접착 및 계면 제9권 제1호, 2008년
〈연구논문(Original Articles)〉
Journal of Adhesion and Interface
Vol.9, No.1, 2008

실험계획법을 이용한 아크릴 점착제의 점착력 최적화

이영상[1,†] · 하진국[2] · 이의수[2]

[1](주)효성 기술원 상용화연구소, [2]동국대학교 생명화학공학과
(2008년 2월 11일 접수, 2008년 3월 19일 채택)

Optimization of Peel Adhesion of Acrylic Pressure Sensitive Adhesive using Design of Experiments

Young Sang Lee[1,†], Jin Kuk Ha[2], and Euy Soo Lee[2]

[1]The Technology Commercialization Center, R&D Business Labs of Hyosung Corporation, Anyang, Gyeonggi 431-080, Korea
[2]Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea
(Received February 11, 2008; Accepted March 19, 2008)

요 약: 아크릴 점착제의 점착력을 목표 수준으로 향상시키기 위해 실험계획법을 이용하여, 2-ethyl hexyl acrylate (2-EHA), ethyl acrylate (EA), metha acrylic acid (MAA), acryl amide (AAm)를 라디칼 용액 중합하여 점착력을 측정하였다. 실험계획법은 반응표면분석법의 하나인 혼합물 설계를 이용하여 특수 3차 모형으로 분석하였으며, 그 적용은 상용프로그램인 MINITAB을 사용하였다. 수립된 실험계획에 의해 실험하고 분석한 결과, 목표하는 점착력을 얻기 위한 단량체 조성은 2-EHA (0.8861), EA (0.0639), MAA (0.03), AAm (0.02)로 나타났으며, 그 회귀분석 식은 다음과 같았다.

$y = 54.8816x_1 + 80.7067x_2 - 44.4700x_3 - 99.0288x_1x_2 + 60.7706x_1x_3 - 441.030x_2x_3 + 974.341x_1x_2x_3$

Abstract: The effect of functional monomers on the acrylic pressure sensitive adhesive (PSA) property was measured. Design of experiments in order to optimal peel adhesion was applied and commercial program (MINITAB) was used. Analysis was used to mixture design (special cubic model) in response surface methodology. Optimal monomer compositions was construed by 2-EHA (0.8861), EA (0.0639), MAA (0.03) and AAm (0.02). The estimated regression equation was as follows :

$y = 54.8816x_1 + 80.7067x_2 - 44.4700x_3 - 99.0288x_1x_2 + 60.7706x_1x_3 - 441.030x_2x_3 + 974.341x_1x_2x_3$

Keywords: *acrylic, optimization, PSA, DOE, peel adhesion*

1. 서 론

감압성 점착제(PSA)란 상온에서 점착성을 가지고, 단시간에 작은 압력으로 피착물에 점착하는 물질로서 통상적으로 점착제라고 부른다. 초기에는 의료용 테이프로 활용되기 시작하였으며, 현재에는 라벨, 양면테이프, 메모지 등 일상에서 쉽게 볼 수 있는 것들에서부터 건설, 토목, 자동차, 항공기에 사용되는 것들에 이르기까지 광범위한 분야에 널리 이용되고 있다[1-3]. 점착제를 제품 형태로 구분하면 크게 용액형, 유화형, 핫멜트형 등으로 구분되어지며, 일반적으로 용액형과 유화형으로 대별된다. 유화형에는 아크릴계 점착제와 고무계 점착제, 용액형에는 아크릴계, 고무계 및 실리콘계 점착제가 있으며, 톨루엔, 에틸아세테이트 같은 유기 용매를 사용하여 제조되어진다. 무용제형에는 핫멜트형 점착제가 대부분을 차지하고 있다[4]. 아크릴계 점착제는 아크릴산 고급 에스테르를 주성분으로 하는 라디칼 중합체로 고무계와 실리콘계가 가지지 못한 내후성, 내열성, 내유성이 우수하며, 고분자 분자 중에 임의의 극성기를 유도하면 목적에 맞는 점착제를 비교적 용이하게 만들 수 있는 특징을 가진다. 이런 특징으로 인해 아크릴계 점착제의 수요는 최근까지 꾸준히 증가하고 있는 실정이며, 점착 가공 제품의 확고한 지위를 유지하고 있다[5].

실험계획법 중의 하나인 반응표면분석법(response surface methodology)에서 반응 표면은 반응변수(특성

†Corresponding author: e-mail: y.s.lee@hyosung.com

치)와 독립변수(설계변수, 인자)들과의 함수 관계를 말한다. 반응표면분석에서는 반응표면에 대한 적절한 통계적 모형을 가정하고, 독립변수의 여러 조건에서 실험을 수행하여 데이터를 얻은 후에 회귀분석을 통해 반응표면을 추정한다. 추정된 반응표면 식을 이용하여 독립변수의 변화에 따른 반응변수의 변화정도를 분석하는 민감도 분석을 행할 수 있고, 반응변수를 최대 또는 최소화 하는 독립변수의 수준조합을 찾아내어 제품 및 공정의 최적화를 꾀할 수 있다. 이 중 중심합성계획(central composite designs)은 1951년에 George Box와 K. B. Wilson에 의해 고안되어 지금까지 반응표면분석의 대표적인 실험계획으로 이용되고 있다. 중심합성계획법을 사용하면 2차 모형의 제곱 항들의 효율적인 추정이 가능하고, 실험계획의 바람직한 특성인 직교 블록화(orthogonal blocking) 및 회전성(rotatability)의 구현이 용이하다. 직교적으로 블록화된 설계들은 모형 항들과 블록 효과들이 독립적으로 추정되도록 하고, 회귀 계수들의 변동은 최소화 한다. 회전가능(rotatable) 설계들은 설계 중심으로부터의 거리가 동일한 모든 점들에서의 예측 분산을 일정하게 하는 바람직한 성질을 가지고 있어, 예측의 질을 향상시킨다[6].

본 연구에서는 TV 및 컴퓨터 LCD 패널에 사용되는 도광판(back light unit) 보호필름 점착제의 점착력 향상을 목적으로 하였다. LCD 패널은 보호시트, 수직 및 수평 프리즘시트, 확산시트, 도광판, 반사시트, 램프, 램프커버 등으로 구성된다. 특히, 도광판은 패널 전체에 고르게 빛을 전달하는 조광장치로 사용된다. LCD 패널에서는 통과되는 빛의 양을 일정하게 조절하여 화상을 표시하는데, 도광판은 LCD에 있어서 반드시 필요한 핵심부품이다. 도광판용 보호 필름에 사용되는 점착제의 점착력(40 g_f/cm)을 향상시키는 조성을 상용프로그램인 MINITAB (version 14)을 사용하여 실험계획법으로 구하고자 한다. 필름 생산업체는 점착력을 증가시키는 방법으로 주로 도포량을 늘리는 방법을 사용하고 있다. 따라서 기존과 같은 도포량으로 특정(50 g_f/cm)수준으로 점착력이 증가되면서 그 이외의 물성도 만족하는 제품을 경제적 면에서 요구하고 있는 실정이다. 이를 위해 실험계획법에서 널리 사용되고 있는 반응표면분석법의 특별한 경우로, 연구 대상인 제품이 여러 성분들로 구성되는 실험에 사용되는 혼합물 설계를 사용하였다. 또한 혼합물 설계에서 상(하)한 제한이 있는 경우, 사용가능한 방법들 중 MINITAB에서 채택하고 있는 극단 꼭지점 계획을 사용하였다. 실험의 수를 줄이기 위해 3원 아크릴 단량체계로 가정하고, 특수 3차 모형 분석이 가능하도록 실험계획을 설계하였다. 최종적으로 수립된 실험계획에 따라 합성을 수행하고 그 결과를 분석하였으며, 얻어진 최적 조성으로 점착력을 측정하여 분석 결과를 확인하였다.

Table 1. Monomer compositions and glass transition temperature of exiting product

Variable		Composition (weight ratio)	Tg (°C)
x_1	2-EHA	0.50	-85
x_2	EA	0.40	-24
x_3	MAA	0.06	185
	AAm	0.04	165

2. 혼합물 설계(Mixture Design)[7]

대부분의 실험계획은 하나 또는 두 개 이상의 인자(x)가 어떤 관심 있는 반응치(y)에 유의한 영향을 미치는가를 발견하거나 나아가 반응치를 최대 또는 최소화시키는 인자들의 최적 조건을 찾는데 그 목적을 둔다. 일원 배치법, 이원 배치법, 분할법, 요인배치법 등이 여기에 속하는데 이러한 실험 계획법은 인자들이 취할 수 있는 상호간의 비율이나 그 합에 제약조건이 붙지 않는다. 그러나 잉크, 페인트, 케이크 등과 같이 여러 개의 성분으로 구성되어 질 때, 각 성분의 혼합비율이 문제가 되는 경우가 있다. 이때 어떤 성분이 반응변수에 유의한 영향을 미치며, 반응변수를 만족시키는 최적의 혼합 비율은 무엇인지에 대한 답을 구하려할 때, 이러한 문제를 해결해 주는 실험계획법이 혼합물 설계이다.

Table 1에 기존 점착제의 원료와 조성 및 유리전이온도(Tg) 값을 나타내었다. 2-EHA와 EA가 90% 정도 사용되며, MAA와 AAm은 10% 정도 사용되고 있다. 점착력에 큰 영향을 미치는 것으로 알려진 유리전이온도를 고려할 때, 유리전이온도가 낮은 2-EHA의 양이 증가할수록 연질이면서 점착력 향상에 긍정적인 효과가 있을 것으로 예상된다. MAA와 AAm은 사용량이 적은 관계로 점착력에 미치는 영향이 적을 것으로 가정하고 실험횟수를 줄이기 위해 Table 1의 질량비(0.06/0.04)를 적용하여 하나의 인자로 하였으며, 그 변화량을 ±50% 이내로 제약하였다. 만약 4원 아크릴 단량체로 실험계획을 수립할 경우 스물아홉번의 실험계획이 수립되어, 본 연구에서와 같이 3원 아크릴 단량체로 가정한 열여섯 번의 실험계획에 비해 두 배 가까이 된다. 앞의 가정들을 종합하여 혼합물 설계에 있어 아래와 같은 제약 조건을 주었다.

$$x_1 \geq 0.5$$

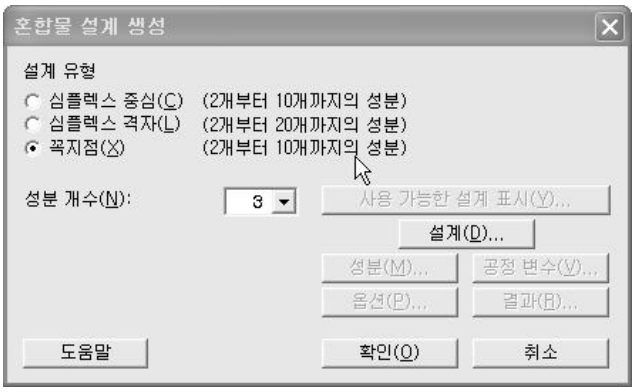

Figure 1. The screen of mixture design using MINITAB.

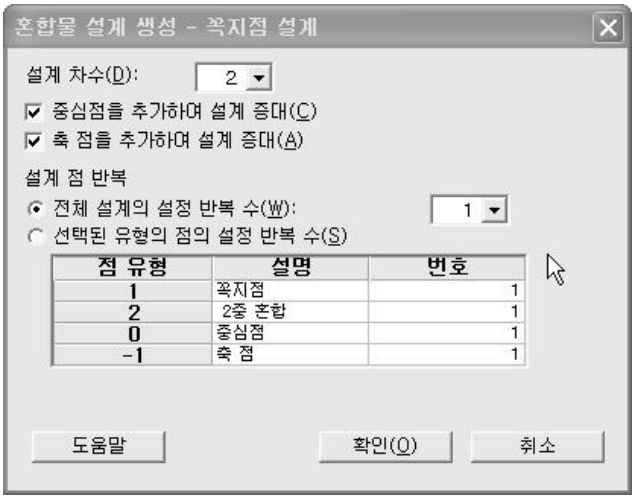

Figure 2. The screen of mixture design when clicked D (design).

$$x_2 \leq 0.4$$
$$0.05 \leq x_3 \leq 0.15$$
$$x_1 + x_2 + x_3 = 1.0$$

혼합물 설계에서 상(하)한 제약이 존재 시 분석방법에는 극단 꼭지점 설계(extream vertices design)와 D-최적 설계(D-optimal design)가 있으나, MINITAB에서는 극단 꼭짓점 설계를 채택하고 있다.

혼합물 설계를 위한 실험 설계를 위해 MINITAB 메뉴에서 통계학▷DOE (실험계획법)▷혼합물설계▷혼합물 설계 생성을 선택한다. 설계 유형에서 상(하)한 제약 조건이 있는 경우이므로 꼭짓점을 선택하고 성분의 수에 3을 입력한다(Figure 1). '설계'를 클릭하고 차수로 2를 선택한다(Figure 2). 내부점이 포함된 실험을 하고자 하므로 체크 표시를 그대로 둔다. 그러면 특수 3차 모형까지 분석이 가능하다. Figure 1에서 '성분'을 클릭하고 성분의 실제 명칭과 하한치, 상한치를 입력한다(Figure 3). '확인'을 클릭하면 워크시트에 Figure 4

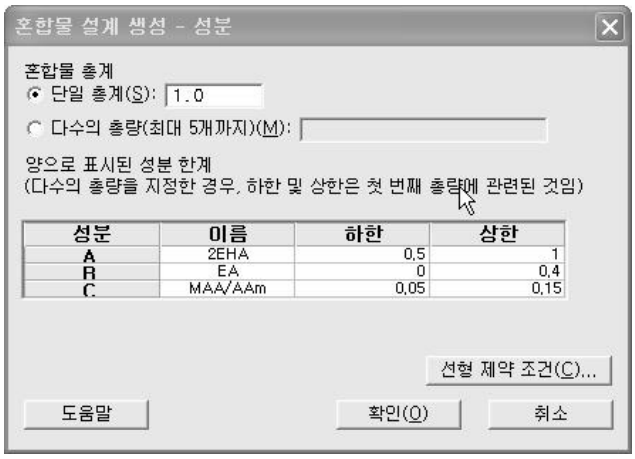

Figure 3. The screen of mixture design when clicked M (material).

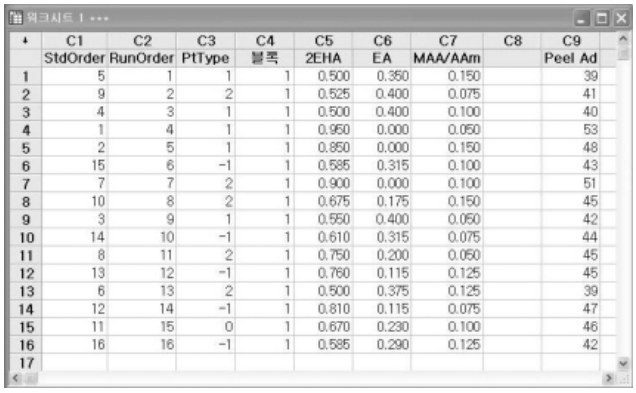

Figure 4. The worksheet screen of input result and design of experiment is designed by mixture design.

와 같은 혼합물 실험 계획표가 출력된다. 그러면 RunOrder 순서대로 실험을 수행하고 그 결과를 워크시트 C9에 입력한다.

3. 실 험

3.1. 시 약

점착제 합성을 위한 단량체로 Junsei chemical사의 2-ethyl hexyl acrylate, ethyl acrylate, metha acrylic acid와 acryl amide를 사용하고 중합개시제로는 α, α'-azobis (isobutyronitrile) (AIBN)을 사용하였다. 용매로 사용한 에틸아세테이트와 톨루엔은 덕산화학 제품을 사용하였다. 본 실험에 사용된 시약들은 공업용 점착제의 기초 연구에 근거를 두었기 때문에 정제과정을 거치지 않고 사용하였다.

3.2. 아크릴계 공중합체 제조

환류 냉각기, 교반기, 질소 주입관, 온도센서를 장치

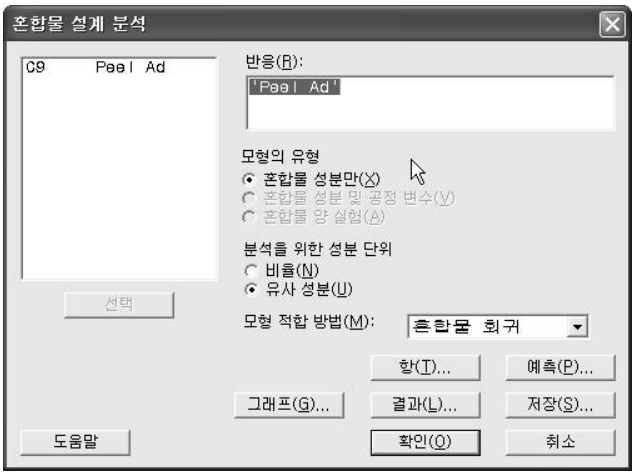

Figure 5. The screen of mixture design analysis using MINITAB.

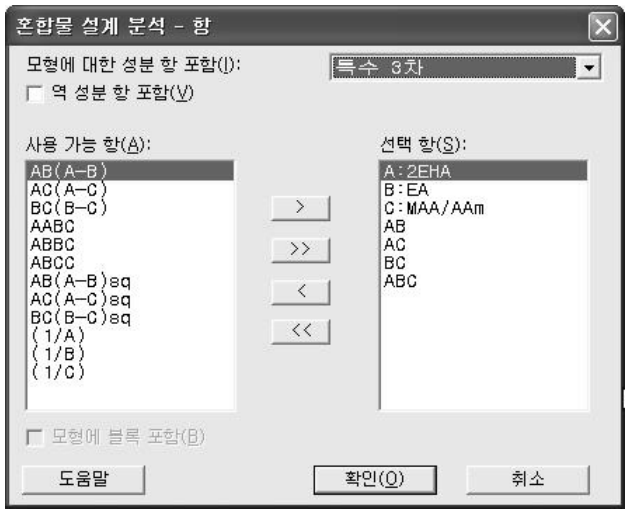

Figure 6. The screen of mixture design analysis when clicked T (term).

한 2리터 4구 둥근 유리 플라스크에 실험계획표에 따라 단량체를 적하방식으로 투입하였다. 중합용매로 톨루엔을 사용하고, 중합 개시제를 넣고 환류 온도에서 8시간 중합시켰으며, 고형분이 50 wt%가 되도록 하였다.

3.3. 시료의 제조

제조된 공중합체와 에틸아세테이트를 일정 비율(약 1 : 1)로 혼합하고 인산계 경화제 0.2 wt%를 첨가하였다. 제조된 점착제 용액을 바코타(#22)를 이용하여 폴리에스테르 필름(SKC제품, 두께 45 μm)에 도포한 후 80°C 열풍 순환식 건조기 내에서 2분간 건조하고 점착층 두께는 약 5 μm가 되도록 하였다. 도포된 시료는 상온에서 30분간 숙성 후 물성을 측정하였다. 위와 같은 조건은 필름 가공업체의 작업 공정에 기초하였다.

3.4. 점착력 측정

SUS#27 스테인리스 강판에 너비 25 mm, 길이 250 mm의 시료를 붙인 후, 2 kg 하중의 압착 롤러를 이용하여 300 mm/min의 속도로 1회 왕복시켜 압착하였다. 압착 후 30분경과 후 시험편의 접은 부분을 180° 뒤집어 약 25 mm 벗긴 후 시험편은 인장 시험기의 위쪽 클립에, SUS#27 시험판은 아래쪽 클립에 고정시키고 300 mm/min의 인장속도로 당겨 벗겨질 때의 하중을 측정하였다. 인장 시험기는 INSTRON model 4411을 사용하였고, 측정 방법은 KS-A-1107(한국공업규격)에 따라 시행하였다.

4. 혼합물 설계 분석

실험 계획표가 출력된 워크시트(Figure 4)에 실험으로 얻어진 점착력 결과를 입력한 후 MINITAB 메뉴에서 통계학▷DOE▷혼합물설계▷혼합물설계분석을 선택한 후 결과가 입력된 열을 지정한다(Figure 5). Figure 5에 분석을 위한 성분 단위가 표시되는데, 이는 혼합물 분석 시 실험 점의 비율로 할 것인지 유사(pseudo)성분으로 할 것인지를 선택하는 것이다. MINITAB에서는 기본적으로 성분의 하한을 0으로 지정하고 있다. 그러나 어떤 성분은 반드시 실험에 포함되어야 하기 때문에 하한을 0으로 지정해서는 안 되며, 또한 어떤 성분은 일정량 이상 들어가서는 안 되는 상한을 지정하는 경우도 있다. 이러한 경우를 제약실험이라 하는데, 이 실험은 매우 높게 상관 관계된 계수를 생산한다. 일반적으로 계수들 간의 상관관계를 줄여야 하며, 이를 위해 실험의 성분을 유사 성분으로 변환한다. 유사 성분은 제약된 데이터 영역을 재조정하여 각 성분의 최소허용 가능량을 0으로 한다. 따라서 상(하)한 제약이 존재하는 본 연구에서는 유사성분을 선택하여 분석하기로 한다. '항'을 클릭하여 특수 3차로 모형의 차수를 선택한다(Figure 6). Figure 7과 같이 결과가 분석되었다. 분산 분석결과 특수 3차 모형에 대한 유의함을 나타내는 p값이 0.061이므로 특수 3차 모형이 비교적 타당함(93.9%)을 나타낸다. 회귀분석에서 2-EHA, EA, MAA/AAm의 항의 계수가 각각 52.8, 41.81, 20.40으로 계산됐으며 2-EHA와 EA의 계수가 MAA/AAm의 계수보다 상대적으로 크므로, MAA/AAm보다는 2-EHA와 EA 계수의 영향에 의해 점착력이 커진 점착제를 만들 수 있다는 것을 의미한다. 또한, 2-EHA*EA, 2-EHA*MAA/AAm, EA*MAA/AAm의 p값이 각각 0.078, 0.817, 0.862로 나타났다. P값이 1에 가깝다는 것은 그 특성이 반응치에 미치는 영향이 미비함, 곧 유의하지 않다는 것을 의미한다. 따

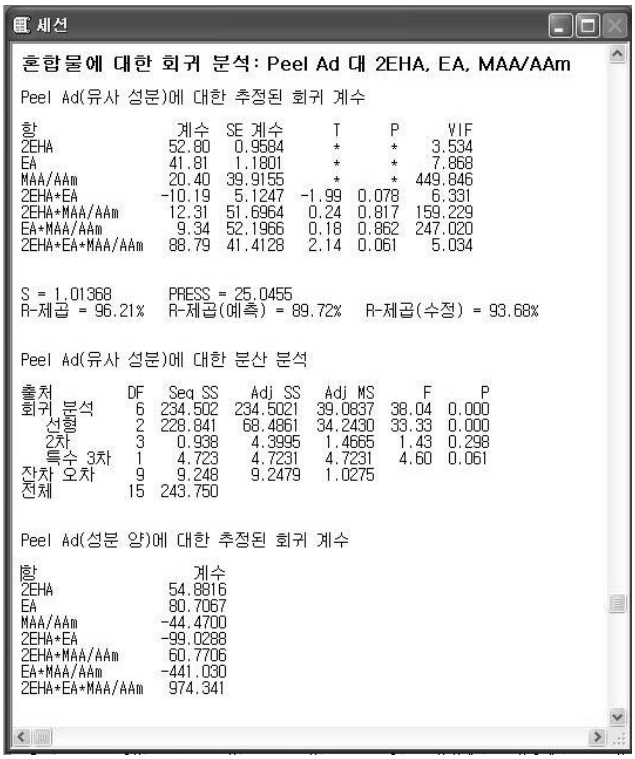

Figure 7. The screen of results of analysis of regression and variance.

라서 두 성분 간의 상관관계들 중 2-EHA*MAA/AAm와 EA*MAA/AAm의 관계는 점착력에 미치는 영향이 적다고 말할 수 있다. 두 성분 혼합물의 계수가 양수이면 두 성분이 서로 상승작용을 하거나 보완한다는 것을 의미하고, 반대로 음수이면 두 성분이 서로 상극임을 의미한다. 추정된 각 항의 계수로부터 다음과 같은 회귀식이 추정되었다.

$$y = 54.8816x_1 + 80.7067x_2 - 44.4700x_3 - 99.0288x_1x_2 + 60.7706x_1x_3 - 441.030x_2x_3 + 974.341x_1x_2x_3$$

5. 최적화

MINITAB에서 최적 조건을 탐색하는 방법은 크게 두 가지가 있다. 먼저 함수그림과 등고선 그림을 이용하여 최적 조건을 탐색한다. MINITAB 메뉴에서 통계학▷DOE▷혼합물설계▷등고선도/표면플롯을 선택한다. Figure 8과 같은 등고선 도를 이용해서 최적 조성 범위를 대략적으로 가늠할 수 있다. 정확한 수치를 얻기 위해서는 만족함수(desirability)를 이용한다. MINITAB 메뉴에서 통계학▷DOE▷혼합물설계▷반응최적화도구를 선택한다(Figure 9). '설정'을 클릭하고 반응치의 목적을 선택한 후 원하는 목표 값, 하한, 상한을 입력한다. 본

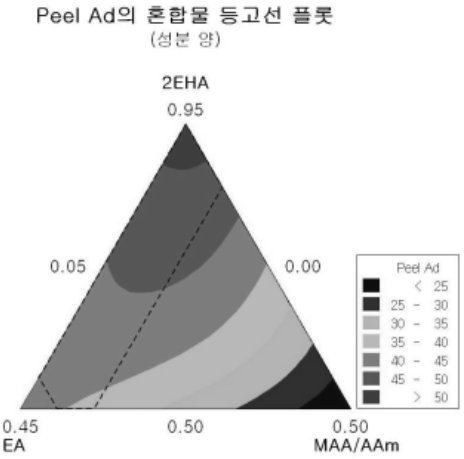

Figure 8. The contour plot of peel adhesion and composition of monomers.

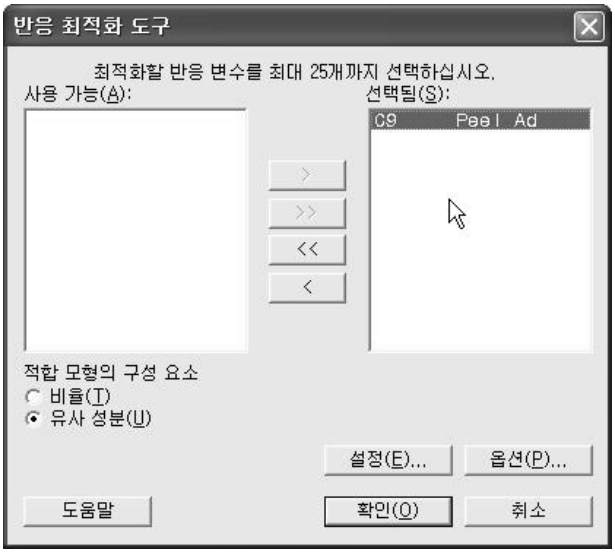

Figure 9. The screen of optimization using MINITAB.

연구에서 목표 값은 50 g_f/cm이고, 하한과 상한은 각각 49 g_f/cm와 51 g_f/cm로 하기로 한다(Figure 10). 반응최적화 도구를 실행한 결과, 최적 조건은 x_1 (0.8861), x_2 (0.0639), x_3 (0.050)일 때, 반응치 y (50)이고 만족함수 d (1)로 최적조건을 찾았다. 찾아진 만족함수 d 값이 1과 차이가 클 때에는 Figure 11에서 수직선들을 움직여 인자의 값을 조절함으로써 수동으로 다른 최적 해를 찾을 수도 있다.

6. 결 론

실험계획법의 하나인 반응표면분석법(혼합물설계)을 이용하여 LCD 패널 도광판 보호필름용 아크릴 점착제의 점착력에 미치는 단량체 조성 영향을 평가하고,

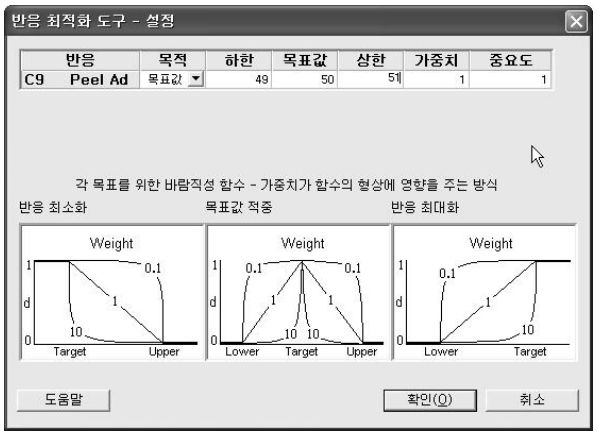

Figure 10. The screen of optimization when clicked E (establishment).

다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 분산 분석 결과 단일 성분으로는 2-EHA, EA 조성이 점착력에 미치는 영향이 컸다. 또한 두 성분들 간의 상관관계는 2-EHA와 EA를 제외하고 점착력에 미치는 영향이 적었다.

2) 반응 최적화 도구를 시행한 결과, 목표 점착력 50 g_f/cm을 얻기 위한 4원 아크릴 단량체 조성은 2-EHA (0.8861), EA (0.0639), MAA (0.03), AAm (0.02) 이었다.

3) 아래와 같은 회귀식이 추정되었다.

$$y = 54.8816x_1 + 80.7067x_2 - 44.4700x_3 - 99.0288\ x_1x_2 + 60.7706x_1x_3 - 441.030x_2x_3 + 974.341x_1x_2x_3$$

4) 제시된 조성에 대해 확인 실험한 결과 점착력은

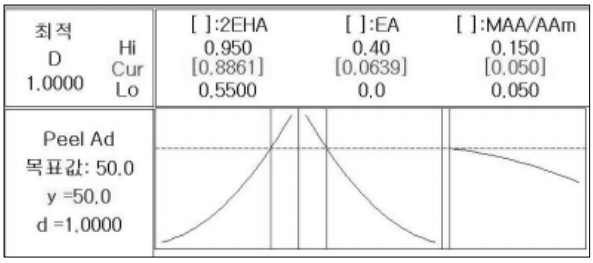

Figure 11. The screen of optimization result.

50 ± 1.0 g_f/cm로 실험계획법의 목표와 일치함을 보여주었다.

참고문헌

1. N. Brenda, *Adhesive Age*, **30**, 28 (1987).
2. C. Wangman, *Adhesive Age*, **20**, 23 (1977).
3. H. J. Kim and H. Mizumachi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 201 (1995).
4. Y. Ota, T. Moritani, and Y. Tanaka, *Jpn. Kokaki*, **78** (1978).
5. Y. O. Seo and S. D. Seul, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**(3), 335 (2000).
6. M. M. Klihansky, M. A. Otew, and L. F. Gonalez, *Biotechnol. Bioeng.*, **25**, 2493 (1983).
7. 이레테크 미니탭 사업팀, 새MINITAB 실무완성, (주)이레테크(2005).