Kwon, Li 및 Ghosh들의 앞선 연구를 기초로 수용성 에멀전형 점착제의 문제점을 고려하여 환경문제를 발생시키지 않고, 인체에 무해한 자동차 보호형 점착제를 유화중합으로 제조한 후 내수성, 내열성, 내후성, 내알칼리성 및 내산성을 조사해 보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

단량체인 n-butylacrylate(BA), acrylonitrile(AN), butyl methacrylate(BMA), glycidyl methacrylate(GMA), adipic acid(AA)는 일본 Junsei Chemical Co.의 시약을 사용하였고, 개시제로 potassium persulfate (KPS)는 Sigma Chemical Co.의 1급 시약을 사용하였다. 유화제로는 sodium lauryl sulfate(SLS)와 polyoxyethylene lauryl ether(PLE)는 국산을 사용하였고, 안정제로 polyvinyl alcohol(PVA)는 Aldrich Chemical Co.의 1급 시약을 사용하였다.

### 2.2. BA/AN/BMA/GMA/AA(BABGA)

#### 점착제 제조

환류 냉각기, 교반기, 온도센서, 질소 투입구를 장치한 1000 ml들이 반응기에 SLS 0.4 g와 PLE 0.2 g, 증류수 30 g, BA 55 g, BMA 20 g, AN 30 g, GMA와 AA의 농도를 각각 0.01, 0.02, 0.03 및 0.04 mol로 변화시켜 프리에멀전을 제조하였다. 반응기에는 증류수 90 g 및 PVA 3 g를 넣고 N<sub>2</sub> 기류 하에서 교반시켰다. 다음, KPS 0.8 g 및 증류수 20 g을 혼합하여 낙하 깔때기를 통하여 투입하였다. 개시제의 적하가 끝난 후 2시간 동안 숙성시킨 후, 점도를 높이기 위해 NH<sub>4</sub>OH 1 ml를 주입 후 1시간 동안 교반하였다. 그 후 상온까지 냉각시켜서 BA/AN/BMA/GMA/AA(이하 BABGA로 약함) 점착제를 제조하였다. AA와 GMA의 농도가 각각 0.05 mol 이상에서는 반응 도중에 겔화가 일어나 에멀전 상태의 점착제를 얻을 수가 없었다.

### 2.3. 내성 측정

#### 2.3.1. 실험용 시편 제작

실험용 시편의 제작은 점착제를 가로 25 mm, 세로 150 mm의 시편에 기포가 없도록 균일하게 도포하였다. 시편은 힘이 없고, 또한 평활면으로 상도를 마친 자동차 외장을 사용하였으며, 온도 20±2℃의 조건하에서 제작하였다. 시편에 도포한 점착제의 두께는 0.12±0.02 mm가 되도록 하였다.

### 2.3.2. 내열성

위에서 제작한 시편을 70±2°C 항온조에서 24 h 동안 가열한 후 점착제를 떼어내고 도장면의 상태를 관찰하였다. 또한 열처리 전의 점착물성과 비교하기 위해 열처리후의 인장력, 점착력과 신율을 측정하였다.

### 2.3.3. 내수성

시편을 30±2°C 항온조에서 24 h 및 168 h 동안 각각 침지 후 점착제의 부풀음, 벗겨짐 등을 관찰하고, 그 후 점착제를 박리하여 시편의 표면을 관찰하였으며, 다음 식에 의해 팽윤도를 구하였다. 또한 침지 전의 점착물성과 비교하기 위해 침지 후의 인장력, 박리력과 신장율을 측정하였다.

$$Q = \frac{Y - X}{X} \times 100 \quad (1)$$

이 식에서, Q = 팽윤도(%), X = 침지 전 중량, Y = 침지 후 중량을 의미한다.

### 2.3.4. 내산성

시편의 표면에 5% 황산용액 0.2 ml를 spot 상으로 도포해서 70±2°C의 항온조에서 3 h 가열 후, 점착제를 박리하여 시편의 표면을 관찰하였다.

### 2.3.5. 내알칼리성

시편의 표면에 0.1% 수산화나트륨 용액 0.2 ml를 spot 상으로 도포해서 70±2°C의 항온조에서 3 h 가열 후, 점착제를 박리하여 도장면의 상태를 관찰하였다.

### 2.3.6. 내매연성

시편의 표면에 진흙 상태로 만든 인공매연(진한 황산(98%) 1 g, 활성탄 10 g, 카본블랙 6 g, 증류수 83 g의 혼합용액)을 0.5 ml spot 상으로 도포하고, 70±2°C의 항온건조기에서 3 h 가열 후, 점착제를 박리하여 도장면의 상태를 관찰하였다

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. BA/AN/BMA/GMA/AA(BABGA) 점착제 제조

아크릴계 점착제의 주성분으로 사용되는 단

량체는  $T_g$ 가 낮고 유연한 단량체와  $T_g$ 가 높고 딱딱한 단량체이며, 이에 따라 응집력과 박리력의 균형을 이룰 수 있다. 하지만 내수성, 내열성 등 유화중합이 가지고 있는 여러 가지 단점을 보완하고 점착물성을 향상시키기 위해 가교화가 필요하다. 본 연구에서는 BA 55 g, AN 30 g과 BMA 20 g과 함께 가교화 기점을 가진 기능성 단량체로 GMA와 AA를 각각 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 mol 씩 사용하여 자동차 보호 코팅용 점착제를 제조하였다. Table 1에 사용된 반응물의 조성을 나타내었으며, Table 2에 제조한 점착제의  $T_g$ , 점도, 고형분 및 반응조건을 표시하였다. GMA와 AA의 농도를 0.05 mol 이상으로 첨가할 때는 겔화와 응집으로 인하여 실험이 거의 불가능하였다. 또한 가교화 기점의 단량체를 과량 첨가하게 되면 미반응 단량체에 의해 내수성이 떨어지는 단점이 있다. 점도는 2195~2530 cP로 점착제를 시편에 도포하는데 적당하였으며, 고형분은 이론치인 40%에 근접하는 값을 가졌다.

### 3.2. GMA와 AA에 의한 가교화에 따른 점착물성

본 실험에서는 가교화시킨 후의 점착제가 기준에 만족하는가를 알아보기 위하여 인장력, 박리력, 신장율을 측정하였다.

Fig. 1은 가교화 기점을 가진 단량체의 농도 증가에 따른 인장력의 변화를 나타낸 것인데 GMA와 AA의 농도가 각각 0.01, 0.02 mol일 때는 인장력에 큰 변화가 없었으나 0.03, 0.04 mol일 때는 크게 높아지는 것을 알 수 있었다. 이는 가교화 기점을 가진 단량체의 농도가 증가 할수록 점착제가 고중합도를 나타내어 내부 응집력이 증가되기 때문이라 생각된다. 모든 농도에서의 결과는 자동차용 점착제의 기준을 만족시켰다. Fig. 2는 점착제의 박리력을 나타낸 것으로, GMA와 AA의 농도가 0.03 mol까지는 큰 변화가 없었다. 이는 미반응 상태로 남아있는 GMA와 AA의 기능기들이 시편에 수소결합을 하여 박리력에 영향을 미친 것으로 생각된다. 0.04 mol에서는 3.5 N/25mm으로 크게 낮아졌다. Fig. 3에서는 인장력이 증가하면 신장율이 낮아짐을 확인하였고, 자동차 보호용 점착제의 기준 100~500%의 범위를 모두 만족시켰다.

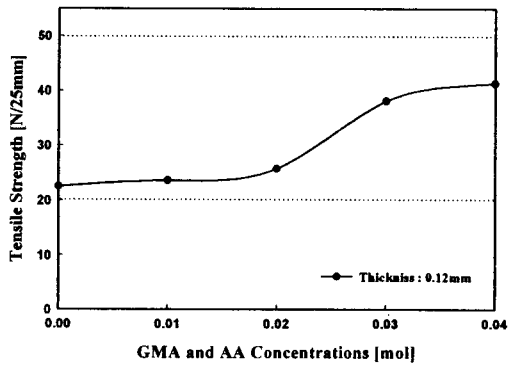


Fig. 1. Tensile strength changes with the concentrations of crosslinking agents.

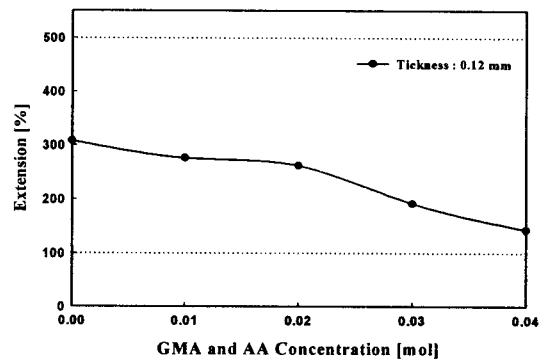


Fig. 3. Extension changes with the concentrations of cross-linking agents.

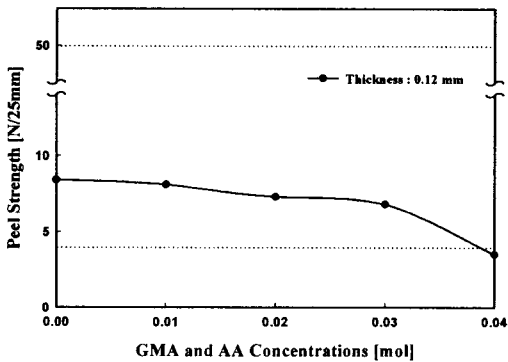


Fig. 2. Peel strength changes with the concentrations of cross-linking agents.

### 3.3. 자동차 보호용 점착제의 내성 및 내성 실험 전·후의 점착물성 비교

#### 3.3.1. 내수성

본 연구에서의 점착제 중합방법은 물을 용매로 하는 유화중합이기 때문에 유화제 첨가에 의한 내수성 저하가 가장 큰 문제점이다. 본 실험에서는 제조한 BABGA 점착제를 0.12 mm로 도포, 건조한 후 30℃에서 24시간 그리고 168시간동안 침지시켜 팽윤도와 침지 전과 후의 점착물성을 비교하였다. 점착제의 표면과 박리 후 시편의 표면을 관찰 한 결과, 24시간 침지 후 점착제는 약간의 백화현상이 있었으며, 168시간 침지 후에는 백화현상이 심하게 나타났다.

Table 1. Recipe for Emulsion Polymerization of BABGA

Products	Reactant Materials [g(mol)]									
	BA	AN	BMA	GMA	AA	water	KPS	PVA	SLS	PLE
BAB	55 (0.43)	30 (0.57)	20 (0.14)	0 (0.00)	0 (0.00)	220	0.8	3.0	0.4	0.2
BABGA-1	55 (0.43)	30 (0.57)	20 (0.14)	1.42 (0.01)	0.72 (0.01)	220	0.8	3.0	0.4	0.2
BABGA-2	55 (0.43)	30 (0.57)	20 (0.14)	2.84 (0.02)	1.44 (0.02)	220	0.8	3.0	0.4	0.2
BABGA-3	55 (0.43)	30 (0.57)	20 (0.14)	4.26 (0.03)	2.16 (0.03)	220	0.8	3.0	0.4	0.2
BABGA-4	55 (0.43)	30 (0.57)	20 (0.14)	5.68 (0.04)	2.88 (0.04)	220	0.8	3.0	0.4	0.2

Table 2. Reaction Conditions and Physical Properties of Products

Products	Reaction Conditions		Viscosity (cP)	Solid Content(%)	Tg(°C)
	Temp.(°C)	Time(h)			
BAB	70	6	2256	38.4	-6.34
BABGA-1	70	6	2195	36.8	-4.69
BABGA-2	70	6	2291	37.3	-4.24
BABGA-3	70	6	2251	38.1	-3.95
BABGA-4	70	6	2530	38.8	-3.72

인장력 측정 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 그림과 같이 24시간 침지 후에는 인장력의 변화가 적게 감소하였고 168시간 이후에는 크게 감소하였지만 0.03과 0.04 mol을 사용한 접착제는 기준에 적합한 결과가 얻어짐을 알 수 있었다.

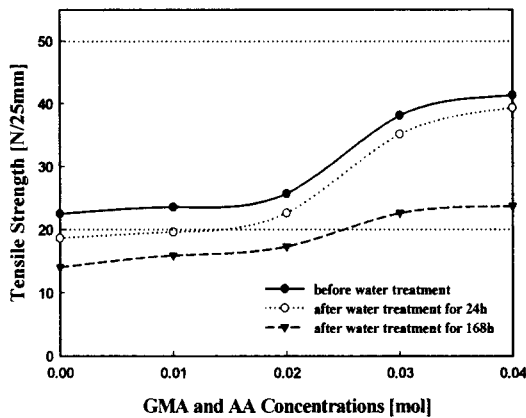


Fig. 4. Changes in tensile strength of adhesives as a function of GMA and AA concentrations before and after water treatment.

Fig. 5는 박리력을 측정한 결과로서, 24시간 침지 후에는 침지 전에 비교하여 약간 감소하였지만 168시간 침지 후에는 박리력이 크게 떨어졌다. 이는 접착제에 수분의 침투가 많아서 박리력이 저하되는 것으로 해석되었으며, 이러한 결과 자동차 보호용 접착제의 기준에 약간 떨어짐을 확인하였다. Fig. 6에서 GMA/AA의 농도변화에 따른 접착제의 팽윤도를 알아보았다. 전체적으로 팽윤도가 감소함을 알 수 있으며, 특히 가교화 기점의 단량체 농도가 0.04 mol일 때 24시간 침지 후 결과는 21.15 %로 가

장 좋은 결과를 나타내었다. 168시간 침지 후에 팽윤도는 가교제의 농도가 증가함에 따라 크게 감소하였지만, 가장 낮은 값을 나타낸 0.04 mol 일 때 팽윤도는 41.08 %로 24시간 침지후의 가장 높은 팽윤도 32.15 % 보다 높음을 알 수 있었다. 이러한 경향으로 보아 전체적으로 침지시간이 증가하면 내수성이 현저히 떨어짐을 확인할 수 있었다.

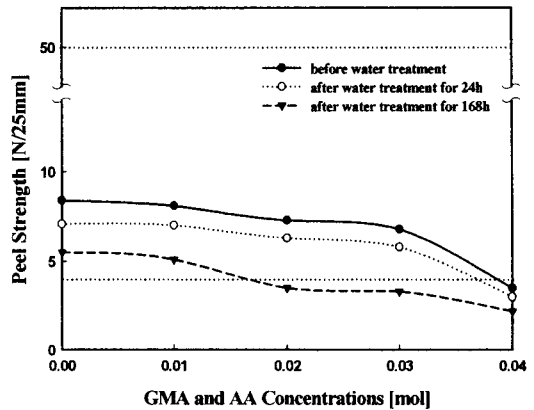


Fig. 5. Changes in peel strength of adhesives as function of GMA and AA concentrations before and after water treatment.

3.3.2. 내열성

적사광선에 의한 자동차 표면의 온도는 대기 온도보다 높기 때문에, 표면에 도포시킨 보호 접착제를 박리시킬 때 열에 의해 잔유물이 남거나 찢어짐이 없어야 한다. 이러한 내열성을 알아보기 위해 70°C에서 24시간 동안 가열 후, 접착제의 표면과 접착제를 박리한 시편의 표면을 관찰한 결과, 접착제의 균열이나 찢어짐이

없었고 시편의 표면에도 점착제 잔유물이나 기포 등 이상이 없음을 확인 하였다. 또한 열처리 후 인장력과 박리력을 측정하였는데, Fig. 7과 Fig. 8에 그 결과를 나타냈다. 열처리 전·후의 인장력을 비교한 결과, 가교기점을 가진 단량체의 농도가 0.01과 0.02 mol일때 약간 증가하였으나 차이가 3 N/25mm이하로, 전체적으로는 큰 변화가 없었다. 박리력 또한 차이가 1 N/25mm이하로 전체적으로 큰 변화가 없었다. 이는 Park 등[15], Lovell 등[11] 및 Kwon 등[12]의 문헌에서 밝힌 바와 같이 GMA의 에폭시 기의 개환반응에 의해 내열성이 향상되는 것으로 해석된다.

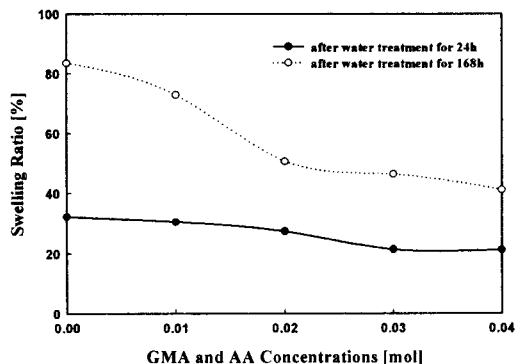


Fig. 6. Effect of GMA and AA concentrations on swelling ratio.

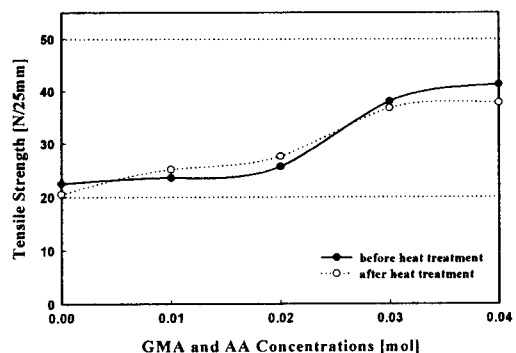


Fig. 7. Changes in tensile strength of adhesives as a function of GMA and AA concentrations before and after heat treatment.

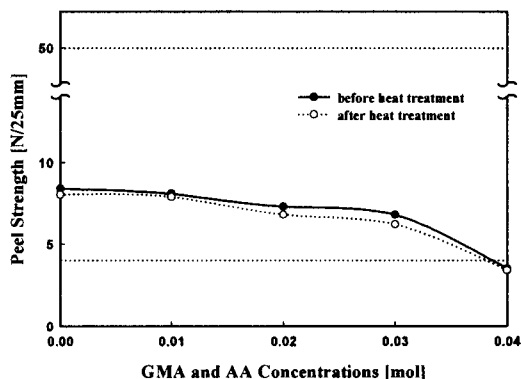


Fig. 8. Changes in peel strength of adhesives as a function of GMA and AA concentrations before and after heat treatment.

### 3.3.3. 내산성, 내알칼리성 및 내매연성

내수성과 마찬가지로 내산성, 내알칼리성 및 내매연성 그리고 용액으로 실험하기 때문에 BABGA-1, BABGA-2, BABGA-3 및 BABGA-4 중 내수성 실험결과 작은 팽윤도와 기준에 적합한 인장력, 박리력을 가진 BABGA-3를 선정하여 내산성, 내알칼리성 및 내매연성을 조사하여 보았다. 시편의 표면에 5% 황산용액을 0.2 ml spot 상으로 도포해서 70±2°C의 항온조에서 3시간 가열 후, 점착제의 표면과 박리 후 시편의 표면을 관찰하였다. 그 결과 점착제의 표면이 약간의 검은색을 띄었으나, 박리 후 시편의 표면에는 얼룩, 변색 등이 없었다. 내알칼리성 실험 결과, 시편의 표면에 0.1% 수산화 나트륨 용액을 0.2 ml spot 상으로 도포해서 70±2°C의 항온조에서 3시간 가열 후, 점착제의 표면과 박리 후 시편의 표면을 관찰하였다. 점착제의 표면과 박리 후 시편의 표면에는 얼룩, 변색, 광택 손실과 찌그러짐 등이 없었다. 내매연성 실험 결과, 시편의 표면에 진흙 상태로 만든 인공매연(진한 황산. 98% 1 g, 활성탄 10 g, 카본블랙 6 g, 증류수 83 g의 혼합용액)을 0.5 ml spot 상으로 도포하고 70±2°C의 항온건조기에서 3시간 가열 후, 점착제의 표면과 박리 후 시편의 표면을 관찰하였다. 점착제의 표면과 박리 후 시편의 표면에는 얼룩, 변색, 광택손실과 찌그러짐 등이 없었다.

이상과 같이 자동차 보호용 점착제로 제조한 점착제의 내산성, 내알칼리성 및 내매연성을 조

사한 결과 자동차 보호용 점착제의 기준에 적합함을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결론

자동차 표면보호용 점착제를 제조하기 위해 n-butyl acrylate, acrylonitrile, butyl methacrylate와 가교기점을 지닌 glycidyl methacrylate와 acrylic acid를 첨가하여 유화중합 시키고, 점착제의 내성을 조사하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

1. GMA와 AA의 농도가 0.03 mol일 때 인장력과 박리력은 35.1 N/25mm와 5.8 N/25mm로 자동차 보호용 점착제의 기준에 적합하였다.
2. 내수성 실험결과, 점착제의 균열이나 찢어짐이 없었고 시편의 표면에도 점착제 잔유물이나 기포 등 이상이 없음을 확인하였다.
3. 내산성 실험 시 산에 의해 약간 검게 변화했을 뿐 점착제의 표면과 박리 후 시편의 표면에는 얼룩, 변색, 광택손실 및 찌그러짐 등이 없었다. 이상의 결과들을 종합해볼 때 전체적으로 여러 환경에 충분한 내성을 가졌으며, GMA와 AA의 농도가 각각 0.03 mol일 때 기준에 적합한 점착물성을 얻을 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 산업자원부 지정 경기도 후원 명지대학교 천연 신기능성 소재 연구센터(RRC)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. H. S. Hahm, Proposal for Brain Korea 21 Project, Ministry of Education and Human Resources Development, p. 17(1999).
2. Z. Czech, Crosslinking of Pressure Sensitive Adhesive Based on Water Borne Acrylate, Polym. Int., 52, 347(2003).
3. H. Guo, A. E. Hamielec, and S. Zhu,

Experimental Study of Emulsion Polymerization with Crosslinking, J. Appl. Polym. Sci., 66, 935(1997).

4. Y. C. Kwak, Adhesion Characteristics and Application of Water-Borne Acrylic PSAs, Master Thesis, Myongji University, (2002).
5. H. M. Ghazaly, E. S. Daniels, V. L. Dionie, A. Klein, and L. H. Sperling, Properties of n-Butyl Methacrylate Copolymer Latex Films Derived from Crosslinked Latex Particles, J. Appl. Polym. Sci., 88, 42(2003).
6. K. E. Bing and Y. I. Park, Recent Trend in the Development of Pressure Sensitive Adhesives, Polymer Science and Technology, 6(6), 585(1995).
7. S. Venkatraman and R. Gale, Skin Adhesives and Skin Adhesion, Bio-materials, 19, 1119(1998).
8. Y. O. Seo and S. D. Seul, Studies on the Synthesis and Characteristic of Removal Type Pressure Sensitive Acrylic Adhesives, J. Korean Ind. Eng. Chem., 11(3), 335(2000).
9. M. F. Kemmere, J. Meuldijk, A. A. H. Krinkenburg, and A. L. German, Aspects of Coagulation During Emulsion polymerization of Styrene and Vinyl Acetate, J. Appl. Polym. Sci., 69, 2409 (1998).
10. A. Falsafi, M. Tirrell, and Alphonsus V. Pocius, Compositional Effects on the Adhesion of Acrylic Pressure Sensitive Adhesives, Langmuir, 16, 1816(2000).
11. P. A. Lovell and M. S. El-Aasser, Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers, John Wiley and Sons, New York, p. 217(1997).
12. S. Y. Kwon, K. J. Seo, H. S. Park, and T. O. Kim, Synthesis and Physical Properties of Emulsion Type Acrylic Pressure Sensitive Adhesives, J. Korean Fiber Soc., 35(3), 875(1998).
13. H. Li, H. Huang, and E. Ruckenstein, Self Compatibilization of Polymer Blends Prepared via Functionalized Concentrated

- Emulsion Polymerization, J. Polym. Sci., 37, 4233(1999).
14. S. Ghosh, and N. Krishnamurti, Use of Glycidyl Methacrylate Monomers for Developing Crosslinkable Pressure Sensitive Adhesives, European Polym. J., 36, 2125 (2000).
15. H. S. Park, A Study on Preparation and Adhesive Characteristics of the Acrylic Pressure Sensitive Adhesives, Polymer, 9(4), 95(1985).