

아크릴산 단량체와 아지리딘 경화제 함량에 따른 점착제의 점착물성 변화

최환석 · 황효연 · 정선경* · 이승구** · 이기윤†

충남대학교 고분자공학과, *자동차부품연구소, **충남대학교 유기소재첨유시스템공학과
(2011년 5월 24일 접수, 2011년 6월 30일 수정, 2011년 7월 5일 채택)

Adhesive Property Changes Associated with the Content of Acrylic Acid Monomer and Aziridine Crosslinking Agent

Hwan Seok Choi, Hyo Yeon Hwang, Sun Kyoung Jeoung*, Seung Goo Lee**, and Kee Yoon Lee†

Department of Polymer Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

*Korea Automotive Technology Institute, Chonan 333-910, Korea

**Department of Advanced Organic Materials & Textile System Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received May 24, 2011; Revised June 30, 2011; Accepted July 5, 2011)

초록: 관능성 단량체로서 acrylic acid(AA)를 사용하였고, 기본 단량체로서는 2-ethylhexyl acrylate(2-EHA)를 사용하여 용액중합의 방법으로 점착제를 합성하였다. 점착제의 점착물성 중에 AA와 경화제 함량에 따른 점착제의 표면에너지와 물성변화 연구를 조사하였다. 합성된 점착제의 구조는 FTIR을 통하여 확인하였고 점도와 분자량은 Brookfield 점도계와 GPC를 사용하여 각각 측정하였다. 분자량과 점도는 AA가 6 wt%까지는 함량증가에 따라 증가하였으며 6 wt% 이상에서는 감소하였다. 이러한 경향은 표면에너지 역시 AA 함량증가에 따라 COOH 그룹에 의한 극성 강화로 표면에너지는 증가하였다. 반면, 점착력은 분자량과 반비례 관계를 보였으며 AA 함량과 경화제 함량 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

Abstract: Solution type pressure sensitive acrylic adhesives were synthesized from 2-ethylhexyl acrylate (2-EHA) as a base monomer and acrylic acid as a functional monomer. The surface energy and basic physical properties of synthesized PSA (pressure sensitive adhesives) were investigated as a function of contents of acrylic acid and crosslinking agent. The structures of adhesive were identified by FTIR. Viscosities and molecular weights of PSA were measured by a Brookfield viscometer and GPC, respectively. Consequently, molecular weight and viscosity increased as the contents of acrylic acid increased up to 6 wt% and then decreased at higher contents. Surface energy increased as the contents of acrylic acid increased owing to the increase of COOH groups, which yielded the enhancement of polarity of PSA. On the other hands, their peel strengths were inversely proportional to molecular weight and showed tendencies of decreasing as the contents of acrylic acid and crosslinking agent increased.

Keywords: PSA(pressure sensitive adhesive), acrylic monomer, functional monomer, crosslinking agent, surface energy.

서 론

점착제는 일반적으로 감압성 점착제(PSA; pressure sensitive adhesive)라고도 불리고 있으며, 물, 용제, 빛, 열 등의 다른 원동력을 필요로 하지 않고 지압과 같은 극히 작은 압력으로 다른 물체의 표면에 접착이 가능하고, 이것을 다시 떼어낼 경우에 피착물을 오염시키지 않고 쉽게 떨어지는 점착제로 정의된다. 이러한 점착제는 현대의 산업구조가 전기·전자,

자동차, 환경, 정밀화학 및 바이오산업 중심으로 재편되면서 수요도 날로 증가하고 있는 실정이다. 이에 따라 점착제의 수요도 다변화되어 미국, 유럽 및 일본 등 선진국에서는 점착제의 본래 기능인 점착성 이외에도 내열성, 내구성, 내수성 등의 성능 면이나 전도성, 난연성, 혐기성 등의 기능 면 또는 환경 친화적이고 생체적합성이 뛰어난 기능성 점·접착 소재를 꾸준히 개발하여 이미 상품화하고 있으며, 전 세계 점착제 시장의 85% 정도를 점유하고 있다. 또한, 나날이 증가일로에 있는 국제적인 환경규제, 인건비 상승과 다양한 소비자의 수요에 부응하기 위해 환경 친화적인 점착제 및 우주·항공 산업용에 이르기까지 고기능성 첨단산업용 점착

†To whom correspondence should be accessed.
E-mail: kylee@cnu.ac.kr

제에 대한 연구개발이 활발히 진행되고 있다.¹

이러한 접착제의 가장 중요한 기능인 접착력은 기재에 접촉한 후, 젖음성이 얼마나 좋은가에 따라 좌우된다. 접착제의 표면장력이 피착제의 표면장력보다 낮을 경우에는 접착제의 젖음성이 더 우수하여 접착각이 작게 나오고, 반대로 접착제의 표면장력이 피착제의 표면장력보다 높을 경우는 젖음성이 열등하여 접착각이 상대적으로 높게 나온다. 그러므로 접착제의 상대적으로 낮은 접착각은 접착제가 필름에 잘 코팅되게 하고, 높은 접착각의 경우보다 더 넓은 면적으로 용이하게 퍼지는 경향이 있다.^{2,4}

고분자 고체 표면의 계면특성은 특히 액체와 접촉되는 계면에서의 인력과 척력으로 결정되며 이 특성은 공업적 생산에 중요하다. 섬유공업을 비롯하여 필름, 코팅, 인쇄, 접착, 도장 등 많은 분야에서 고분자 고체-액체 또는 고분자 고체-고체간의 계면특성이 각 공정에 큰 영향을 미친다.⁵ 각 공정에서는 고분자 표면 자유에너지를 필요에 따라 낮추기도 하고 높이기도 하는 개질을 시행한다. 따라서 접착제의 표면 에너지와 이에 영향을 받는 접착물성을 실험인자인 acrylic acid(AA)와 경화제의 함량에 따라, 분자량에 따라 연구하였다.

광학용 접착제는 가장 중요한 인자가 투명성이기 때문에 주로 아크릴 계통의 단량체를 사용하여 합성하고 있다. 따라서 본 합성실험에서는 아크릴계 단량체인 2-ethylhexyl acrylate(2-EHA)와 AA를 사용하여 AA 함량을 변화시키면서 접착제를 합성한 후 경화제를 투입하였고 합성을 완료한 후에 그에 따른 표면에너지 변화와 접착물성을 고찰하였다. 경화제는 광학용 접착제에 사용되는 일반적인 아지리딘 경화제를 사용하여 그 영향을 관찰하였다. 또한 본 연구의 최종목표는 광학용 접착제이며 극성을 최소화시키는 데 있다.

실 험

시약 및 재료. 아크릴계 접착제의 용매로 ethyl acetate (Samchun Chemicals Co., Ltd.)를 사용하였고, 주단량체로는 2-EHA(Samchun Chemicals Co., Ltd.)를 사용하였으며, 관능성 단량체로 AA(Samchun Chemicals Co., Ltd.)를 사용하였다. 고분자중합에 사용된 개시제로 benzoyl peroxide (Acros Organics Co., Ltd.)를 사용하였다.

실험장치. 실험장치는 thermocouple, 환류냉각기, 질소 주입구, 적하깔때기, 교반기가 장착된 5구 3 L 반응기를 Figure 1과 같이 사용하여 실험하였다. 이때 개시제가 반응할 수 있는 온도로 가열하기 위해 heating bath를 사용하였고 또한 중합 시 발열되는 온도를 냉각시키기 위해 cooling bath를 설치하여 온도조절장치와 연결하였다. 또한 반응이 진척됨에 따라 점도가 상승하여 균일혼합이 어려우므로 적하깔때기를 이용하여 용매를 일정량씩 공급하였다.

실험방법. 3 L 5구 플라스크에 용매와 단량체를 1:1 비율로 2-EHA와 AA의 양을 변화시켜 가면서 중합하였다. 이의 조성에 따른 중합 조건은 Table 1에 나타내었다. 또한

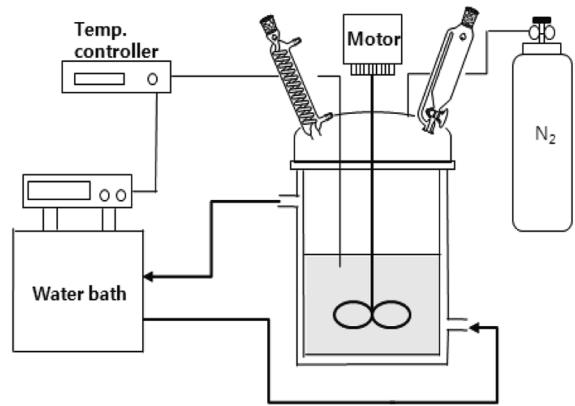


Figure 1. Schematic diagram of polymerization apparatus.

Table 1. Contents of AA and 2-EHA and Conditions to Synthesize PSA

Polymers	Reaction materials(wt%)				Reaction conditions	
	EAc	2-EHA	AA	BPO	Temp.(°C)	Time(h)
E98A2	100	98	2	0.3	60	11
E96A4	100	96	4	0.3	60	11
E94A6	100	94	6	0.3	60	11
E92A8	100	92	8	0.3	60	11

중합반응하는 동안 질소를 반응기에 계속 투입하여 산소 및 수분의 접촉을 방지하였다.

일정 두께로 이형지에 코팅할 수 있는 applicator를 이용하여 합성한 접착제를 400 μm로 코팅한 후 오븐에 건조시켰다. 이때 높은 온도에서 건조 시 생기는 기포를 방지하기 위해 70 °C 오븐에서 1분 30초 건조하였고 그 후에 110 °C 오븐에서 1분 30초 건조를 하는 2단계 방법을 사용하였다.

고형분 측정. 중합된 생성물의 고분자 함량을 확인하기 위해 알루미늄 접시에 시료 1~2 g을 취하여 140 °C에서 2시간 건조 후 무게를 측정하여 다음과 같은 수식으로 고형분을 계산하였다.

$$\text{고형분(\%)} = (\text{건조 후 질량} / \text{건조 전 질량}) \times 100$$

분자량 측정. 본 실험에서 합성된 고분자의 분자량은 Agilent사 GPC-1100 series를 사용하여 측정하였다. 측정 기준시료로는 폴리스티렌을 사용하였고 시료농도는 3.0 g/mL 이었고 용매로는 THF(tetrahydrofuran)를 유속 1.0 mL/min로 흐르면서 측정하였다.

점도 측정. Brookfield사의 Analog-Dial 점도계에 spindle-No. 3을 사용하여 20 °C에서 경화제를 투입하지 않은 샘플 4종류에 대해서도 점도를 측정하였다.

FTIR 측정. Thermo Nicolet사의 FTIR(Avatar 330 series) 장비를 이용하였으며, NaCl windows에 점착제를 얇게 도포한 후 측정하였다. 측정범위는 4000 cm⁻¹에서 600 cm⁻¹까지 이었으며 스캔횟수는 64이었다. 이때의 분해능은 4회로 지정하여 분석하였다.

표면에너지 측정. Surface electro optics사의 phoenix surface energy tester장비를 사용하였다. 이때 사용된 액체는 증류수이었으며 본 샘플의 표면에너지를 측정하였다.

점착물성 측정. 물성을 측정하기 위해 점착제를 코팅된 이형지로부터 PET(polyethylene terephthalate) 필름에 전사하였다. 전사된 PET 필름을 폭 25 mm, 길이 120 mm의 크기로 잘라서 Lloyd사의 UTM(LR30K) 측정기기를 이용하여 점착력을 측정하였다. 이때의 측정조건은 상온, 상압에서 180°의 방향으로 60 mm/min의 크로스헤드 속도로 점착물성을 측정하였다.

유리전이온도 측정. Perkin Elmer사의 Diamond DSC를 사용하여 유리전이온도를 측정하였다. 질소 분위기 상태에서 -100~0 °C까지 20 °C/min의 속도로 온도를 변화시켜 측정하였다.

결과 및 토론

아크릴계 점착제에 사용되는 단량체는 유리전이온도(T_g)가 낮고 유연한 성질의 점착성분인 단량체와 T_g 가 높고 강인한 물성인 단량체로서 동종간의 응집력을 향상시키는 역할을 하는 두 종류가 일반적인 주요성분이다. 또한 가교시킬 수 있는 작용기를 함유하여 분자량을 증가시키는 관능성 단량체를 첨가하여 반응성을 높일 수 있다. 본 연구에서는 응집력을 향상시키는 역할을 하는 단량체는 사용하지 않았으며 점착성을 부여하기 위한 목적으로 2-EHA만을 사용하였다. 반응성을 부여하기 위한 목적으로 AA를 사용하였다. 또한 본 연구에서의 최종 목표인 광학점착제의 경우 점착력과 응집력을 동시에 만족시키기 위해서는 점착물성 향상을 위해서 분자량의 극대화, 재질의 투명성 및 적절한 T_g 를 갖는 공중합체를 만들어야 한다. 이에 적정 T_g 를 이론적으로 예측하고 이를 기준으로 단량체들의 변화량을 결정하였다.⁶ T_g 는 아래의 간단한 수식을 이용하여 이론적으로 예측될 수 있다.

$$T_g(\text{Predicted}) = x \cdot T_g(\text{Polymer 1}) + (1 - x) \cdot T_g(\text{Polymer 2}) \quad (1)$$

여기에서, x 는 무거운 분율이다.

Figure 2는 DSC 장비를 이용하여 실험조건 E98A2의 측정된 결과를 제시하였다. Table 2에 합성된 점착제의 AA 함량에 따른 예상 T_g 값과 실제 측정된 값을 비교 제시하였고 이를 근거로 Figure 3을 그렸다. Figure 3은 AA 함량에 따른 점착제의 T_g 변화의 추이를 보여 주며, 이론치와 정확히 일치하지는 않으나, 그 경향은 매우 유사한 것을 알 수 있었다.

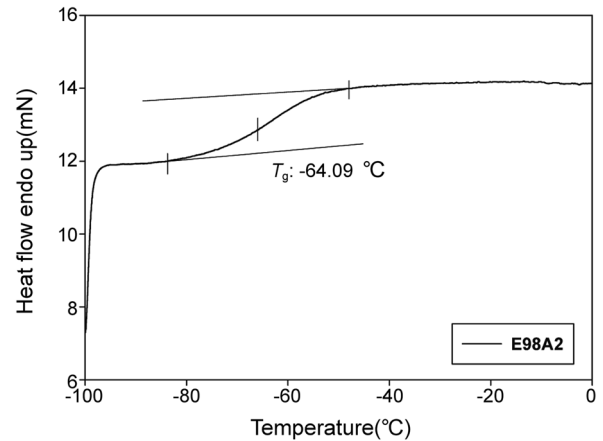


Figure 2. Behaviour of T_g of the case having acrylic acid of 2% measured by DSC.

Table 2. Predicted Measured T_g of Synthesized PSA

Polymers	Predicted T_g (°C)	Experimented T_g (°C)
E98A2	-66.5	-64
E96A4	-63.0	-61
E94A6	-59.4	-58
E92A8	-55.9	-55

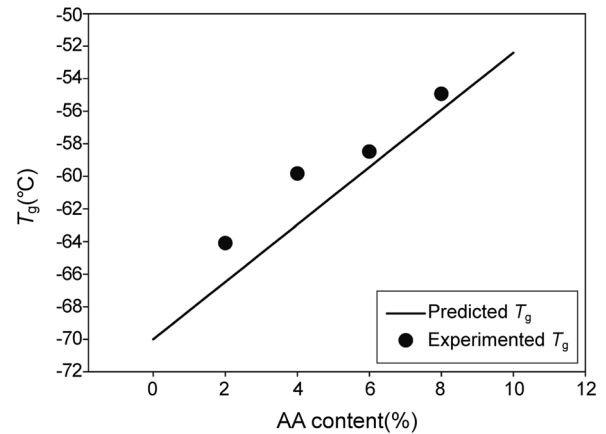


Figure 3. Predicted and measured T_g with varied contents of AA.

고형분 및 분자량 측정. 중합반응 후 AA 함량별 점착제의 고형분과 전환율, 분자량을 각각 Table 3에 나타내었다. AA 함량증가에 따라 분자량은 증가하였다가 다시 감소하는 경향을 보였다. AA 함량 6 wt%의 경우에 중합체의 최고 분자량을 보였다. 이는 높은 반응성을 가진 AA의 함량이 증가할수록 동일 시간과 동일 조건 하에 실험했을 때 비교적 높은 분자량을 생성한 것으로 판단된다. 그러나 AA 함량이 더 증가하면 AA 동종간의 반응으로 오히려 그 반응성이 역효과로 작용해 전체적인 고분자 중합반응에 방해가 되므로 최적의 분자량을 얻기 위해서는 적절한

Table 3. Molecular Weights, Solid Contents and Conversions of Synthesized PSA with Varied Contents of AA

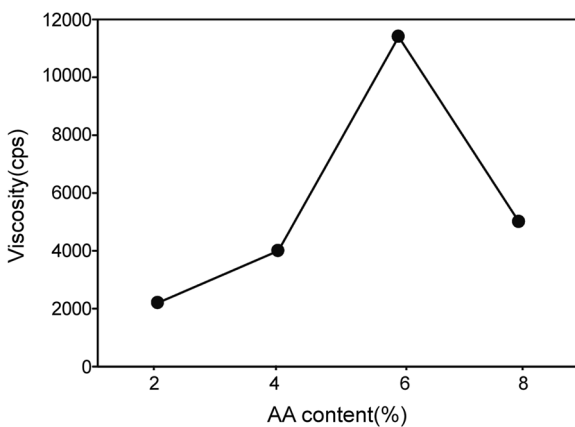
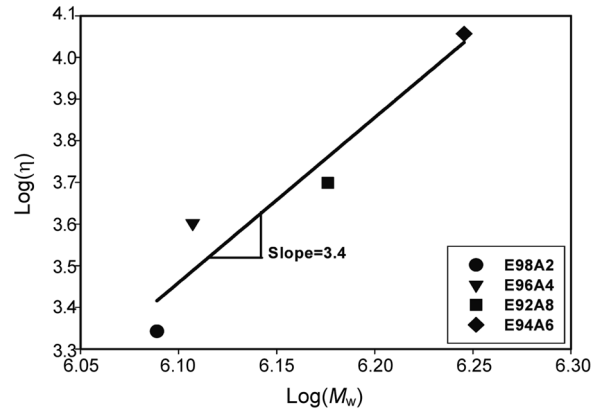
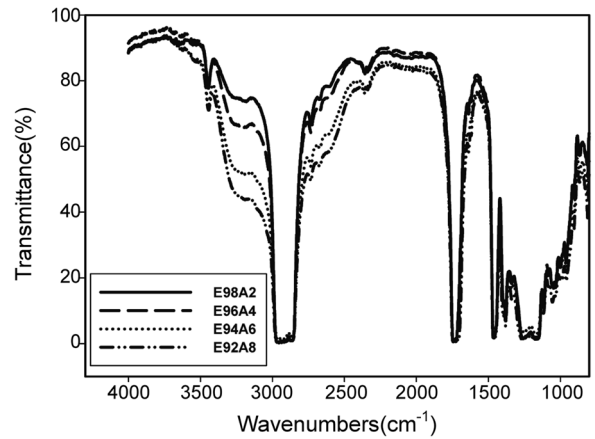
	E98A2	E96A4	E94A6	E92A8
Solid content(%)	23.65	24	24.5	24.02
Conversion(%)	80.7	82.8	85.3	81.2
MW(g/mol)	1230000	1280000	1760000	1500000
Viscosity(cps)	2200	4000	11400	5000

AA 함량이 사용되어야 한다.

점도 측정. 최종 물성을 결정하는 점도는 점착제 합성 시에도 용매의 양을 결정하는데 중요한 요소이다. Figure 4는 중합반응하여 생성된 고분자의 AA 함량증가에 따른 점도값을 나타내는 그림이다. Figure 4에서 보듯이 AA 함량이 증가할수록 점도값은 증가하였다가 감소하는 경향을 보인다. 이는 반응성을 부여하는 AA 함량증가에 따라 반응성의 향상으로 분자량이 커져 그 점도값은 상승하였지만 AA 함량이 6 wt% 이상에서는 높은 반응성을 가진 COOH기의 동족간의 반응으로 인해 그 반응성을 잃어 그 합성반응이 오히려 약화된 것으로 판단된다. 또한 AA 함량이 10 wt%에서 합성된 점착제는 그의 분자량 값이 1000 이하로 나타났다. 이는 AA에 의한 합성 반응성이 감소하여 성장반응이 거의 일어나지 않는 것을 확인할 수 있었다.

Figure 5에 분자량과 점도 값의 관계를 나타내었다. 이론적인 연구에서 밝혀졌듯이 분자량 증가와 점도의 증가 경향을 보여주는 기울기 3.4를 Figure 5에서 볼 수 있었다.⁷

FTIR 측정. Figure 6은 AA 함량변화에 따른 점착제의 구조를 나타낸 그림이다. Figure 6에서 보듯이 2962 cm^{-1} 와 2872 cm^{-1} 에서 알킬기의 CH_3 신축진동과 1450 cm^{-1} 부근에서 $-\text{CH}_2-$ 변각진동이 각각 존재하고 1720~1740 cm^{-1} 에서 $\text{C}=\text{O}$ 신축진동이 나타나고 있어 중합된 아크릴점착제의 구조를 확인할 수 있었다. 또한 3300~2500 cm^{-1} 범위에서 AA 함량증가에 따라 O-H가 넓고 강한 신축진동의 흡수

**Figure 4.** Behaviour of viscosity of synthesized PSA with varied contents of acrylic acid.**Figure 5.** Behaviour of viscosity as a function of molecular weight for adhesives.**Figure 6.** FTIR spectra of synthesized samples of acrylic PS with varied contents of AA.

피크를 보여줌으로써 AA 함량증가에 따른 중합이 이루어진 것을 확인할 수 있었다.⁸

표면에너지 측정. AA 함량변화와 경화제 투입에 따른 표면에너지 변화를 Figure 7에 나타내었다. Figure 7에서 보듯이 AA 함량증가에 따라 표면에너지는 증가하는 경향을 보였다. 이는 접착각 측정에 사용된 액체가 수소결합을 갖고 있는 증류수이었으므로 AA 함량증가에 따라 극성이 강해진 점착제가 증류수와 젖음성이 증가해 접착각은 낮아지고 표면에너지는 그에 따라 증가함을 보였다.

점착제의 물성 변화를 최소화하기 위해 가교 기술이 필요하며 가교에 따라 다양한 물성변화를 기대할 수는 있으나 과도한 가교는 도리어 점착성을 잃어버릴 수 있으므로 최적조건의 적정량을 결정하기 위한 충분한 실험을 필요로 한다.¹⁰ 본 연구에서는 아지리딘 계열의 경화제를 사용하였다. 이 경화제는 반응성이 우수하여 상온에서도 가교되는 경향이 있다. Figure 7에서 보는 것과 같이 경화제를 투입함에 따라 표면에너지는 감소하였다. 중합체 내에 가교가 일어남에 따라 극성을 나타내는 $-\text{COOH}$ 기의 가교결합으로

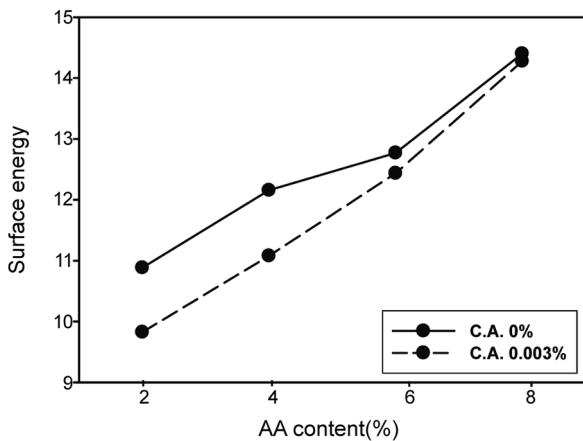


Figure 7. Surface energy of two cases of crosslinking agent content (C.A. 0 and 0.003 wt%) as a function of the content of acrylic acid.

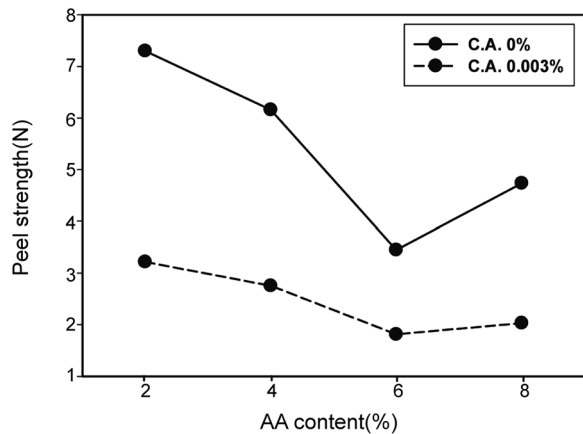


Figure 8. Peel strength of two cases of crosslinking agent content (C.A. 0 and 0.003 wt%) as a function of the content of acrylic acid.

인해 점착제의 극성이 점차 감소한다. 결국 경화제 함량 증가에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

점착물성 측정. 점착력(peel strength)이란 피착물 표면으로부터 점착제 또는 점착테이프를 박리시킬 때 그에 따른 저항력을 나타내는 물성, 즉 점착제와 피착물 계면간의 결합력(파괴현상)의 힘이며 실질적으로 점착이 잘 되어 있는가 잘 떨어지는가의 기준이 된다.⁹ Figure 8은 AA 함량 변화와 경화제 투입에 따라 중합된 점착제의 점착력을 나타낸 그림이다. Figure 8에서 보듯 AA 함량증가에 따라 전반적으로 감소하는 경향을 보이며 분자량이 가장 컸던 6 wt%에서 가장 낮은 값을 나타내었다. 이 결과로부터 분자량과 점착력은 반비례 경향을 갖는다는 것을 예측할 수 있다. 저분자량의 PSA는 점착력이 좋지만 기계적인 강도가 약하고 탈착시 피착체에 전사될 수 있다. 일반적으로 분자량이 증가하면 PSA의 점착력은 저하되고 응집력은 증가한다. 그러나 용액중합으로 합성된 점착제의 경우 분자량을 증가시키기에는 한계가 있으므로 기계적 물성을 향

상시키기 위해서 가교반응의 방법을 사용한다.¹¹ 이 실험에서도 Figure 8에서 보듯이 AA 함량 별로 합성된 점착제에 경화제를 투입하여 경화제가 PSA의 점착력에 미치는 영향을 관찰하였다. 일반적으로 응집력이 향상되면 점착력은 감소하게 되는데 이 실험에서도 마찬가지로 가교가 일어남에 따라 점착제 내의 응집력 증가로 점착력을 나타내는 점착력 값이 감소하였다.

결론

2-EHA와 AA를 이용하여 AA 함량이 각기 다른 아크릴계 점착제 4종류를 얻었다. 이들 각각의 합성물에 대한 점도, 분자량, 표면에너지, 점착력 등의 물성들을 측정하였다. 이 결과들을 비교 검토하여 다음과 같은 결론을 내렸다.

- 1) GPC와 점도계를 이용하여 측정한 결과 AA 함량증가에 따라 합성된 점착제의 분자량과 점도는 AA 6 wt%에서 가장 높은 값을 보였다.
- 2) FTIR을 이용해 중합된 아크릴점착제의 구조를 확인하였고 O-H의 신축 진동 피크로 AA 함량에 따른 중합이 이루어진 것을 확인하였다.
- 3) AA 함량증가에 따라 공중합된 점착제의 극성이 커져 표면에너지는 증가하는 결과를 얻었으나 공중합된 점착제에 경화제 투입 시 가교반응의 active site인 -COOH 기의 반응으로 인해 그 표면에너지는 감소하였다.
- 4) 점착력은 분자량과 점도에 밀접한 관계가 있으며 이 론에서와 같이 분자량과 점도 증가시 점착력은 감소하였다.

참고문헌

1. 2000 New Technology Trends Report, Korean Intellectual Property Office, 2000.
2. D. Satas, *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*, 2nd ed., Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
3. A. Zosel, *Colloid Polym. Sci.*, **263**, 541 (1985).
4. I. Benedek, *Pressure-Sensitive Adhesives and Applications*, 2nd ed., Marcel Dekker, New York, 2004.
5. J. S. Go, *Theory and Practice of Surface Chemistry*, Chonnam National Univ. Press, Gwangju, p159 (2008).
6. N. S. Kim and H. Kim, *Journal of Korean Oil Chemist's Soc.*, **25**, 525 (2008).
7. J. D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3rd ed., John Wiley & Sons, Chichester, 1980.
8. R. M. Silverstein, F. X. Webster, and D. J. Kiemle, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 7th ed., John Wiley & Son, New York, 2005.
9. A. N. Gent and J. Schultz, *J. Adhesion*, **3**, 281 (1972).
10. J. S. Bae, E. K. Park, H. S. Park, and M. S. Pyoun, *Polymer (Korea)*, **17**, 203 (1993).
11. C. H. Lim, Y. J. Jung, and U. R. Cho, *Elastomers and Composites*, **44**, 175 (2009).