

## 아크릴에멀전 접착제에 대한 기능성 단량체의 영향

최용해 · 강진규 · 이원기<sup>†</sup>

부경대학교 응용화학공학부

(2009년 1월 30일 접수, 2009년 3월 6일 수정, 2009년 3월 6일 채택)

## Effect of Functional Monomers on Pressure-sensitive Adhesives of Acrylic Emulsion

Yong-Hae Choi, Jin-Kyu Kang, and Won-Ki Lee<sup>†</sup>

Division of Chemical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Received January 30, 2009; Revised March 6, 2009; Accepted March 6, 2009)

**요약:** Butylacrylate (BA)와 2-Ethylhexylacrylate (2-EHA)를 토대로 하여 수성 아크릴 접착제를 제조함에 있어서 경질성(rigidity)을 부여 하기 위하여 methyl methacrylate (MMA)를 부가 단량체로 사용하였다. 기능성 단량체의 영향을 파악하기 위하여 여러가지 기능성 단량체를 각각 1, 2, 3%를 사용하여 유화 중합(emulsion polymerization)을 하였다. 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonate acid를 사용한 아크릴 에멀전 접착제가 접착물성이 가장 좋았다. Acrylic acid와 dimethyl-2-imidazlidon acrylate를 포함하는 아크릴 에멀전 접착제는 물성은 좋으나 응집력이 약해 접착력 시험 중에 피착체로의 전이가 일어나는 것을 볼 수 있었다. 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonate acid의 함량이 많아질수록 접착력이 좋아졌으나 7 w% 이상에서는 접착력이 저하되는 것을 볼 수가 있었다.

**Abstract:** The waterborne acrylic pressure-sensitive adhesive in the basis of butylacrylate (BA) and 2-Ethylhexylacrylate (2-EHA) was synthesized and the methyl methacrylate (MMA) have been used to give the rigidity perfoamnce. The polymeric latex was synthesized using butyl acrylate (BA), 2-ethylhexyl acrylate (EHA), methyl methacrylate (MMA) and each 1, 2, 3% of various functional monomers. The dimethyl-2-imidazlidon acrylate and 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonate was used in order to increase the wetting properties of acrylic emulsion. To study of properties of functional monomer, The polymeric latex was synthesized various functional monomers each 1, 2, 3%. The 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonate showed the best properties. Latex with acrylic acid and dimethyl-2-imidazlidon acrylate had good peel strength, holding power, but it showed that they didn't separate from adhered cleanly by weak cohesion strength. The adhesion performance was increased by increasing amount of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonate however latexes with upper 7% 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonate showed that the properties of PSA decreased.

**Keywords:** adhesives, emulsion, PSA (Pressure-sensitive Adhesives), Functional Monomers

### 1. 서 론

접착제(pressure-sensitive adhesive, PSA)는 물, 용매, 열 등을 사용하지 않고 손으로 눌러 줌으로써 접착력을 발휘하며 쉽게 깨끗이 탈착이 되는 특징으로 접착 테이프나 접착 라벨 등에 많이 사용되고 있으며 사용 용도에 따라 산업용 접착 테이프, 접착 라벨 및 의료

용 접착 제품으로 분류할 수 있다. 이러한 PSA의 물성은 실용적으로 견딜 수 있는 접착 강도를 발휘하는 초기 접착력(tackiness), 피착체와 결합력(peel strength) 그리고 응집력(holding power)의 3가지 주요 물성으로 나누어진다. PSA는 제조 방법에 따라 용제형(solvent borne), 유화형(water borne), 무 용제형(100% solid)의 3가지로 구분되어 사용되고 있는데, 용제형은 고무계 접착제, 아크릴계 접착제 및 실리콘계 접착제가 있으며 톨루엔이나 아세트산에틸 같은 유기 용매를 사용

<sup>†</sup>Corresponding author: Won-Ki Lee (wonki@pknu.ac.kr)

**Table 1.** Formulation for preparation of PSA emulsion with several functional monomers

Code	Formulations
Beaker A	EHA(105 g) + BA (30 g) + MMA (15 g) + Functional monomer*
Beaker B	NP1019 (2.4 g) + SU-E133D (7.8 g) + DW (75 g)
Beaker C	NP1019 (0.3 g) + SU-E133D (0.9 g) + NaHCO <sub>3</sub> (0.3) g + DW (75 g)
Beaker D	DW (15 g) + APS (0.45 g)

\*Functional monomer indicates AA, GMA, HEMA, BABOIEE (dimethyl-2-imidazolidon acrylate), or AMPS (2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonate)

하여 제조되고, 유화형 접착제는 물을 매체로 사용하기 때문에 유기용매를 사용할 때보다 내수성이 떨어지는 단점이 있으나 도포가공에 있어서 환경 친화적인 장점이 있다. 그리고 무용제형은 hotmelt형 접착제가 대부분을 차지하고 있다.

PSA의 구성 성분으로 분류하면 고무계, 비닐계, 실리콘계, 아크릴계 등으로 나눌 수 있다[6,7]. 이중 아크릴계 접착제는 아크릴산 고급 에스테르류를 주성분으로 하는 라디칼 중합체로 고무계와 실리콘계 접착제가 가지지 못한 내후성, 내열성, 내유성이 우수하며, 고분자 내에 임의의 기능성기를 도입하면 목적에 맞는 접착제를 비교적 용이하게 만들 수 있는 특징을 가진다. 또한 빛과 산소에 노출이 되어도 투명성과 접착력에 변화가 적으며 젖은 상태에서도 좋은 접착성을 띠고 독성이 적어 알레르기 반응을 일으키지 않으므로 외과 수술용 테이프와 식품 포장에 사용되며, 종이와 나무 같은 다공성 표면을 잘 고착시키므로 실용면에서 여러 가지로 잇점이 있다[8]. 이러한 아크릴 접착제의 물성을 향상시키기 위한 방법의 한 가지로 기능성 단량체를 부가하여 제조하는 것인데, 이중에서도 카르복실기를 포함하고 있는 것들이 유용하다고 알려져 왔고, 그 외에 하이드록실기, 아민, 에폭시 환을 가진 단량체 등이 많이 사용되어지고 있다. 특히 아크릴산은 가교를 통한 물성의 개선 뿐만 아니라 수소 결합의 형성으로 결합 강도를 증가시키는 장점도 있다[9].

2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonate acid (AMPS)는 현재 아크릴 에멀전 접착제의 젖음(wetting) 성질을 향상시키기 위하여 종이 코팅이나 접착제, 페인트, carpet backing 등에 사용되어 접착력을 증가시키며, 특히 페인트에 사용되어 세정 저항이 향상되어 진다고 알려져 있다[9].

2-butenedioic acid(2E)-bis[2-(2-oxo-1-imidazolidinyl)ethyl]ester (BABOIEE)는 두개의 기능성기를 가지고 있어서 단독 중합은 불가능하고 물에 녹여 여러 가지 비닐계 단량체나 아크릴계 단량체와 혼용하여 공중합을 제조하면 작은 양에도 습윤 접착 강도(wet adhesive

strength)를 향상시킬 수 있다[8,9].

본 연구에서는 기존의 잘 알려진 기능성 단량체인, 2-ethylhexyl acrylate (EHA), butyl acrylate (BA), methyl methacrylate (MMA), glycidyl methacrylate (GMA), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)와 새로운 기능성 단량체인 AMPS와 BABOIEE를 부가하여 유화 중합한 후 라텍스의 접착특성을 연구하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

수성 아크릴 접착제의 합성에 사용되는 기본적인 단량체인 EHA, BA, MMA와 기능성 단량체인 acrylic acid (AAc), glycidyl methacrylate (GMA), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)는 Junsei사의 1급 시약을 정제 없이 그대로 사용하였다. dimethyl-2-imidazolidon acrylate (BABOIEE)와 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonate (AMPS)는 Lubrizol사의 것을 정제 과정 없이 그대로 사용하였다. 음이온 계면활성제인 sodium lauryl sulfate (상품명: SU-E133D)와 non-ion계면활성제인 nonyl phenol계(상품명: NP 1019)는 동남화학 주식회사의 제품을 사용하였다.

수용성 개시제인 Ammonium persulfate (APS)는 덕산약품공업의 시약급을 사용하였다.

### 2.2. 합성

아크릴 에멀전 접착제를 제조하기 위하여 유화 중합방법을 사용하였으며 수용성 개시제인 APS를 80°C에서 5 h 동안 반응시켰다. 중합 과정은 다음과 같다.

Table 1에 나타난 바와 같이 beaker A, B, C, D를 각각 준비하여 일정량의 시약을 정확하게 칭량하여 준비하였다. B는 homogenizer로 1500 rpm 하에서 계면활성제가 완전히 녹을 때까지 교반을 시킨 후, A를 교반 중인 B에 천천히 가하여 예비 유화 하였다. 계면활성제인 C는 분리형 반응기에 투입하여 100 rpm의 교반 속도를 유지하면서 60°C로 유지시켰다. 예비 유화물(A와 B의 혼합물) 약 8% (약 20 g)와 D 12% (약

**Table 2.** The conversion, solid contents, particle size and  $T_g$  of polymer

Polymer (% of FM*)	Properties of latex			[ $\eta$ ] (cps)	Particle size ( $\mu\text{m}$ )
	Solid content (%)	Conversion (%)	$T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )		
AAc 1	47.40	97.56	-43.10	62.00	0.145
AAc 2	46.85	98.18	-39.97	112.5	0.142
AAc 3	48.33	96.16	-48.10	45.00	0.111
M-A** 1	47.03	98.30	-49.00	225.5	0.136
M-A 2	47.41	98.52	-51.70	227.0	0.181
M-A 3	46.48	97.00	-50.30	46.50	0.138
M-A 4	48.31	99.51	-48.50	122.6	0.118
M-A 5	48.80	97.48	-43.25	148.0	0.120
M-A 6	48.99	98.15	-39.34	78.00	0.193
M-A 7	49.2	597.13	-23.5	124.6	0.175
M-B*** 1	46.40	99.40	-54.80	148.0	0.163
M-B 2	51.60	104.90	-51.90	333.5	0.139
M-B 3	56.20	98.00	-50.60	1662.0	0.156
HEMA 1	46.44	96.80	-53.70	87.00	0.127
HEMA 2	46.59	97.30	-47.10	160.0	0.128
HEMA 3	49.30	100.00	-48.50	399.5	0.137
GMA 1	47.40	98.90	-46.10	40.00	0.174
GMA 2	46.80	96.90	-46.60	40.00	0.176
GMA 3	47.90	99.00	-48.00	126.5	0.183
PEBM	47.69	99.63	-50.17	415.8	0.109

\* % of functional monomer in the polymer (e. g. AAc 1 = 1% of acrylic acid in the polymer)

\*\* M-A : 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonate acid (AMPS)

\*\*\* M-B : dimethyl-2-imidazolidon acrylate (BABOIEE)

1.8 g)를 반응기에 투입하였다. 반응이 개시되어 유화물의 색이 푸른빛을 띠는 것을 확인할 수 있었으며 개시 시작 후 15~20 min 후에 여분의 예비 유화물과 D를 동시에 3~4 h 동안 적하 시켰다. 미반응 단량체 제거를 위해 온도를 90°C로 상승시켜 1 h 반 동안 교반을 시켰고, 중합이 끝나서는 부가 반응이 생기지 않도록 냉각수에서 보관하였다. 고형분과 전환율(%)측정은 중합직후 측정하여 확인하였다.

## 2.3. 물성 측정

### 2.3.1. 일반특성

중합이 완결된 아크릴 에멀전 점착제를 알루미늄은박으로 만든 접시 3개에 약 0.6 g의 시료를 각각 넣고 40~50°C 진공 오븐에서 24 h 건조 후 무게 감소를 측정하여 고형분 함량을 계산하였고, 이론적인 고형분 함량으로 나누어 전환율을 구하였다. 점착제의 점도는 28°C의 항온조에 1 h 정도 보관한 후에 Brookfield synchro-lectric viscometer를 이용하여 측정하였다.

입자 크기(Particle size)는 Malvern사의 Light scattering particle size analyzer (Master sizer 2000)를 사용하였으며 Orion Research, Inc. 500 Cummings center의 pH-meter를 사용하여 점착제의 pH를 측정하였다. 중합에 사용된 각각의 기능성 단량체들이 고분자 사슬에 포함되어 있는지를 확인하기 위해서 시료를 KBr cell 위에 묻혀 아주 얇게 도포시킨 다음 100°C 건조 오븐에서 충분히 말려서 적외선 분광 광도계(FT-IR, Unicam사의 Mattson 5000)를 사용하였다. 각각의 아크릴 에멀전 점착제의 열적 성질은 TA사의 differential scanning calorimeter (DSC 1920)를 사용하여 측정하였다. 측정 조건은 승온 속도 10°C/min로 하였으며 온도 범위는 -100°C~100°C로 하였다.

### 2.3.2. 점착특성

합성한 아크릴 에멀전 점착제 약 1~2 g을 두께 25  $\mu\text{m}$  PET 필름에 점착제의 도포 두께가 7  $\mu\text{m}$  정도 되도록 No. 7 도포기(applicator)를 사용하여 고르게 도포

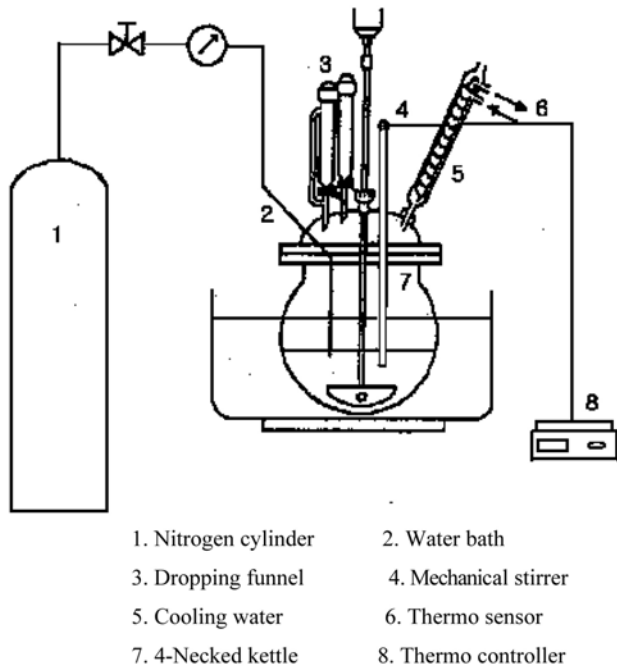


Figure 1. Apparatus for preparation of acrylic emulsion.

한 다음 90°C 오븐에서 4 min간 건조시켰다. 이 건조된 시편의 도포두께를 측정하고 7 μm의 고른 도포두께를 가지는 시료를 선별하여 선택하였다. 그리고 점착제가 도포된 필름은 이형지에 부착시켜 상온에서 24 h 이상 숙성시켜 시편을 제조 하였다. 초기 점착력 (Tackiness)은 한국 공업규격 KS-A-1107 (점착테이프 및 점착 시이트의 시험방법)의 12항에 의거하여 스테인리스 강판(SUS. 304) 위에 부착 후 시료의 크기는 30 mm × 120 mm로 제작하여, 측정 온도 22 ± 2°C, 상대 습도 65 ± 5%의 환경 하에서 측정하였다. 이 때 측정 각도는 30°로 고정하였으며, 쇠 구슬의 자유 운동거리와 부착거리가 각각 100 mm가 되도록 위 시료를 상하 10 mm씩 점착 테이프로 시료의 점착면이 위로 향하게 붙였다. 쇠구슬을 굴러 점착제가 도포된 길이 100 mm의 필름 면 위에 정지되는 길이(자유운동거리)를 5회 측정하여 평균값을 기록하였으며, 이 때 구슬의 지름이 10/32 “(ball No 10)에서 AAc 2, 3%를 제외한 나머지 시료를 측정하였으며 지름이 8/32” (ball No. 8)를 사용하여 AAc 2, 3%를 5회 측정하여 평균값으로 나타내었다. 구슬 번호가 클수록 운동 거리가 짧을수록 높은 점착력을 의미한다.

점착력(Peel Strength) 측정은 KS-A-1107 8항에 의거하여 측정하였다. 시료의 크기를 25 mm × 120 mm로 제조하여 피착체에 시료를 스테인리스 강판(SUS. 304)에 2 kg roller로 3회 왕복시켜 부착한 다음 20 min 동안 숙성시킨 후에 인장력 시험기(Shimadzu Auto-Graph

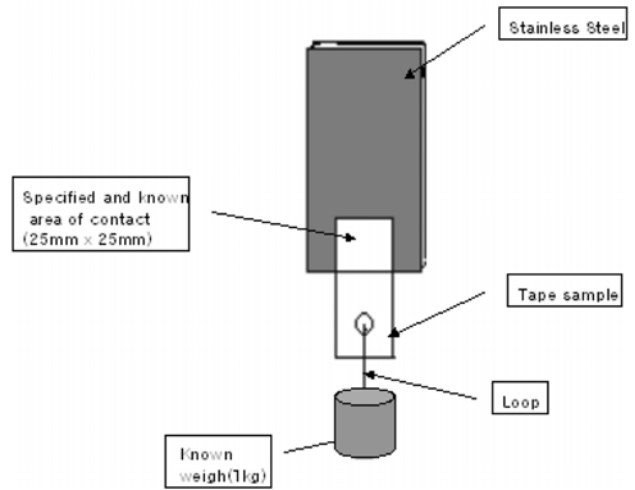
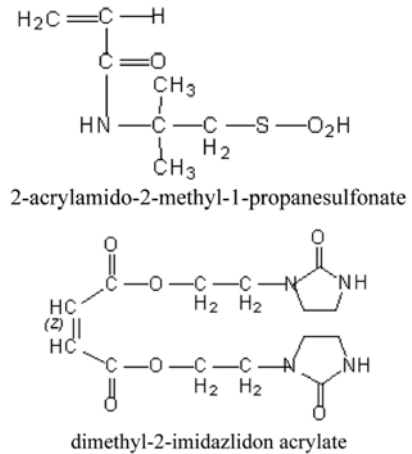


Figure 2. Diagram of a shear holding power test.



Scheme 1. The structure of 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonate and dimethyl-2-imidazolidon acrylate.

AGS-100A)를 이용하여 박리력 25 g/mm로 peel strength를 각각 측정하였다. 이때 피착체는 사포 3280으로 같은 방향으로 20회 연마한 후 ethyl acetate로 깨끗이 닦은 다음 건조시켜 위와 동일한 방법으로 부착하여 측정을 하였다. 이 때 실험 결과는 동일한 시료를 2회 반복 측정하고 평균값을 취하였다.

유지력(Holding Power) 측정은 KS-A-1107의 8항에 따라 시험하였다. 시료의 크기를 25 mm × 55 mm로 제조하여 점착력 시험과 동일한 전처리를 한 피착체에 25 mm × 25 mm의 크기로 스테인레스 강판(SUS. 304)에 2 kg roller로 3회 왕복하여 부착시킨 후 1 h 동안 숙성시켰다. 그런 다음 실온(27°C), 건조 오븐(80°C)에서 1 kg의 고정하중을 주었을 때 떨어진 시간 또는 일정 시간이 경과한 후의 미끄러진 거리를 측정하였다. 이 때 실험 값은 5개의 동일한 시료를 부착

**Table 3.** The result of PSA test (tackiness, peel strength, holding power)

Polymer	Result of test as PSA			
	Tackiness (cm)	Peel strength (g/25 mm)	Holding power (sec)	
			at 27°C	at 80°C
AAc 1	5.51	137.67	1579.0	263
AAc 2	6.32	178.33	NC	NC
M-A 1	5.33	41.330	*9%	5075
AAc 3	측정 안됨	61.000	6062.5	863
M-A 3	4.23	105.00	NC	NC
M-A 2	4.51	90.330	NC	NC
M-B 1	3.03	40.330	5521.5	1472
M-B 2	3.62	34.670	NC	5046
M-B 3	3.77	20.670	NC	6482
HEMA 1	5.05	33.670	2485.0	349
HEMA 2	4.46	85.000	3626.0	794
HEMA 3	3.47	163.33	NC	1170
GMA 1	4.88	12.670	2035.0	920
GMA 2	7.72	20.670	4834.5	1086
GMA 3	2.99	24.330	*14%	2579
PEBM	6.18	27.670	166.00	106

NC : No Creep

\* 측정 시간 동안 전체 시료길이에 대한 미끄러진 거리(%)

M-A : 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonate acid (AMPS)

M-B : dimethyl-2-imidazolidon acrylate (BABOIEE)

오차가 큰 2개의 시료를 제외한 나머지 3개의 시료의 측정치의 평균값을 취하였다.

### 3. 결과 및 고찰

유화 중합방법 중에는 단량체를 예비 유화하지 않고 직접 중합조에 투입(neat monomer feed type)하는 방법과 예비 유화하여 투입하는 방법(pre-emulsion feed type)으로 나눌 수 있는데, 두번째 방법이 교반 속도(agitation rate)에 의한 아크릴 에멀전의 입자 분포나 중합 속도 등이 영향을 덜 받기 때문에[10] 본 실험에서는 예비 유화 합성 방법을 택하였다. 반응 공정에서 개시제의 양이 반응조 속에 많이 투입되었거나 반응에 첨가할 단량체가 중합계 속에 많은 경우 빠른 중합반응에 의한 높은 온도로 유화가 파괴되어 응집(coagulation)현상이 일어나게 되는 원인이 되기 때문에 예비 유화물을 서서히 가하여 반응속도를 조절하였다. 중합의 말기에는 온도를 90°C까지 올려 미 반응 단량체를 제거하였다. Table 3에 나타난 바와 같이 본 실험에서 합성된 아크릴 에멀전들은 전환율 95% 이상

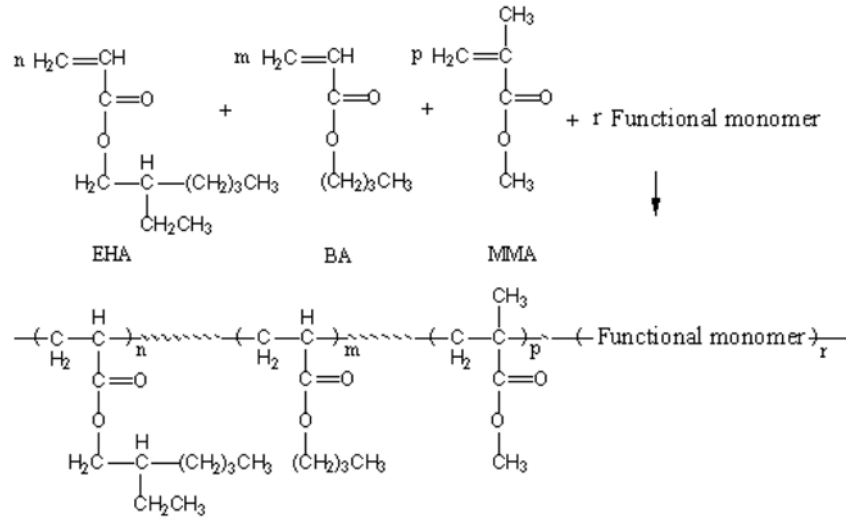
고형분 함량 45~55%인 아크릴 에멀전 점착제를 합성하였다. 이들 아크릴 에멀전 점착제의 구조는 대략적으로 Scheme 2와 같은 구조로 되어 있다.

Figure 3은 IR spectra를 나타내었는데 기능성 단량체의 양이 그다지 많지 않기 때문에 모두가 비슷한 구조를 보였다. 반응 최종여부는 투입된 모노량 대비 고형분으로 전환되는 전환 비율(Conversion ratio)로 확인을 하였다.

#### 3.1. 아크릴 에멀전 점착제의 물리적 특성

##### 3.1.1. 점도 측정

Figure 4와 5에 합성된 아크릴 에멀전 점착제의 기능성 단량체의 종류 및 함량에 따른 점도를 나타내었다. 그 결과 BABOIEE를 제외한 모든 아크릴 에멀전 점착제들이 40~400 cps 정도의 불규칙한 점도를 보였다. 일반적으로 고형분의 양이 50% 이상일 때 그 점도는 급격히 상승한다는 것은 보고되고 있다[11]. Figure 6에 고형분 함량과 점도의 관계를 나타내었는데 고형분 함량이 높을수록 점도가 약간 증가하는 경향을 나타내는 것을 알 수 있다. 유화계에서 점도는



Scheme 2. Structure of acryl copolymer.

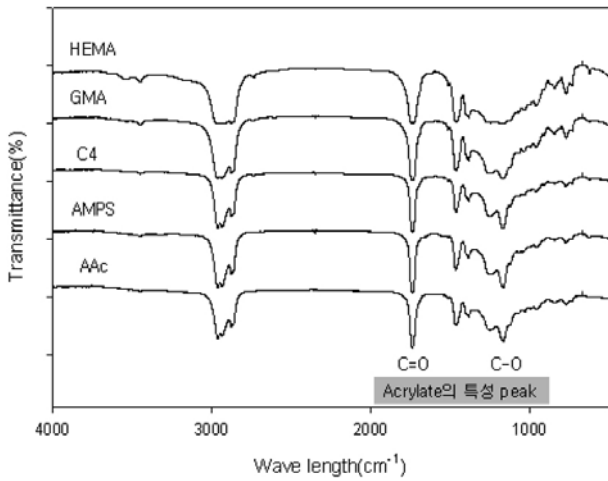


Figure 3. IR spectra of polymers with FT-IR.

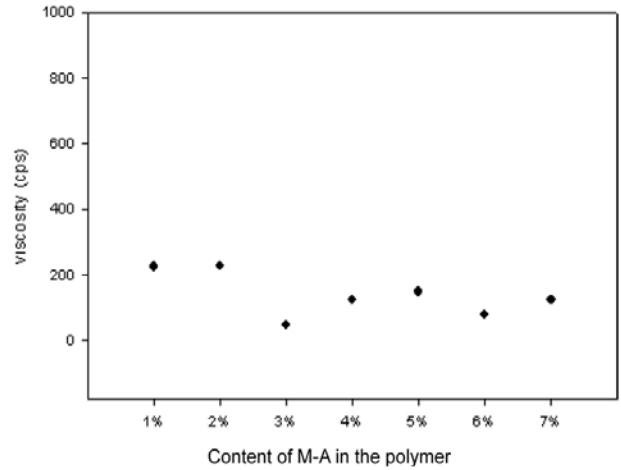


Figure 5. Viscosity of acrylic emulsion with 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonate.

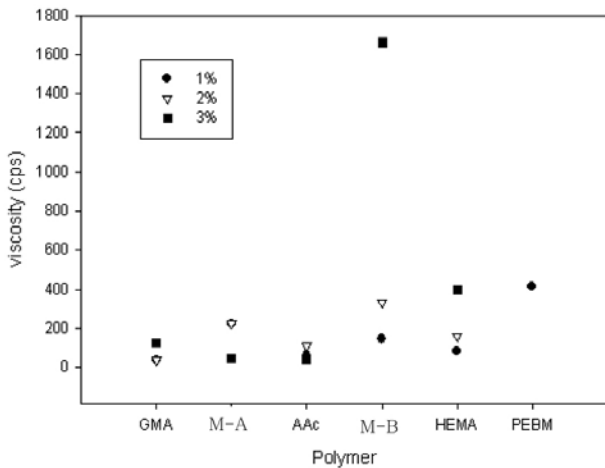


Figure 4. Viscosity of acrylic emulsions with functional monomers.

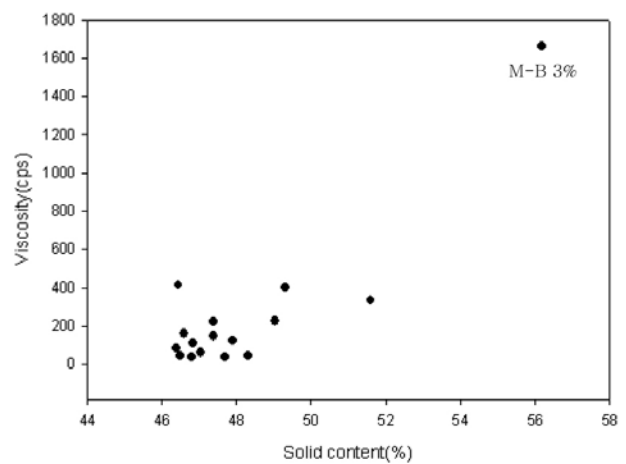


Figure 6. Relationship between viscosity and solid content (%) of latexes.

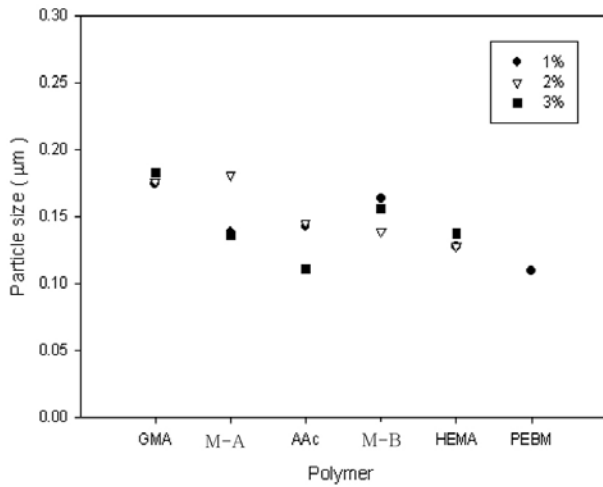


Figure 7. Particle size of acrylic emulsions containing functional monomers.

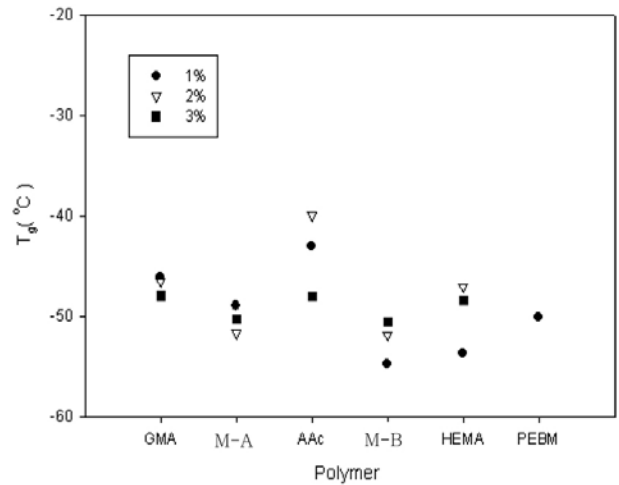


Figure 9. The glass transition temperature ( $T_g$ ) of polymers.

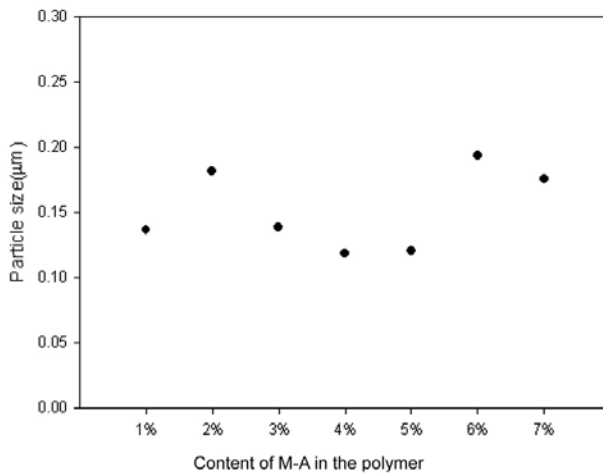


Figure 8. Particle size of acrylic emulsion with 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonate.

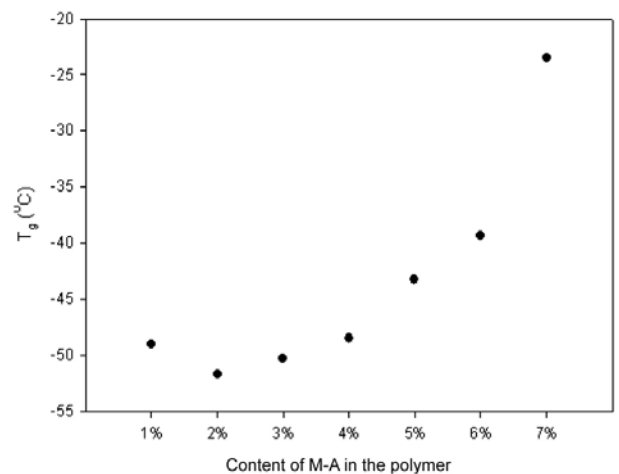


Figure 10.  $T_g$  of polymers with 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonate.

입자 밀도와 밀접한 관계가 있는데 유화 중합에서는 미립자 중합체의 분산체이므로 입자가 최밀 충전에 가까워지면 급격히 점도가 상승한다. 점착제를 제조할 경우에 코팅막을 형성할 때 문제가 생길 수 있으므로 점도는 대략 400 cps 이하에서 양호한 조작성이 가능하다.

예비 유화하여 유화 중합을 할 경우 그 고형분의 함량이 45~50% 정도일 때 가장 적당한 점도를 얻을 수 있다는 것을 알 수 있다.

### 3.1.2. 입자 크기 (particle size)

Figure 7과 8에 나타난 입자 크기 (particle size)는 평균 입자 크기를 측정하였으며 비교적 고른 분포를 가짐을 확인하였다. 이는 예비유화 방법을 사용하였을 때 같은 조건에서 반응을 진행 시켰을 때는 그 입자

의 분포가 그다지 큰 차이를 보이지 않는다는 것에 비추어 볼 때 이러한 결과를 예측 할 수가 있다.

입자 크기는 계면 활성제의 농도에 영향을 받는다. 일반적으로 어떤 임계점보다 농도가 적을 경우는 입자의 크기는 커지고 그보다 클 경우에 작아진다고 알려져 있다[12]. 여기서는 전체 단량체 부피에 6% 정도의 계면 활성제를 사용하였는데, 대략적으로 0.1~0.2 µm의 고른 입자 크기 분포를 보였다.

결론적으로 아크릴 에멀전 점착제의 입자 크기는 기능성 단량체 및 그것의 함량에 크게 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있다.

### 3.1.3. 중합체의 열적 성질

일반적으로 공업용 점착제로서 적절한 초기 점착력

**Table 4.** The result of PSA emulsion test (tackiness, peel strength, holding power)

Polymer	Result of test as PSA			
	Tackiness (cm/ball)	Peel strength (g/25 mm)	Holding power (sec./kg)	
			at 27°C	at 80°C
M-A 1	5.33	41.330	6190	5222
M-A 2	4.51	90.330	10429	10843
M-A 3	4.23	105.00	12699	12161
M-A 4	4.65	135.70	NC	NC
M-A 5	4.94	144.30	NC	NC
M-A 6	6.05	155.70	NC	NC
M-A 7	8.31	22.700	2047	157

M-A : 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonate acid (AMPS)

을 나타내기 위해서는 중합체의  $T_g$ 가  $-50^\circ\text{C} \sim -40^\circ\text{C}$  범위에 들어가야 된다. 이론적인  $T_g$ 는 Fox 식에 의하여 구할 수 있지만[13] 이것은 공중합물이 100% 전환율을 가졌을 때의  $T_g$ 를 말하며 실제와  $\pm 5^\circ\text{C}$  정도 차이가 있다. 이는 실제로는 전환율이 100%에 도달할 수 없다는 사실과 또 공중합체의 배열에도 상관이 있기 때문에 이론  $T_g$ 와 같을 수가 없다.

아크릴 에멀전 점착제의 열적 성질을 알아보기 위하여 DSC를 측정한 결과 Figure 9에서 볼 수 있는 바와 같이 기능성 단량체를 넣지 않은 PEBM (poly-2-ethyl-co-butyl-co-methyl methacrylate)에 비해  $\pm 6^\circ\text{C}$  정도의 차이를 보였으며 모든 아크릴 에멀전 점착제들의  $T_g$ 가 원하는 범위에 들어갔다. 이는 소량의 기능성 단량체가 열적 성질에 약간의 영향을 주고 있음을 시사한다. Figure 10에서는 AMPS의 양이 4% 이상이 되면 아크릴 에멀전 점착제의 유리 전이온도가 급격하게 상승되는 것을 볼 수 있는데, 이는 AMPS의 증가로 2차 결합 사이트가 증가되었기 때문이다. 그러나 6% 이하를 사용할 경우에 점착제로서 사용 가능  $T_g$  범위인  $-30^\circ\text{C}$ 에서  $-50^\circ\text{C}$ 를 넘어서지는 않았다.

### 3.2. 점착성 시험

고분자 점착제에 있어서 기능성 그룹은 분자 내 가교 사이트를 제공해 준다. 또한 기능성 그룹은 점착력을 강화시키고 여러 기능성 그룹과의 반응으로 인해 결합력을 향상시킨다.

기능성 그룹이 점착력을 향상시키는데 대한 메커니즘은 명확하지 않으나 피착체에 대한 초기 점착을 빨리, 강하게 하여 주고 수소 결합을 일으키거나 점착제와 피착체 사이에 2차 결합을 일으켜서 점착을 강하게 하는 것으로 알려져 있다.

일반적으로 carboxylated polymer들은 여러 가지 폴리머의 점착력을 높이는데 이용되며 carboxylic acid 단량체와 공중합 함으로써 보다 가소성을 증가시킬 수 있다고 보고되어 있다[11].

Poly(butyl acrylate)를 이용한 점착제의 점착력에 있어서의 carboxylic group에 대한 영향은 Aubrey와 Ginosats가 밝힌 바 있다[14,15]

본 실험에서도 가교를 하지 않은 조건에서 acrylic acid를 포함한 아크릴 에멀전 점착제의 점착력은 다른 것에 비해 뛰어났으나 응집력의 부족으로 피착체로 전이가 일어나는 것을 볼 수 있었다. 점착제의 물성 시험 결과를 Table 4에 나타내었다.

HEMA를 사용한 아크릴 에멀전의 점착 물성은 3%를 사용했을 때 유지력이 양호하게 나왔지만 점착력 시험에서는 전이 현상도 보였고, 강도도 그다지 높지 않았다.

GMA는 에폭시 그룹을 가지고 있는 기능성 단량체로서 자체 가교 성질을 띠고 있기 때문에 응집력이나 점착력이 우수하다고 알려져 있다[16]. 그러나 이 실험에서는 가장 좋지 않은 물성을 띄었다. 아마도 이것은 점착제 제조 과정에서 자체 가교가 일어나지 않았기 때문이라고 판단된다.

BABOIEE를 사용한 아크릴 에멀전 점착제는 점착력과 유지력 초기점착력이 양호한 값을 가졌으나 점착력 시험에서 피착체로 전이 현상이 일어나 점착제품으로 사용 불가능하였다. 점착제품으로 사용 가능하기 위해서는 약간의 가교를 주어 응집력을 높이는 방법이 필요할 것이다.

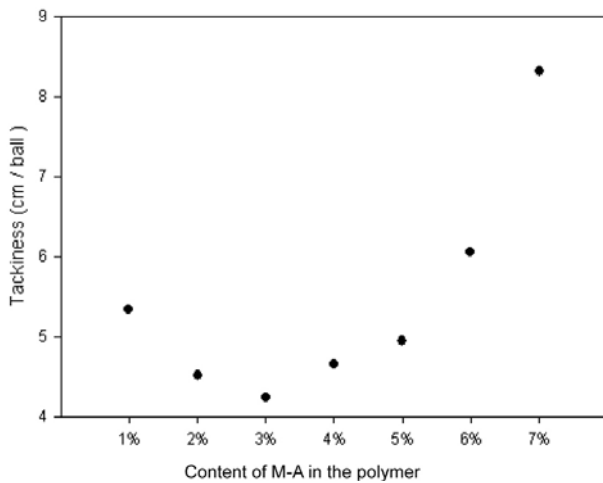
Sulfuric acid group을 포함한 AMPS는 점착력도 강할 뿐만 아니라 응집력도 좋아 가장 적당한 기능성 단량체로 나타났다. 그래서 AMPS의 가장 적당한 조성을 찾기 위해 4~7%까지 다시 중합하여 시험한 결과를 Table 5에 나타내었다.

초기 점착력 시험이나 점착력 시험은 위의 방법과 동일하였으나 유지력 시험에서는 측정시간을 3 h으로 하여 측정하였다. 측정결과 초기점착력은 표에서 볼 수 있는 것과 같이 유사한 강도를 보였으며 유지력이나 점착력은 7 w% 이하에서는 AMPS 함량이 높아짐에 따라서 향상되는 것을 관찰 할 수 있었다.



**Table 5.** The result of PSA test (tackiness, peel strength, holding power)

Polymer	Result of test as PSA			
	Tackiness (cm/ball)	Peel strength (g/25 mm)	Holding power (sec./kg)	
			at 27°C	at 80°C
AMPS 1	5.33	41.330	6190	5222
AMPS 2	4.51	90.330	10429	10843
AMPS 3	4.23	105.00	12699	12161
AMPS 4	4.65	135.70	NC	NC
AMPS 5	4.94	144.30	NC	NC
AMPS 6	6.05	155.70	NC	NC
AMPS 7	8.31	22.700	2047	157



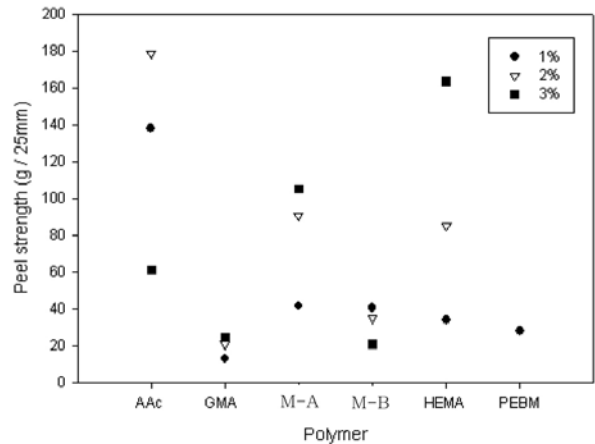
**Figure 11.** Tackiness of the polymers as PSA.

**3.2.1. 초기 점착력**

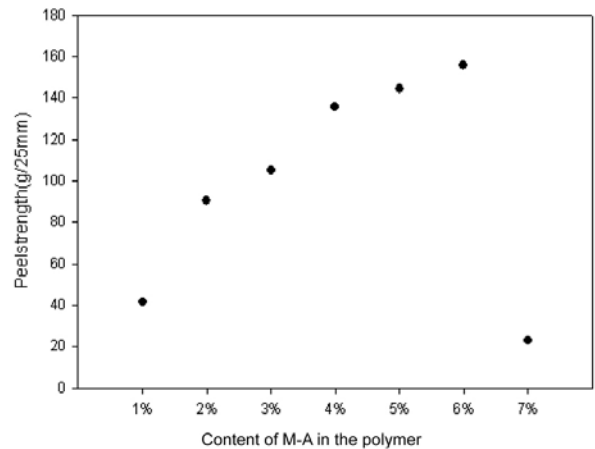
초기 점착력 시험은 구슬 번호 10을 가지고 측정된 결과를 Table 4, 5에 나타내었다. 표시된 수치는 불이 굴러간 거리를 의미하며 거리가 멀수록 초기 점착력은 떨어진다. 기능성 단량체를 각각 1, 2, 3% 사용했을 때는 같은 크기의 구슬을 사용하였기 때문에 그 강도가 그다지 크게 차이가 나지 않았다. 그러나 AAc 3은 구슬 번호 10번으로 측정이 불가능하여 초기 점착력이 다른 것에 비해 그 강도가 약하다는 것을 알 수 있었다.

Figure 11에 AMPS를 1~7 w% 함유한 아크릴 에멀전 점착제들의 초기 점착력을 나타내었는데 AMPS의 양 1~7 w% 모두 그다지 큰 변화가 없었지만 그 양이 3%일 때 초기 점착력이 최대점을 나타내었다.

그러나 7%일 때 강도가 갑자기 떨어짐을 볼 수가 있는데 이는 AMPS의 양이 증가함에 따라 2차 결합력의 증가로 점착제 분자 유연성이 감소했기 때문이라고 생각된다.



**Figure 12.** Peel strength of the polymers with functional monomer.



**Figure 13.** Peel strength of the polymers with 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonate.

**3.2.2. 유지력 시험**

Table 3와 4에서 보는 바와 같이 유지력 시험은 27°C와 80°C의 두 가지 다른 온도에서 실험을 하였다. 일반적으로 높은 온도에서 점착물질이 열에 의한 영향을 받기 때문에 유지력은 감소 될 것이라고 예측할 수가 있다. 27°C에서 AAc, AMPS, BABOIEE, HEMA 등이 유지력(holding power)이 양호하게 나왔으나 80°C에서는 BABOIEE와 AMPS만이 내열성(heat resistance)이 우수한 것을 볼 수가 있었다. 나머지는 내열성이 저하 된 것을 관찰 할 수가 있다. 그러나 본 시험에서 AMPS를 제외한 나머지는 피착체로 전이가 되는 현상을 보였다. 이러한 현상은 기능성 단량체들의 2차 결합에 의한 것으로 보이는데, 예를 들어 AAc와 AMPS를 비교하여 볼 때 이러한 현상을 예측할 수 있다. 그들은 모두 수소결합을 할 수 있는 원자들이 분자 내 존재하고 있어 그들이 가고 없이도 일정한 응집력을

발휘하고 있을 것이다.

### 3.2.3. 점착력 시험

Figure 12에 여러 가지 기능성 단량체를 포함한 아크릴 에멀전 점착제의 점착력 시험 결과를 나타내었는데, AAc, HEMA, AMPS 등을 포함한 아크릴 에멀전 점착제가 좋은 물성을 나타냈으나, HEMA나 AAc를 포함한 라텍스는 시험 과정에서 피착체로 점착물이 전이되는 현상을 보였기 때문에 점착제로서 부적합하였다. Figure 13에 AMPS 함량에 따른 점착력을 나타내었다. 6 w% 이하에서는 AMPS의 양이 증가함에 따라 점착력이 증가하는 경향을 보이거나 7%일 때는 그 물성이 저하되는 것을 볼 수가 있다. 그래서 이들 중 가장 좋은 물성을 가지는 아크릴 에멀전 점착제의 조성비는 기능성 단량체가 전체 단량체 양의 4~6 w%라는 것으로 결론지을 수 있다.

## 4. 결 론

이 실험에서는 2-ethylhexylacrylate, butylacrylate, methyl methacrylate를 기본으로 하여 여러 가지 기능성 단량체들을 예비 유화방법을 통해 중합하여 시험해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

유화 중합에서 점도는 고형분의 함량이 50% 이상 증가하게 되면 급격히 증가한다는 사실을 확인하였으며, 예비 유화하여 에멀전 중합을 할 경우 그 고형분의 함량이 45~50% 정도일 때 가장 적당한 점도를 얻을 수 있었다.

0.1~0.2  $\mu\text{m}$ 의 고른 입자 크기 분포를 얻었으며, 이는 아크릴 에멀전 점착제의 입자 크기는 기능성 단량체 및 그것의 함량에 크게 영향을 받지 않는다는 것을 보여 주었다.

여러가지 기능성 단량체들은 점착제 물성에 영향을 주었으며 이들의 물성은 각각의 함량별로 약간의 물성 변화를 보였다. AAc를 포함한 아크릴 에멀전 점착제는 강한 점착력을 보였지만 이들의 응집력은 상대적으로 약해 가교를 주지 않는 경우에 피착체로 점착물이 전이가 되는 것을 관찰할 수 있었다.

BABOIEE를 사용한 라텍스 역시 유지력은 좋았지만 그다지 큰 점착력은 보여주지 못하였으며 전이 현상도 보여 점착제로서 사용이 불가능하였다. 이런 점으로 미루어 볼 때 이들 아크릴 에멀전 점착제들이 점착제로 쓰이기 위해서는 기능성 단량체들을 연결시켜 응집력을 향상시키게 되면 점착제로서의 기능이 뛰어난 것으로 판단된다.

AMPS를 포함한 라텍스는 점착제의 3대 물성뿐 아니라 점착제로서 사용 가능한 조건을 모두 갖추고 있

었다. AMPS를 포함한 아크릴 에멀전 점착제는 기능성 그룹간의 이온 결합으로 아크릴 에멀전 점착제의 응집력이 증가하는 것을 볼 수 있으며 점착력 또한 증가하는 것을 관찰 할 수가 있었다. 그렇지만 7% 이상 AMPS의 사용했을 때는 점착제 물성이 급격하게 저하되는데, 2차 결합 사이트의 증가로 인해  $T_g$ 는 증가되고, 초기점착력과 응집력, 점착력은 급격히 감소하는 현상을 볼 수가 있었다.

따라서 AMPS를 기능성 단량체로 사용하여 점착제 제조 시 그 양은 4~6%일 때 그 물성이 최대를 나타내며 공업용 점착제로서 사용 가능 할 것이다.

## 참 고 문 헌

1. 粘着劑 및 粘着劑品 技術論文集, 韓國界面活性劑 接着劑 工業協同組合 (1999).
2. W. H. Shocut, U.S. Patent, 3,965 (1845)
3. J. Delgado, L. M. Clemmens, and M. M. Sheridan, *Proceeding of the International PSA Technoforum*, Tokyo, Japan, 33 (1997).
4. J. Delgado, D. J. Kinning, Y. Y. Lu, and T. V. Tran, *Proceedings of the 19th Adhesion Society Meeting*, 342 (1996).
5. J. Y. Charneau, R. Berthet, C. Grigreau, Y. Holl, and E. J. Kleieitz, *Adhes Adhes*, **17**, 169 (1997).
6. W. W. Mooncai, *ADHESIVE Age*, **31**, 33 (1988).
7. E. B. William, *ADHESIVE Age*, **28**, 19 (1987).
8. D. Satas, *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive*; Van Nostrand Reinhold: New York (1989).
9. E. W. Ulrich, U.S Patent 2,884,126, Feb 28 (1955).
10. M. Zubitur and J. M. Asua, *J. Appl. Poly. Sci.*, **80**, 841 (2001).
11. R. M. Christenson and C. C. Anderson, U.S Patent 3,654,213 (1972) (assigned to National Starch and Chemical Corp.)
12. S. D. Tobing and A. Klein, *J. Appl. Poly. Sci.*, **76**, 1965 (2000).
13. P. A. Lovell, Manchester Materials Science Centre. Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers (1997).
14. T. G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1**(3), 123 (1956).
15. S. Ginosatis, M.S Thesis, The City University, London (1977).
16. D. W. Aubrey and S. Ginosatis. *J. Adhesion*, **12**, 189 (1956).
17. Organic Coating and Polymer Division, Indian Institute of Chemical Technology Hydrabad 500 007 (1999).