

기능성 순간접착제용 중합체 첨가제의 제조 및 특성

임혜정¹·안광덕¹·김성범²·김의용²·한동근^{1,*}

Preparation and Characteristics of Polymer Additives for Functional Instant Adhesives

H. J. Ihm¹, K.-D. Ahn¹, S. B. Kim², E. Y. Kim², and D. K. Han^{1,*}

요약

순간접착제로 사용되고 있는 에틸 시아노아크릴레이트(ECA) 단량체는 개시제 없이 공기중의 수분에 의해서 쉽게 중합이 될 수 있어서 산업용 및 가정용 접착제로 응용되고 있다. 그러나 ECA 단량체는 그 자체가 가지는 저점도성으로 인해서 피착제 내부로 흘러들어가는 단점을 가지고 있다. 이를 보완하기 위해서 상업적으로 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 첨가하고 있지만 PMMA의 사용은 순간접착제의 유연성을 감소시키는 결과를 초래한다. 또한 순간접착제의 중합체는 취약하다는 문제점을 가지고 있다. 본 연구에서는 기존 순간접착제 단량체의 증점성과 중합체의 유연성을 동시에 부여할 수 있는 새로운 PMMA 함유 중합체의 기능성 첨가제를 제조하였다. 즉, 유리전이온도(Tg)가 낮은 비닐 아세테이트(VAc)와 에틸비닐에테르(EVE)를 MMA와 라디칼 중합을 행하여 P(MMA-VAc)와 P(MMA-VAc-EVE)의 기능성 첨가제를 얻었다. 제조된 첨가제는 ECA 단량체에 첨가시켜 기능성을 갖는 순간접착제를 제조하였다. 첨가제 및 ECA 중합체의 구조는 ¹H NMR 및 FTIR로 확인하였으며 각각의 물리적 및 기계적 물성을 평가하였다. 얻어진 첨가제의 Tg는 VAc나 VAc-EVE가 증가할수록 감소하여 유연성을 나타내었고 첨가제가 함유된 기능성 순간접착제는 기존 PMMA만이 함유된 순간접착제에 비해 더 높은 접착강도를 보였다.

ABSTRACT

Ethyl cyanoacrylate (ECA) is used as an instant adhesive, and it can be readily polymerized by moisture in air without any initiator and applied for industrial products and home use. However, pure ECA monomer is low-viscosity liquid at room temperature that flows into substrate surface. To thicken the instant adhesive, poly(methyl methacrylate) (PMMA) is often added in it commercially. Another disadvantage of instant adhesive polymer is its brittleness. In this study, functional polymers including PMMA for an additive of ECA were prepared to increase viscosity of the monomer and flexibility of the adhesive at the same time. The additives, P(MMA-VAc) and P(MMA-VAc-EVE), were synthesized by radical copolymerization of MMA with VAc and EVE having low glass transition temperature (Tg). The additives were added to ECA to get functional instant adhesives. The chemical

· 2001년 8월 31일 접수(received), 2001년 9월 13일 채택(accepted)

· ¹한국과학기술연구원 생체재료연구센터(Biomaterials Research Center, Korea Institute of Science and Technology), ²서울시립대학교 화학공학과(Department of Chemical Engineering, University of Seoul)

*주저자(Corresponding author): e-mail: dkh@kist.re.kr

structures of the additives and ECA polymers were confirmed by ^1H NMR and FTIR, and their physical and mechanical properties were also evaluated. The T_g of the obtained additives decreased with increasing the content of VAc or VAc-EVE, indicating more improved flexibility. In addition, functional instant adhesive containing the additives showed higher bonding strength than that of the existing one.

KEYWORDS: INSTANT ADHESIVES, ETHYL CYANOACRYLATE (ECA), POLYMER ADDITIVES, FLEXIBILITY, BONDING STRENGTH

1. 서 론

시아노아크릴레이트계 단량체는 별도의 개시제 없이 공기중의 수분과 반응하면 접착과정에서 단시간 내에 이루어지는 순간접착제이다.^[1] 이 단량체는 상온에서 저점도의 액체이므로 표면의 요철 부분에 쉽게 침투하여 접착제와 피착제간의 결손 부분을 없애주는 특성을 가지며 또한 수소결합, 반데르발스 힘 등의 물리적 및 기계적 결합을 형성하여 강한 접착력을 가진다. 따라서 시아노아크릴레이트계 순간접착제는 가정용, 공업용 및 의료용 등의 많은 분야에서 응용되고 있다.^[2]

전술한 시아노아크릴레이트계 접착제의 저점도성은 평활면을 가지는 피착제의 경우 편리하게 이용될 수 있지만, 다공성의 피착제의 경우 접착제가 상당량 물질 내로 흡수되기 때문에 접착제층이 형성되기 어려우며 접착강도가 현저하게 저하된다는 단점이 있다. 상업적으로 시판되고 있는 에틸 시아노아크릴레이트(ECA)계 접착제에는 이러한 저점도성을 보완하기 위해서 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 약 8 wt%로 첨가시켜 증점성을 부여하고 있다.^[3] 그러나 130°C 정도의 높은 유리전이온도(T_g)를 갖는 PMMA의 첨가는 순간접착제를 단단하고 깨지기 쉬운 상태로 만들게 된다.

따라서 이러한 순간접착제에 유연성을 향상시키고 기계적 물성을 증가시키는 새로운 기능성 첨가제(functional additives)가 연구되고 있다.^[4-9] 그 방법으로는 유연성, 반응성 및 가교성을 갖는 부타디엔 유도체나 ECA 유도체 등의 단량체나 탄력성과 내충격성이 있는 비닐 아세테이트(VAc) 중합체나 공중합체 등의 중합체를 첨가제로 사용하여 순간접착제의 기능을 향상시키고 있다. 이 외에도 가소제의 첨가, 포화된 폴리에스테르의 배합 및 실리콘 오일을 이용하여 단량체의

응집을 완만하게 하는 방법 등도 이용되고 있다.

일반적으로 중합체에 유연성을 부여하기 위하여 단량체로 사용되는 VAc는 PMMA에 비해 낮은 유리전이온도를 가지는 있어서 공중합이 되면 이 공중합체는 PMMA의 높은 분자량으로 인하여 접착제에 증점성을 부여하며 동시에 VAc 단량체로 인하여 공중합체의 유리전이온도를 낮춰서 접착제에 첨가되었을 때 유연성을 부여할 수 있다. 또한 에틸비닐에테르(EVE) 단량체는 전자주개(electron donor)로서 공중합시 전자받개(electron acceptor)인 VAc의 공중합률을 높일 수 있다.

본 연구에서는 VAc와 EVE 단량체를 기존의 MMA 단량체와 라디칼 중합을 통해서 중합체 첨가제를 제조한 다음^[10,11] 이를 이용하여 증점성과 유연성을 동시에 가지는 기능성 순간접착제를 개발하고자 하였다. 이렇게 중합된 첨가제를 기존의 시아노아크릴레이트계 단량체에 첨가하여 기능성 순간접착제를 제조한 후 ECA 중합체를 제조한 다음 그 물리적 성질과 접착강도를 PMMA만 함유한 순간접착제와 비교하였다.

2. 실험 방법

2.1 재료

기능성 첨가제용 단량체는 메틸메타크릴레이트(MMA), 비닐 아세테이트(VAc) 및 에틸비닐에테르(EVE) (모두 Aldrich사)로 단순증류로 정제하여 사용하였다. 열개시제인 azobisisobutyronitrile (AIBN)과 benzoyl peroxide (BPO) (Aldrich사)는 재결정하여 사용하였으며 용매는 테트라히드로퓨란(THF)과 디옥산(dioxane) (Aldrich사)을 정제없이 사용하였다. 순간접착제인

에틸 시아노아크릴레이트(ECA)는 (주)서통테크 놀로지사로부터 제공받았으며 피리딘(pyridine)과 그밖의 시약은 1급제품을 그대로 사용하였다.

2.2 첨가제 및 ECA 중합체 제조

2.2.1 기능성 첨가제의 제조

순간접착제의 증점성과 유연성을 부여하기 위한 기능성 첨가제는 Figure 1과 같은 방법으로 제조하였으며 간단히 기술하면 다음과 같다. Table 1과 같이 일정량의 단량체(M: MMA 및 VAc), 개시

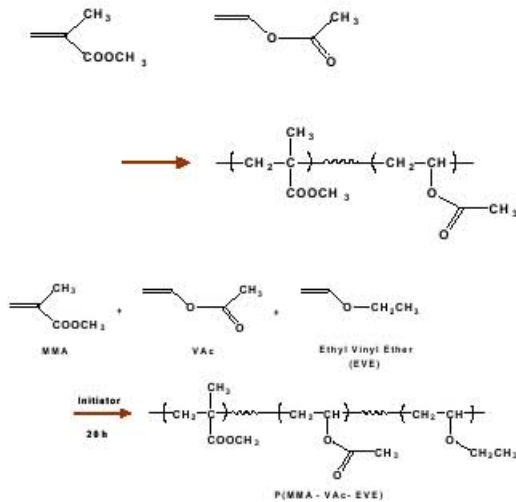


Figure 1. Polymerization schemes for preparation of additives.

제 및 용매(S)를 모두 ampule에 넣고 단량체의 라디칼 형성을 억제하는 산소를 냉각과 해동 및 진공을 이용하여 모두 제거한 후 그 내부를 질소 분위기로 만들었다. 일정 온도에 맞게 설정된 oil bath에 반응물이 들어 있는 ampule을 담그고 교반하면서 20시간 동안 라디칼 중합반응을 진행시켰다. 이렇게 해서 생성된 중합체를 메탄올(공중합체 부피의 약 10배)로 침전시킨 후, 여과하여 감압 상태에서 1일 동안 건조하여 공중합체(copolymer)인 P(MMA-VAc)를 얻었다. 또한 EVE 단량체를 일정량의 MMA 및 VAc 단량체에 첨가한 다음 위와 같은 방법으로 삼중합체(terpolymer)인 P(MMA-VAc-EVE)를 얻었다 (Table 2). 이렇게 제조된 P(MMA-VAc) 공중합체와 P(MMA-VAc-EVE) 삼중합체를 순간접착제용 기능성 첨가제로 사용하였다.

2.2.2 기능성 ECA 중합체의 제조

기능성 첨가제인 공중합체 P(MMA-VAc)와 삼중합체 P(MMA-VAc-EVE)를 각각 ECA 단량체 무게에 대해서 8 wt%에 해당하는 양을 첨가한 후 음이온 중합을 행하였다.^[12,13] 즉, 일정량의 ECA, 기능성 첨가제, THF (ECA 부피의 20배) 그리고 피리딘(개시제로 ECA 부피의 2%)을 첨가하고 교반하면서 질소 분위기 하에서 20시간 동안 상온에서 반응시켰다. 반응을 종결시키기 위하여 염산을 소량 첨가한 다음 메탄올로 침전시키고 여과하여 감압 상태에서 1일 동안 건조시켜 기능성 순간접착제의 ECA중합체인 P

Table 1. Polymerization Conditions and Characteristics of P(MMA-VAc)

MMA:VAc (mol ratio)	Initiator (mol %)		Solvent (M : S)	Time (h)	Yield (%)	MMA:VAc (NMR)	T _g (°C)	Molecular weight			
								M _n	M _w	PDI	
1:1	A I B N B P O	2	T H F	6	46	8:1	97	12,000	19,000	1.6	
1:1		2		20	46	6:1	106	11,000	18,000	1.6	
1:1		1		bulk	20	63	3:1	100	54,000	280,000	5.2
1:1		1		1:0.5	20	60	4:1	101	21,000	40,000	1.7
1:1		1		1:1	20	61	3:1	99	10,000	31,000	3.1
1:1		0.5		1:1	20	63	6:1	98	22,000	45,000	2.0
1:2		1		1:1	20	48	7:1	83	16,000	25,000	1.5
1:3		1		1:1	20	36	8:1	72	18,000	55,000	3.0
1:1		1		D i o x a n e	1:1	20	59	4:1	84	18,000	32,000
1:1	1	bulk	20		62	3:1	97	21,000	38,000	1.8	

Table 2. Polymerization Conditions and Characteristics of P(MMA-VAc-EVE)

MMA:VAc EVE	Initiator (mol %)		Solvent (M : S)	Time (h)	Yield (%)	MMA:VAc :EVE(NMR)	T _g (°C)	Molecular weight			
								M _n	M _w	PDI	
2:2:0.25	A I B N	1	T H F	1:1	20	59	14:1:12	98	17,000	31,000	2.1
2:2:0.5		1		1:1	20	53	2:1:0.5	100	14,000	35,000	2.6
2:2:0.5		1		1:0.5	20	49	5:1:1	105	15,000	23,000	1.6
2:2:0.75		1		1:1	20	44	6:1:2	92	24,000	42,000	1.7
2:2:1		1		1:1	20	46	1:1:1	100	27,000	39,000	1.4
2:2:2		1		1:1	20	37	11:1:2	97	24,000	36,000	1.5
1:2:1		1		1:1	20	20	8:1:1	83	19,000	26,000	1.4
1:2:2		1		1:1	20	8	11:1:1	98	21,000	32,000	1.5
2:2:0.5		B P O		1	D i o x a n e	1:1	20	49	18:1:8	92	24,000
2:2:1	1		bulk	20		32	39:1:10	94	11,000	18,000	1.6

(ECA/MMA-VAc)와 P(ECA/MMA-VAc-EVE)를 얻었다. 또한 control로 사용하기 위하여 PECA, P(ECA/MMA) 및 P(ECA/VAc)도 제조하여 그 물성을 비교하였다.

2.3 특성 분석

MMA, VAc 및 EVE로 이루어진 각각의 기능성 첨가제와 이러한 첨가제를 함유한 ECA 중합체의 화학적 구조는 ¹H NMR (Varian Gemini 200 MHz)^[14]와 FTIR (Mattson Genesis Series) spectrometer를 사용하여 확인하였다. 각 첨가제와 ECA 중합체의 분자량은 THF를 용매로 사용하여 GPC (Waters 410)로 상온에서 측정하였다. 각 중합체의 T_g는 DSC (Du Pont Instrument 2000)로 질소분위기 하에서 10°C/min로 20~300°C까지 승온시키면서 측정하였으며 half 열분해온도(Td_{1/2})는 TGA (Du Pont TA 2000)를 통해서 분석하였다. 기계적 물성 중 접착특성은 ASTM D-1004에 따라 시료를 준비하여 Instron으로 인장전단강도(tensile shear strength)를 측정하여 비교하였다.^[15]

3. 결과 및 고찰

3.1 기능성 첨가제

PMMA, P(MMA-VAc) 및 P(MMA-VAc-

EVE) 첨가제는 ¹H NMR (Figure 2)과 FTIR로부터 화학적 구조를 확인하였다. Figure 2에서 볼 수 있듯이 PMMA의 -OCH₃ 특성 피크(3.6 ppm)와 비교하여 P(MMA-VAc)는 5 ppm에서 VAc의 -CH₂ 특성피크가 나타났고, P(MMA-VAc-EVE)는 3.2 ppm 근처에서 EVE의 -OCH₂ 특성피크가 나타난 것으로부터 각각의 단량체가 첨가제 내에 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 그

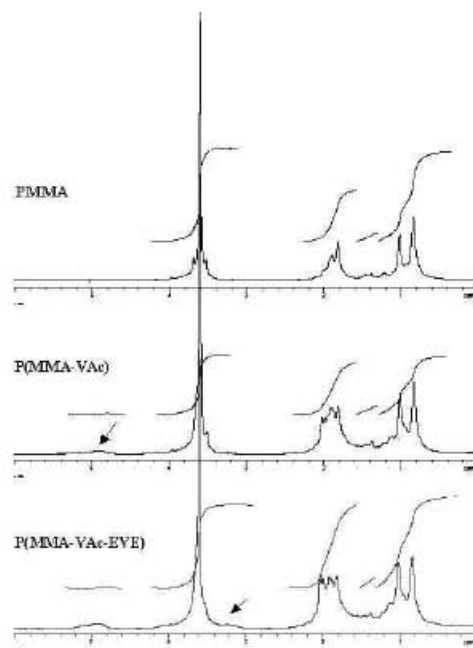


Figure 2. ¹H NMR spectra of polymer additives.

리나 FTIR 분석 결과는 유사한 작용기를 가진 각 성분들이 서로 겹쳐 나와서 그 구조를 명확하게 구별할 수는 없었고 단지 약간의 차이만을 나타내었다.

Table 1과 2에는 첨가제의 제조 조건과 그에 따른 분석결과를 나타낸 것으로, 사용된 단량체의 mol비, 개시제의 mol%, 용매의 양 및 중합 시간의 실험변수에 따른 첨가제의 수율, Tg, NMR 분석에 의해 계산된 첨가제 내의 단량체 mol비 및 분자량에 대한 결과를 포함하고 있다. 여기서 NMR 적분비는 첨가제를 NMR로 분석하였을 때 각 단량체에 해당하는 상기한 특성피크를 적분하여 그 적분치를 해당하는 proton수로 나눈 값의 비로, 이는 실제 첨가제 내에서 존재하는 단량체의 비율을 의미한다. 첨가제 제조에 앞서 우선 MMA와 VAc의 호모중합을 수행하여 분석한 결과, PMMA는 Tg가 130°C이고 30,000 정도의 분자량을 나타냈으며 PVAc는 23°C의 Tg와 10,000 정도의 분자량을 보였다. 또한 PMMA와 PVAc는 모두 90% 이상의 수율을 보였다.

3.1.1 공중합체의 단량체 비의 영향

본 실험의 목적은 기존의 높은 Tg를 갖는 PMMA가 가지는 단점을 보완하기 위한 새로운 기능성 첨가제를 제조하는데 있다. 이를 위해서 신규 첨가제는 PMMA 보다 낮은 Tg를 가져야 하며, PMMA에 비해서 낮은 Tg를 갖는 PVAc가 첨가제 내에서 많아지면 순간접착제에 더 유연성을 부여할 수 있다. 제조된 첨가제 내의 VAc 함량을 높이기 위해서 VAc의 mol비를 변화시키면서 공중합을 행하였다. Table 1에서 보는 바와 같이 MMA:VAc의 단량체 비를 1:1, 1:2 및 1:3으로 증가함에 따라 NMR로 분석한 공중합체 속의 단량체 비는 3:1, 7:1 및 8:1로 VAc가 오히려 감소하는 결과를 나타내었다. 수율 또한 단량체 비의 증가에 대해서 61, 48 및 36%로 감소하였다. 이는 단순히 단량체 비만으로 공중합체의 조성을 조절할 수 없음을 의미하며 VAc의 낮은 반응성 때문에 VAc의 함량이 증가할수록 조성비 및 수율이 감소한 것으로 여겨진다. 한편 공중합체를 제조하는데 있어서 중합 시간이 6시간보다는 20시간일 때가 더 좋은 물리적 물성을 보였다.

3.1.2 AIBN 열개시제의 영향

MMA와 VAc 단량체 mol비를 1:1로 고정시키고 AIBN 개시제의 함량을 변화시켰을 때의 결과를 Table 1에 나타내었다. 먼저 중합 수율을 살펴보면, 개시제인 AIBN의 함량을 단량체에 대하여 2 mol%로 하였을 때 수율은 46%였고, 그 함량을 1 mol%로 작게 하였을 때의 수율은 60% 이상으로 증가하였다. 또한 AIBN이 2 mol%일 때 첨가제의 분자량은 18,000 정도인데 비해서 AIBN이 1 mol%일 때는 30,000 이상의 상대적으로 높은 분자량을 보였다. 이러한 결과로부터 개시제 함량이 줄어들게 되면 중합 시 활성을 일으키는 라디칼(radical)이 반응에 적게 참여하여 라디칼이 많이 있을 때에 비해서 고분자량의 중합체를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 그러나 AIBN의 함량이 0.5%로 너무 감소하게 되면 공중합체 내의 VAc 단량체 비는 감소하고 수율은 더 이상 증가하지 않았다.

일반적으로 PMMA 자체의 Tg는 130°C이지만 Table 1의 중합된 첨가제의 Tg는 모두 PMMA 보다 낮은 70~100°C정도를 가졌다. 또한 공중합체의 제조 조건과 Tg와의 연관성을 보았을 때 열개시제인 AIBN의 함량이 작을수록 Tg는 높아지는데 이는 그만큼 분자량이 증가하기 때문으로 사료된다. 그리고 같은 조건에서 용매인 THF의 양에 따라서는 별다른 차이가 없었으나 용매를 전혀 사용하지 않은 bulk상태에서 중합된 공중합체의 분자량은 매우 큰 값을 나타내었다.

3.1.3 BPO 열개시제의 영향

첨가제가 순간접착제와 잘 섞이기 위해서는 어느 정도 이상의 분자량을 가져야 하는데, 이는 첨가제가 너무 저분자량일 경우 중합된 접착제 사이에 함유되지 못하고 쉽게 이탈되기 때문이다. MMA와 VAc의 공중합체 제조에서 BPO 열개시제는 AIBN 열개시제에 비해 고분자량의 물질을 얻을 수 있다고 알려져 있다. Table 1에서 두 개의 개시제의 결과를 비교해 보면, AIBN 1 mol%에서 중합된 첨가제는 25,000 정도의 분자량을 보인 반면 BPO 1 mol%에서 얻은 첨가제는 32,000 정도의 분자량을 가지는 것으로부터 BPO사용 시 중합된 첨가제는 비교적 더 큰 분자량을 가지는 것을 알 수 있었다. 특히 BPO를 사용 시 디옥산이 없는 bulk반응 시 디옥산을 사용

한 경우보다 분자량은 약간 더 높았으나 Tg는 오히려 증가하였다.

3.1.4 삼중합체의 EVE의 영향

Table 2는 전자 주개로서 EVE를 중합에 첨가시켜 실험한 결과를 나타낸 것이다. 반응물인 MMA와 VAc 단량체 mol비를 일정하게 하고 EVE 단량체의 mol비를 증가시키면 첨가제 내의 VAc 단량체의 비율이 감소하게 되고 이로부터 수율 또한 감소하는 결과를 나타내었다. 하지만 Tg는 EVE 단량체 mol비의 변화에는 영향을 받지 않고 거의 90~100°C 사이의 값을 가졌다. 가장 낮은 Tg값은 83°C로 MMA:VAc:EVE의 단량체 비가 1:2:1이었지만 이 조건은 비교적 낮은 수율을 보였다. 한편 첨가제의 분자량을 증가시키기 위해서 AIBN 대신 BPO를 사용한 결과는, 같은 조건의 AIBN사용 시 35,000의 분자량을 갖는 것에 비해서 BPO사용 시에는 42,000의 분자량을 갖는 것으로부터 삼중합체에서도 BPO 사용에 의한 첨가제의 분자량 증가를 볼 수 있었다.

이상의 결과로부터 첨가제의 제조조건과 물리적 물성간의 관계를 요약하면 다음과 같다. 우선 열개시제는 일정량까지는 그 함량이 감소함에 따라 첨가제 내에서 존재하는 단량체의 비가 증가하며 분자량 또한 증가하여 그에 따라 수율이 증가함을 볼 수 있었다. 다음으로 용매는 그 양이 줄어들수록 첨가제의 분자량이 증가하는 경향성을 보였다. 열개시제로써 AIBN을 사용하는 것보다 BPO를 사용하는 것이 더 큰 분자량을 얻을 수 있었다. VAc 단량체 mol비를 증가시킬수록 실제 첨가제 내에서 존재하게 되는 VAc 단량체의 mol비는 감소하는 결과를 나타내었으며 이는 EVE가 사용된 첨가제에서도 비슷한 경우를 볼 수 있었다. 또한 EVE 단량체 비가 증가하면 첨가제 내의 VAc 단량체 비는 감소하였으며 Tg는 유연성 단량체인 VAc의 중합체내의 함량 뿐만 아니라 중합체의 분자량에도 크게 의존하였다.

3.2 기능성 ECA 중합체

Figure 3은 순간접착제로 사용된 ECA에 PMMA, P(MMA-VAc) 및 P(MMA-VAc-EVE) 첨가제를 ECA 단량체 무게에 대하여 8 wt%씩 섞어 중합한 결과를 ^1H NMR로 분석한 것이다. ECA에 첨가된 중합체의 함량이 적기 때

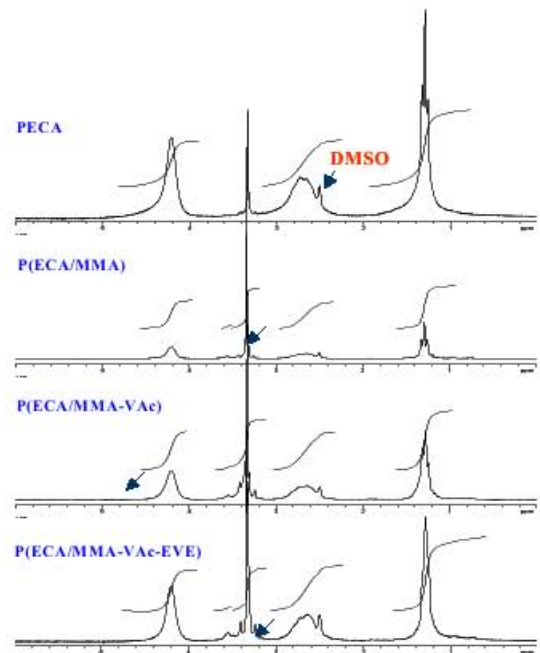


Figure 3. ^1H NMR spectra of ECA polymers containing additives.

문에 자세한 피크는 볼 수 없지만 전술한 특성피크가 각 ECA 중합체에 함유되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한 FTIR 분석 결과, 첨가제 자체의 결과와 유사하게 ECA의 특성피크 이외의 첨가제 피크의 차이는 크지 않았다.

Table 3은 제조된 첨가제 및 첨가제를 함유한 ECA 중합체의 특성을 나타낸 것이다. 본 연구에 사용한 ECA 중합체용 두가지 기능성 첨가제의 제조조건 및 기본물성은 다음과 같다. 먼저 P(MMA-VAc)는 MMA와 VAc 단량체 비율 1:1로 하고 AIBN 열개시제 1 mol%, 단량체 총 부피와 THF 총 부피비(M:S)는 1:1로 하여 20 시간 중합하여 얻었으며 그 공중합체는 99°C의 Tg, 407°C의 Td_{1/2} 및 31,000 정도의 분자량을 가졌다. 그리고 P(MMA-VAc-EVE)는 MMA, VAc 및 EVE 단량체 비율 2:2:0.5로 하고 개시제와 용매, 반응 시간은 P(MMA-VAc)와 같은 조건으로 반응시킨 것을 사용하였으며 얻어진 삼중합체는 94°C의 Tg, 414°C의 Td_{1/2} 및 35,000 정도의 분자량을 가졌다.

Table 3에서 보는 바와 같이 얻어진 ECA 중합체의 수율은 매우 높았으며 분자량 또한 400,000 이상을 나타내었다. ECA 중합체의 유연성과 관

Table 3. Characteristics of Additives & ECA Polymers Containing Additives

Polymer	Yield(%)	M _n	M _w	PDI	T _g (°C)	Td _{1/2} (°C)
PMMA	93	16,000	30,000	1.9	130	402
P(MMA-VAc) (1:1)	63	7,000	25,000	3.8	99	407
P(MMA-VAc-EVE) (2:2:0.5)	53	14,000	35,000	2.6	94	414
PECA	94	260,000	510,000	1.9	153	250
P(ECA/MMA) (8 wt%)	88	230,000	620,000	2.7	147	236
P(ECA/MMA-VAc) (8 wt%)	98	210,000	480,000	2.3	144	235
P(ECA/MMA-VAc-EVE) (8 wt%)	89	190,000	400,000	2.1	146	220

런이 있는 T_g의 결과를 보면, PECA 자체의 T_g가 153°C인데 비해서 위의 첨가제를 함유한 ECA 중합체는 T_g가 144 ~ 147°C로 낮아졌음을 확인할 수 있었다. 이렇게 T_g가 낮아지면 그 중합체는 일반적으로 더 유연한 성질을 나타내기 때문에 순간접착제에 첨가시 유연성이 개선될 것으로 예상된다. 그러나 PMMA보다 낮은 T_g를 갖은 상기 첨가제가 ECA 단량체에 함유되면 PMMA가 함유되는 것보다 어느 정도 낮은 T_g를 보여줄 것이라고 예상했지만 실제로는 P(MMA-VAc)의 경우만 약간 낮은 T_g를 나타내었다. 이는 사용한 첨가제의 중합조건에 따라 그 요구물성이 달라지기 때문에 현재 여러 가지 첨가제 종류에 따른 낮은 T_g와 최적의 물성을 갖는 ECA 중합체를 연구중에 있다. 또한 Td_{1/2}은 열분해온도를 나타낸 것으로 PECA 자체에 비해서 첨가제가 함유되면 모두 낮은 값을 보였으며 그중에서 PMMA와 P(MMA-VAc)를 함유한 경우가 P(MMA-VAc-EVE)를 함유한 경우보다는 약간 높은 값을 나타내었다. Figure 4는 첨가제를 함유한 ECA 중합체의 TGA thermogram을 나타낸 것으로 이 결과로부터 50%가 열분해되는 온도인 Td_{1/2}을 구하였다.

Figure 5는 첨가제를 함유한 ECA 순간접착제의 기계적 물성 중 접착강도의 결과를 나타낸 것이다. 현재 상업적으로 사용되고 있는 순간접착제는 ECA 단량체에 PMMA가 첨가된 형태로서 PMMA 첨가로 인해서 점도는 향상되지만 중합 후 깨지기 쉬운 취약한 성질의 단점을 가지고 있

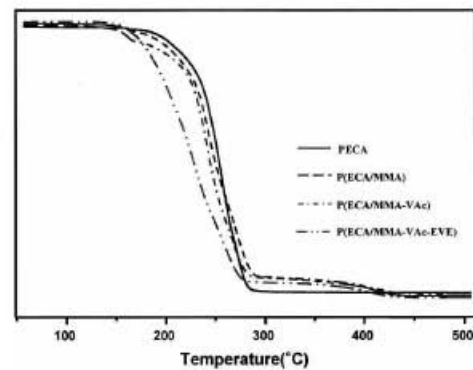


Figure 4. TGA thermograms of ECA polymers containing additives.

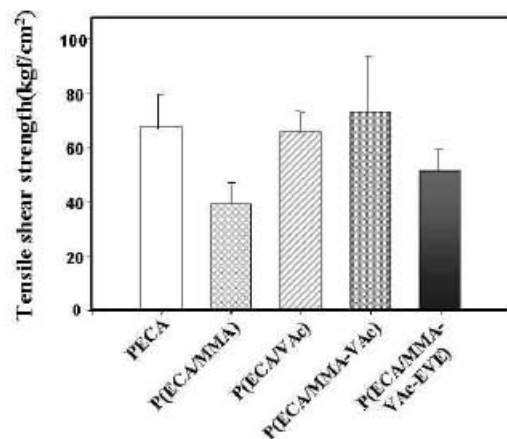


Figure 5. Bonding strength of ECA polymers containing additives.

다. Figure 5에서도 볼 수 있듯이 ECA 단량체에 P(MMA-VAc)와 P(MMA-VAc-EVE)를 함유한 순간접착제의 접착강도는 PMMA를 함유할 때보다 모두 높은 값을 나타내었다. 또한 첨가제가 함유되지 않은 ECA 접착제에 비해서 P(ECA/MMA-VAc)가 가장 높은 값을 나타냈으며 P(ECA/MMA-VAc-EVE)는 약간 낮은 값을 보였다. 비록 P(MMA-VAc)와 P(MMA-VAc-EVE) 첨가제가 함유된 ECA 중합체는 PMMA 함유 ECA 중합체보다 T_g 가 크게 차이가 나지 않았지만 유연성 첨가제의 영향으로 인하여 접착강도는 현저히 증가함을 보여주었다. 이것으로부터 MMA에 VAc나 VAc-EVE를 갖는 적당한 분자량의 중합체인 기능성 첨가제를 사용하면 기존의 순간접착제가 가지고 있는 저점도 및 깨지기 쉬운 성질을 동시에 보완할 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

시아노아크릴레이트계 순간접착제의 증점성과 유연성을 동시에 부여하기 위하여 MMA, VAc 및 EVE 단량체를 이용하여 라디칼 중합으로 P(MMA-VAc) 공중합체 및 P(MMA-VAc-EVE) 삼중합체의 기능성 첨가제를 제조하였다. 첨가제의 제조조건과 물리적 물성간에는 밀접한 관계를 가지고 있으며 특히 유리전이온도인 T_g 는 유연성 단량체인 VAc의 중합체내의 함량 뿐만 아니라 중합체의 분자량에도 크게 의존하였다. 제조된 첨가제는 어느정도 증점성을 나타낼 수 있는 고분자량을 가졌으며 T_g 의 경우 중합체 첨가제 조성에서 VAc나 VAc-EVE가 증가할수록 감소하여 유연성을 나타내었다. 또한 P(MMA-VAc)와 P(MMA-VAc-EVE)를 함유한 ECA 중합체는 PMMA만 함유한 ECA 중합체에 비해서 T_g 는 큰 차이가 없었으나 기능성 순간접착제의 접착강도는 매우 높은 값을 나타내었다. 따라서 PMMA만을 첨가시켜 점도를 향상시킨 기존의 순간접착제가 갖는 단점인 깨지기 쉬운 성질을 새롭게 제조된 중합체 첨가제를 첨가함으로써 증점성과 유연성을 동시에 가지는 기능성 ECA 순간접착제로 응용이 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

이 논문은 2001년 산자부 산기반사업(2M09331)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. W. Coover, Jr. and N. H. Shearer, U. S. Patent 2,794,788 (1957).
2. "Recent Technology and Patent Trends of High Performance Adhesives", No. 94, KINITE Technical Report, Korea Institute of Industry & Technology Information, (1996).
3. "Structural Adhesive", Chap. 6, S. R. Harts-horn Ed., New York and London, (1986).
4. G. H. Millet, U. S. Patent 4,415,471 (1984).
5. T. Teramoto, N. Ijuin, and E. Kotani, Jpn. Patent 4,125,070 (1981).
6. N. N. Trofimov, W. S. Etlis, and D. A. Aronowitsch, Ger. Patent 2,357,321 (1971).
7. M. N. Quonn, U. S. Patent 3,554,990 (1971).
8. T. Teramoto, N. Ijuin, and E. Kotani, U. S. Patent 1,313,865 (1982).
9. N. N. Trofimov, W. S. Etlis, and D. A. Aronowitsch, U. S. Patent 1,415,102 (1975).
10. A. M. Santos, *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1667 (2000).
11. M. P. Stevens, "Polymer Chemistry", Chap. 6, Oxford University (1975).
12. D. C. Pepper, *J. Polym. Sci., Symp.*, **62**, 65 (1978).
13. H. A. A. Ragoul and H. K. Hall, Jr., *J. Org. Chem.*, **47**, 2080 (1982).
14. E. G. Crispim, *Polymer*, **41**, 933 (2000).
15. ASTM Glossary of ASTM Definitions, 2nd Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia (1973).