

4원 아크릴계 박리형 점착제의 제조와 특성에 관한 연구

서 영 옥 · 설 수 덕[†]
동아대학교 공과대학 화학공학과
(2001년 2월 7일 접수)

Preparation and Characterization of Removal-type Acrylic Pressure-Sensitive Adhesive

Young-Ok Seo, Soo-duk Seul[†]

**Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea
(Received February 7, 2001)*

요 약 : 2원, 3원 공중합 점착제의 물성을 향상시키기 위해 4원 공중합체를 단량체의 종류와 농도, 개시제의 종류와 농도, 반응온도와 반응시간, 용매의 종류 및 단량체와 용매의 혼합비를 변화시켜 합성하여 점착제의 불성인 점도, 분자량, 전환율, 고형분과 구조분석들을 고찰하였다. 합성한 각 중합체에 대하여 가교제의 종류 및 농도를 변화시켜 점착제의 성능인 점착력, 유지력, 내열성, 내후성, 경시변화를 고찰한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다. 4원공중합체의 최적 혼합비는 BA/2-EHA/MMA/2-HEMA인 경우, 주단량체인 BA/2-EHA가 80%, 공단량체인 MMA가 15%, 관능성 단량체 2-HEMA가 5%, BA/2-EHA/MMA/AA인 경우, 주단량체인 BA, 2-EHA가 80%, 공단량체인 MMA가 15%, 관능성 단량체 AA가 5%이다.

4원으로 합성한 BA/2-EHA/MMA/2-HEMA의 점착제에 가교제로 이소시아네이트가 적합하였으며, BA/2-EHA/MMA/AA인 경우는 가교제로 멜라민계가 적합하고 점착력의 경시변화는 가교제로 이소시아네이트(PTDI)나 멜라민계 모두 균일하였으며, 내후성 시험후에 표면관찰을 하면 멜라민계는 점착제 잔유물이 남아있어 불안정했고, PTDI는 점착제 잔유물이 전혀 없이 안정성이 우수하였다.

ABSTRACT : In order to improve the properties of the copolymer and the terpolymer that was used as removal-type pressure sensitive adhesive(PSA), we synthesized quaterpolymer with the variation of the types of monomer, initiator, and solvent, and concentration, the monomer/solvent ratio, reaction temperature and time, and determined the properties of this adhesive: the viscosity, molecular weight, conversion, solid content and structure of polymer. The prepared polymer was crosslinked by changing the type of crosslinking agent and concentration, and then we investigated the characteristics of adhesive such as peel adhesion, shear adhesion, heat resistance, weathering resistance and peel adhesion to aging. The optimum performance of BA/2-EHA/MMA/2-HEMA as a PSA were obtained when benzoyl peroxide was used as an initiator with the reactant mixture consisted of 80% BA and 2-EHA, 15% MMA, and 5% 2-HEMA.

The optimum reaction temperature and time were 80°C and 8 hours, respectively. For BA/2-EHA/MMA/AA, the optimum performance was obtained when the polymerization was performed at the monomer composition of 80% BA/2-EHA, 15% MMA, and 5% AA. BPO was used as initiator and the optimum

[†] 대표저자(e-mail : Sdseol@daunet.donga.ac.kr)

reaction temperature and time were identical to those of BA/2-EHA/MMA/ 2-HEMA. Isocyanate and melamine were used to crosslink BA/2-EHA/MMA/2-HEMA and BA/2-EHA/MMA/AA, respectively. No effect on the type of cross-linking agent on the peel adhesion was observed with aging. The quarterpolymers crosslinked with melamine left residues on the counter surface after weathering resistance test, while the polymers crosslinked with isocyanate did not.

Keywords : removal-type pressure sensitive adhesive, isocyanate, melamine, crosslinking agent.

I. 서 론

접착¹은 용매, 열, 촉매 등을 사용하지 않고 상온에서 짧은 시간에 아주 약한 압력으로 피착면에 접착이 가능하고 응집력과 탄성을 가지고 있어 강하게 접착하다가 딱딱한 평활면으로부터 박리가 가능한 특성을 의미한다. 그리고 후처리에 의해 영구접착이 되는 것도 있다. 상온에서 접착성을 가지고, 적은 압력으로 피착물에 접하는 물질을 감압성 접착제 (pressure-sensitive adhesive : PSA) 혹은 접착제라고 한다.

접착 테이프가 갖추어야 할 네 가지 성질로서는 첫째, 접착성^{2,4}을 들 수 있는데 이것은 초기 접착력 즉, 순간적인 부착성을 뜻하며 테이프를 부착시킬 때의 부착 용이성에 관계되는 것이다. 둘째는 박리력^{5,6}(peel strength)으로 피착제 계면에서의 접탄성적 변형 에너지의 크기와 관계되고, 테이프의 폭이 넓을수록 저항력이 커지며 상용적으로는 접착 테이프가 잘 떨어지는가의 기준이 된다. 셋째, 응집력⁷은 유지력으로서 접착제 자신의 내부 응집력으로 접착제의 두께에 비례하며 이것은 분자 간의 힘, 가교도, 분자의 구조 및 분자량 등에 관계가 있다. 넷째로 투묘력⁸(key strength)인데 이것은 접착제와 지지체에 잘 접착되어 떼어낼 때 흠집이 생기지 않고 깨끗하게 떨어지게 하는 역할을 말한다. J. Dow⁹등은 앞의 네 가지 성질의 크기가 투묘력 > 응집력 > 박리력 > 접착성의 순서가 될 때 접착제로서 가장 이상적이며 상품 가치가 있다고 보고하였다.

아크릴계의 용액형 접착제에 관한 연구로는 Park¹⁰이 *n*-부틸아크릴레이트, 비닐아세테이트 및 무수 말레인산에 의한 3원 공중합체를 합성하고

헥사메틸올멜라민형의 가교제를 사용하여 폴리에스테르 필름에 도포하여 접착제의 물성변화를 시켰고, Heilmann¹¹등이 *n*-아크릴로아미노산과 긴 사슬의 알킬아크릴레이트의 산 유도체들을 공중합시켜 용액형 접착제를 제조하였다. Uffner¹²는 비닐아세테이트와 2-에틸헥실아크릴레이트의 공중합체의 아크릴계 용액형 접착제를 합성하였다. 이 용액형 접착제는 분자량이 비교적 적은 중합체이기 때문에 반드시 가교제를 병용 처리하는데 가교제 종류도 부톡시메틸멜라민형, 폴리이소시아네이트형 및 알킬디글리시딜에테르형 등이 있고 또한 가교제가 모체수지에 미치는 영향이 커서 점도, 분자량에 변화를 주는 것은 물론 접착 물성인 접착성, 응집력, 접착력에도 현저한 차이를 나타내어 영구형이나 박리형 접착제를 결정짓는 데 가교제의 역할이 크다.

현재까지의 아크릴계 접착제에 관한 연구는 대개 2원이나 3원 단량체를 이용하여 여러 가지 반응조건 즉, 개시제의 종류와 농도, 용제의 종류와 단량체와의 혼합비, 반응온도, 반응시간, 단량체의 농도변화 등을 변화시켜 접착제를 중합한 후, 이들을 가교반응시켜 접착 물성을 측정하여 접착 성능에 미치는 영향 등에 대한 연구가 거의 대부분을 차지하고 있는 실정이다. 최근에 들어서 Seul¹³이 박리형 4원 아크릴 접착제 제조에 대한 반응조건을 보고하였다.

본 연구는 아크릴계 박리형 접착제 제조에 있어서 4원 단량체를 이용하여 여러가지 가교제를 선택하고, 가교 처리후 물성변화를 비교 연구 검토하기 위해 아크릴계 단량체로서 유리전이온도가 낮고 접착성을 부여하는 부틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트 그리고 유리전

이온도가 높고 점착력과 응집력을 부여하고 가교화 기점을 지닌 아크릴산 및 2-디에틸아미노에틸 메타크릴레이트를 사용하여 4원 공중합 용액형 합성계를 선택하여 제조하였다. 합성된 중합체를 폴리이소시아네이트형과 멜라민형 두 종류의 가교제로 반응 시켰고 가교 후의 구조변화를 FT-IR, NMR, GPC, SEM을 이용하여 가교 전후의 화학 구조를 비교 검토하였다. 가교된 중합체를 폴리올레핀 필름에 직접 도포하여 가교제 종류, 사용농도 따른 점착력, 유지력, 내열성, 내후성, 경시변화를 측정하여 박리형 점착제로서의 성능과 물성을 연구 검토하여 최종 생산제품의 안정성과 균일성을 얻는 최적조건을 구하는 데 본 연구의 목적이 있다.

II. 실험

1. 시 약

아크릴계 점착제 합성에 사용한 주단량체는 *n*-부틸아크릴레이트(BA), 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA), 공단량체로 메틸메타크릴레이트(MMA) 그리고 기능성 단량체는 2-하이드록시에틸메타크릴레이트(2-HEMA), 메타크릴산(MAA), 아크릴산(AA)이며 일본 Junsei Chemical Co.의 1급 시약으로 질소 존재하에서 CaCl₂로 건조시켜 중합금지제를 제거한 후 사용하였다. 개시제는 과산화벤조일(BPO)과 아조비스이소부티로니트릴(AIBN)은 일본 Kanto Chemical Co.의 1급 시약으로 클로로포름에 상온에서 용해시킨 후 다량의 메탄올속에 주입시켜 재침전법으로 정제하여 사용하였으며, 용매인 에틸 아세테이트(EAc), 톨루엔과 비용매인 메탄올은 미국 Sigma Chemical Co.의 1급 시약을 그대로 사용하였다. 또한 경화제는 toluene diisocyanate(일본 Polyurethane Kogyo Co, Coronate L, TDI)와 metoxymethyl melamine, butoxymethyl melamine(일본 Teigoku Kagaku Sankyo Co. 상품명 Teisan catalyst 30, MMM, BMM)을 그대로 사용하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1 실험장치

실험에 사용된 회분식 반응장치는 Figure 1과 같이 환류냉각기가 부착된 파이렉스 재질로 되어 있는 4구 플라스크로 순환식 항온장치($\pm 0.5^\circ\text{C}$)를 부착시켜 반응온도를 조절하도록 되어 있다. 퍼어지기류인 질소기류를 60mL/min로 조절하여 흐르게 하고 미량펌프로 단량체와 개시제를 정확한 유량으로 반응기의 상부에 적하시킴과 동시에 교반속도를 조절하여 균일한 혼합이 되도록 하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 아크릴 점착제 합성

먼저 반응기에 일정량의 용매를 주입시킨 후 일정비로 혼합시켜 놓은 단량체와 개시제를 일정 중합온도에서 일정 교반 속도로 4시간 동안 일정 유속으로 적하시켰으며, 전체 중합시간은 10시간으로 하였다. 또한 중합반응은 질소 기류하에서 실시하였으며, 반응과정이 발열반응을 동반하므로 반응온도를 일정하게 유지시키기 위해 자동온도조절장치를 사용하였다. 이상과 같은 방법으로 공급 단량체, 반응온도, 개시제, 용매 등의 농도변화를 주어서 Table 1과 같은 조건하에서 중합하였다. 합성된 아크릴 점착제를 질소기류로 밀봉된 시료병에 넣어 건조기내에 보관하였다.

2.2.2 가교반응

교반기, 환류 냉각기 및 온도계를 붙인 200 mL 4구 플라스크에 합성한 중합체 100 g을 넣고 일정

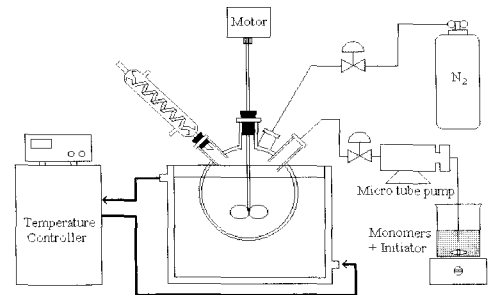


Figure 1. Schematic diagram of polymerization apparatus.

Table 1. Experimental Conditions in Quater-polymerization

Product	Reaction material (mole)				Reaction condition					Conversion (%)	Viscosity (cps $\times 10^{-3}$)	Mn ($\times 10^{-5}$)	Mw ($\times 10^{-5}$)							
	BA	2-EHA	MMA	2-HEMA	Temp (°C)	Time (hr)	Monomer/Solvent	Initiator (mmole)												
								AIBN	BPO											
BEMH-1	0.4	0.4	0.4	0.04	70	10	1/1.3	10		80	1.80	-	-							
					75		1/1.3			83	2.02	-	-							
BEMH-2					1/0.6		94			-	-	-								
BEMH-3					1/0.8		95			-	-	-								
BEMH-4					1/1.0		94			-	-	-								
BEMH-5					1/1.3		10			86	1.35	-	-							
BEMH-6										10	97	2.07	1.12	2.24						
BEMH-7					1/1.5		10			95	-	-	-							
BEMH-8										85	1/1.3	98	-	-	-					
										90	1/1.3	95	-	-	-					
Product					Reaction material (mole)					Reaction condition				Conversion (%)	Viscosity (cps $\times 10^{-3}$)	Mn ($\times 10^{-5}$)	Mw ($\times 10^{-5}$)			
					BA		2-EHA			MMA	MAA	AA	Temp (°C)					Time (hr)	Monomer/Solvent	BPO
BEMM					0.4		0.4			0.4	0.04		80	8	1.3	10	94	3.5	1.9	2.5
BEMA					0.4		0.4			0.4		0.04					90	4.9	1.3	2.2

량의 가교제를 가하여 상온에서 1시간 반응시켜 일부 가교시켰다.

2.3 점착제의 기기분석

2.3.1 후리에 변환 적외선 분광분석(FT-IR)

중합체(4원 중합체)와 가교 반응시킨 시료의 구조분석을 위하여 클로로포름에 용해시킨 후 KBr window에 도포, 건조시키고 Shimadzu사의 model 8601PC FT-IR 분광분석기를 이용하여 중합체와 가교된 시료의 구조를 확인하였다.

2.3.2 핵자기 공명 분광분석($^1\text{H-NMR}$)

합성된 중합체와 가교 시킨 시료의 분자구조를 확인하기 위하여 클로로포름 용액에 용해 시킨 후 Jeol사 JNM-PMX 60si 핵자기공명 분광분석기를 이용하여 분자내의 양자(^1H) 입자가 자기장의 영향으로 인하여 각각의 에너지 준위로 분리됨으로서 적

당한 주파수의 전자기 복사선 흡수에 의해 유발된 전이 에너지 차이를 스펙트럼으로 나타내는 단위체 양성자의 분광분석을 얻어 시료의 구조변화를 확인하였다.

2.3.3 겔 투과 크로마토그래피 분석 (GPC)

중합시킨 중합체와 가교시킨 시료의 수평균분자량(\overline{M}_n)과 중량평균분자량(\overline{M}_w)을 측정하기 위하여 겔 투과 크로마토그래피(Waters Co. USA)를 이용하였다. 측정조건은 시료농도 0.5% (THF 용액), 시스템 온도 40°C, 유속 1.0 mL/min이었으며 관은 투과율 500, 10^3 , 10^4 및 10^5 Å 순서로 된 μ -스티로겔 관을 사용하였으며, 측정시의 보정은 폴리스티렌 표준품(Waters Associates)을 이용하였다.

2.3.4 점도와 고형분 측정

25°C 항온수조에 합성시킨 중합체와 가교 시킨

시료를 30분간 유지시킨 후 Brookfield 점도계(미국 Brookfield Engineering Labs. Inc., LV형)를 사용하여 (Spindle No. 4, 20rpm) 점도를 측정하였다. 또한 중합체 고형분의 무게는 합성된 중합체 1 g을 105±5℃ 건조기에서 1시간 건조 후에 데시케이터 속에서 30분간 방치후 무게 감량으로 계산하였다.

2.4 점착제의 물성시험

2.4.1 점착제 도포시험¹⁵

지지체로 폴리올레핀계 필름을 사용하였고, 이 필름에 합성한 시료를 직접 일정 두께로 균일하게 도포하여 100℃에서 3분간 건조시켜 표준상태에서 24시간 방치한 것을 시료로 하였다. 표준상태는 실내온도 23±1℃, 상대습도 65±2%로 하였으며 두께를 균일하게 도포시키는데 doctor blade법 (Japan Yasuda Seiki Seisakusho Co, gauge size 10, 20, 30, 40, 50 μm)을 사용하였으며, 두께는 dial thickness gauge (Japan Mitutoyo Co)를 사용하여 측정하였다.

2.4.2 점착력(peel adhesion)시험¹⁵

점착력 측정은 한국공업규격 KS A 1107(점착테이프 및 점착시이트의 시험방법)의 4항에 따라 시험하였다. 시험방법으로는 세척된 시험판에 시험편의 점착면을 아래로 하여 시험판과 시험편의 길이 방향의 한쪽 끝을 일치시키고 시험편이 시험편의 나비 방향 중앙에 오도록 하여 시험편의 남은 약 125 mm의 부분을 남겨놓고 남겨진 부분의 점착면에 탈크를 바르거나 또는 종이를 붙인다. 다음에 시험편의 위에서 로울러를 약 300 mm/min의 속도로 1회 왕복시켜 압착한다. 압착 후 20~40분 사이에 시험편의 남은 부분을 180° 뒤집어 약 25 mm 벗긴 후 시험편은 위쪽 물림구에, 시험판은 아래쪽 물림구에 끼우고 300±30 mm/min의 속도로 시험편을 당겨 벗긴다. 당겨 벗기기 시작해서 20 mm를 벗긴 시점부터 80 mm까지 사이의 평균치를 적분계로 구한다. 점착력 시험장치로 사용한 인장시험기는 push-pull장치 (일본 Imada사제)를 사용하였으며, 압착장치는 수동식 로울러를 사용하였다. 시험판은 스테인레스판을 사용하였다.

2.4.3 유지력(holding power)시험¹⁵

시료를 점착력 시험에서와 같은 크기의 냉간 압

연 스텐레스 강관 (KS A1107)에 접촉면적 25×25 mm 되게 부착시키고 2 Kg의 고무 로울러로 8회 왕복압착 시킨 후 표준 상태에서 1시간 방치시키고 난 다음 각도를 0도로 유지하여 하단에 1 Kg의 하중을 걸어 70℃에서 자연 낙하하는 시간을 측정하였다. 이때 사용한 측정기는 일본 Yasuda Seiki Seisakusho의 YSS #145-LCT였다.

2.4.4 내열성(heat resistance)시험¹⁶

일본 Yasuda Seiki Seisakusho의 내열성 시험기 YSS #106(KS M7016)을 사용하였고, 유지력 시험과 동일한 방법으로 시험편을 만들어 25℃에서 45분, 40℃에서 15분 방치한 후 2℃/min의 속도로 40℃에서 100℃까지 승온할 때의 낙하 온도를 측정하였다. 또한 중합체와 가교시킨 점착제를 두께별(10, 20, 30, 40, 50 μm)로 도포하여 낙하 온도를 측정하였다.

2.4.5 내후성(weathering resistance)시험¹⁵

미국 Q-Pannel Lab product사제 QUV(accelerated weathering test)를 사용하여 KS A 1107에 의하여 블랙판넬 온도 60℃, 48분 조사 후 12분 스프레이를 1사이클로 하여 100시간 광조사 후에 표면관찰을 하였다. 피착체로는 stainless steel판, ABS판, 아크릴판, 반도체 웨이퍼판 등을 사용하였다.

2.4.6 경시변화시험¹⁵

시간의 경과에 따라 변화하는 테이프 및 시트의 겉모양이나 물리, 화학적 경시변화를 관찰하였다. 시험방법으로는 향온 향습기 (일본 Tokyo Keiki사제)를 사용하여 조건은 온도 65±5℃, 상대습도 70±5%에 방치시킨 후 일정한 시간 간격으로 최고 90일까지 점착력 변화를 측정하였다.

Ⅲ. 결과 및 고찰

1. 점착제의 제조

실온에서 점착성을 증가시킬 목적으로 주단량체로 BA, 2-EHA를, 공단량체로 MMA, 점착력, 응집성 및 반응성에 필요한 관능성 단량체로 2-HEMA, MAA, AA를 사용하였다. 중합반응조건은 Table 1에 나타내었다. 최적의 개시제, 중합온도, 용매 및

중합시간을 결정하기 위해 중합 후 측정된 4원중합체의 전환율 및 점도값을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 바와 같이 일정한 개시제(BPO)의 농도 10 mmol/L, 중합온도 80℃, 중합시간 8시간 및 단량체/용매의 혼합비가 1/1.3에서 전환율이 97%로 높았으며, 점도값은 2070cps로 점착제의 원액으로 사용가능 하였다. 그리고 중합온도 85℃, 90℃와 단량체/용매의 혼합비가 1/0.6, 1/0.8 그리고 1/1인 경우 중합도중 겔화가 발생하여 점도측정이 불가능하였다. BEMH-6의 분자량 변화는 MMA의 조성변화시 Figure 2에, 개시제 BPO의 농도변화시 Figure 3, 중합온도 변화시 Figure 4 그리고 단량체/용매의 혼합비 변화시는 Figure 5에 각각 나타내었

다. 전환율, 점성, 수평균분자량 및 중량평균분자량을 비교한 결과 MMA조성, 개시제 농도 및 중합온도와 단량체/용매와의 혼합비는 0.4mole, 10mmol/L, 80℃, 1/1.3임을 확인하였다. 그러므로 관능성 단량체 변화시의 중합조건은 BEMH-6을 제조할 때와 동일하게 하였다. 또한 관능성 단량체 변화에서 측정된 중합체의 전환율, 점도, 수평균분자량과 중량평균분자량은 Table 1에 나타내었다. 2-HEMA보다 MAA와 AA를 사용하여 중합할 때 분자량이 높은 이유는 가교화 작용기를 가진 높은 반응성의 단량체이기 때문이다.

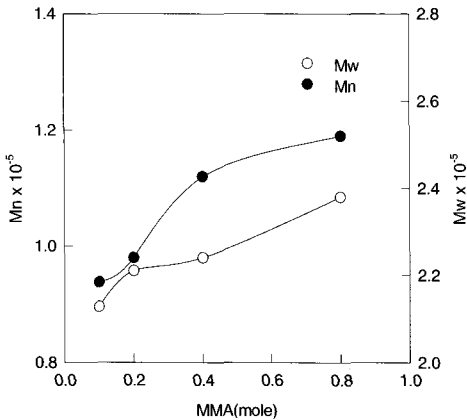


Figure 2. The change of molecular weight with the concentration of MMA in quarterpolymer.

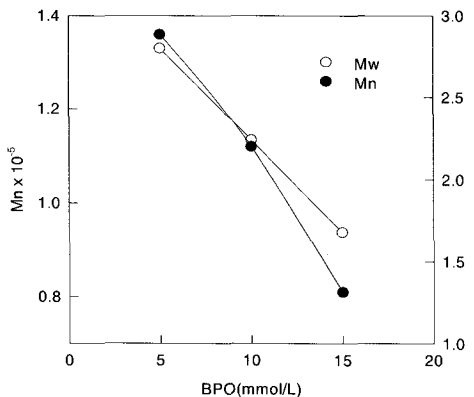


Figure 3. The change of molecular weight with the concentration of BPO in quarterpolymer.

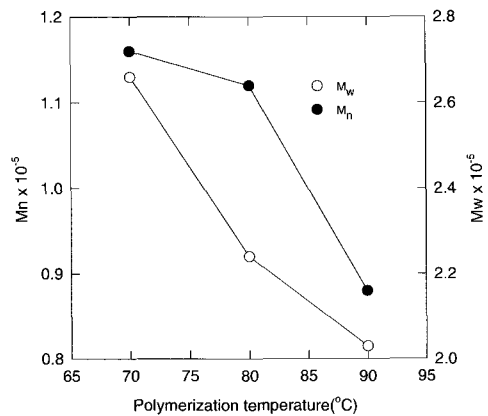


Figure 4. The change of molecular weight with polymerization temperature in quarterpolymer.

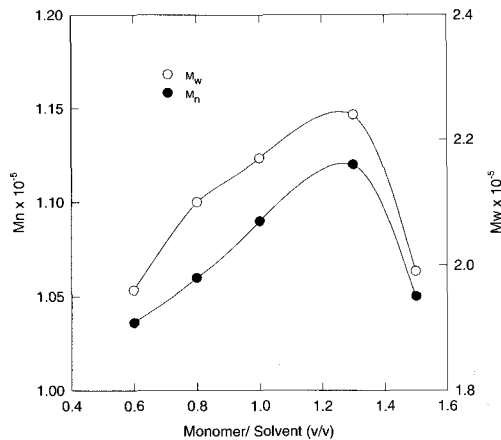


Figure 5. The change of molecular weight with monomer/solvent ratio in quarterpolymer.

2. 점착제의 성능비교

2.1 가교제 농도에 따른 물성

합성된 점착제가 가정 및 공업용¹⁷⁾으로 사용여부를 판단하기 위하여 가교제의 사용 농도에 따른 점착력과 유지력을 측정하였다. BA, EA, MMA, 2-HEMA를 사용하여 중합한 4원 중합체에 TDI의 첨가량을 변화시켜 가교 시킨 BEMHT의 종류, 중합온도, 중합시간변화에서 점도 및 분자량값은 Table 2, BA, EA, MMA, AA로 중합한 4원 중합체에 BMM의 첨가량을 변화시켜 가교 시킨 BEMAB

에 대한 점도 및 분자량값은 Table 3, BA, EA, MMA, MAA로 중합한 4원 중합체에 MMM의 첨가량을 변화시켜 가교 시킨 BEMMM에 대한 점도 및 분자량값은 Table 4에 각각 나타내었다.

4원 BEMH 대하여 가교제 TDI, 4원 BEMA에 대하여 가교제 BMM 및 4원 BEMM에 대하여 MMM 농도 변화에 대한 점착력 변화를 Figures 6~8에 각각 나타내었고, TDI, BMM, MMM의 농도변화에 대한 유지력은 Figures 9~11에 각각 나타내었다. 유도가교제 중 BEMHT, BEMAB, BEMMM는 각각

Table 2. Crosslinking Conditions and Characteristics of BEMHT

Products	Reaction materials		Reaction conditions		Vis. (cps × 10 ⁻³)	Mw (× 10 ⁵) [-]	
	Quarternary polymer (g)	Crosslinking agent(g)	Temp (°C)	Time (hr)			
BEMHT-1	BEMH	100	0.2	25	2	1.93	2.46
BEMHT-2		100	0.4	25	2	2.10	2.59
BEMHT-3		100	0.6	25	2	2.36	2.25
BEMHT-4		100	0.8	25	2	2.46	2.86
BEMHT-5		100	1.0	25	2	2.65	2.68

Table 3. Crosslinking Conditions and Characteristics of BEMAB

Products	Reaction materials		Reaction conditions		Vis. (cps × 10 ⁻³)	Mw (× 10 ⁵) [-]	
	Quarternary polymer (g)	Crosslinking agent(g)	Temp (°C)	Time (hr)			
BEMAB-1	BEMA	100	0.2	25	2	1.25	2.25
BEMAB-2		100	0.4	25	2	1.29	2.47
BEMAB-3		100	0.6	25	2	1.35	2.59
BEMAB-4		100	0.8	25	2	1.71	2.68
BEMAB-5		100	1.0	25	2	2.51	2.86

Table 4. Crosslinking Conditions and Characteristics of BEMMM

Products	Reaction materials		Reaction conditions		Vis. (cps × 10 ⁻³)	Mw (× 10 ⁵) [-]	
	Quarternary polymer (g)	Crosslinking agent(g)	Temp (°C)	Time (hr)			
BEMMM-1	BEMM	100	0.2	25	2	1.09	2.24
BEMMM-2		100	0.4	25	2	1.10	2.51
BEMMM-3		100	0.6	25	2	1.12	2.47
BEMMM-4		100	0.8	25	2	1.20	2.90
BEMMM-5		100	1.0	25	2	1.22	3.10

접착력이 150~450 gf/inch width, 600~700 gf/inch width, 300~600 gf/inch width을 가지며 응집력은 16~23min, 23~26min, 25~29min으로 (주)화인테크놀로지의 제품(접착력 300~450 gf/inch, 응집력 18~24min)과 비교한 결과, 이 중 BEMHT의 경우 점착제 잔유물이 없어 재박리형 점착테이프로서 사용가능함을 알 수 있었다.

그리고 점착력은 가교제 종류에 관계 없이 농도가 증가할수록 감소하는 경향이고, 유지력은 그 반대인 것으로 확인하였으며, 이러한 현상은 Dow⁹와 Fukuzawa², Satas³와 Brooks¹⁴ 등의 연구 결과와 일치하였다.

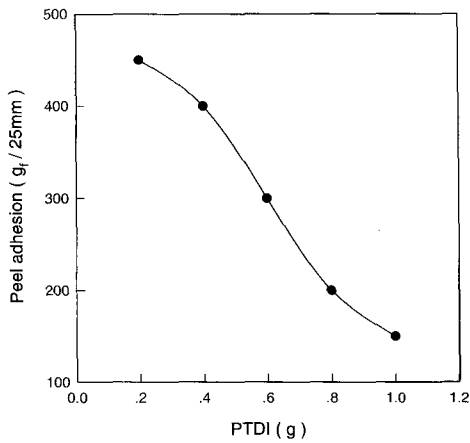


Figure 6. Peel adhesion of BEMHT with the concentration of crosslinking agent.

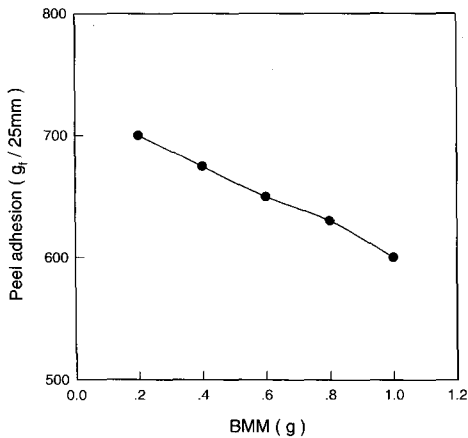


Figure 7. Peel adhesion of BEMAB with the concentration of crosslinking agent.

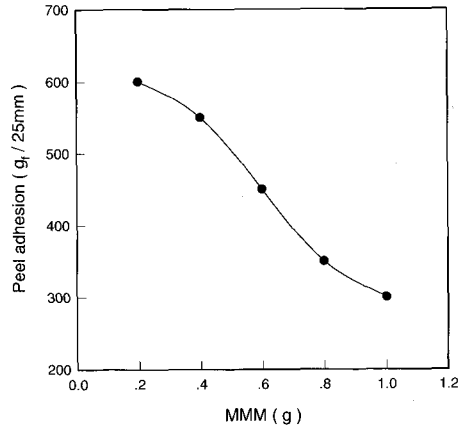


Figure 8. Peel adhesion of BEMMM with the concentration of crosslinking agent.

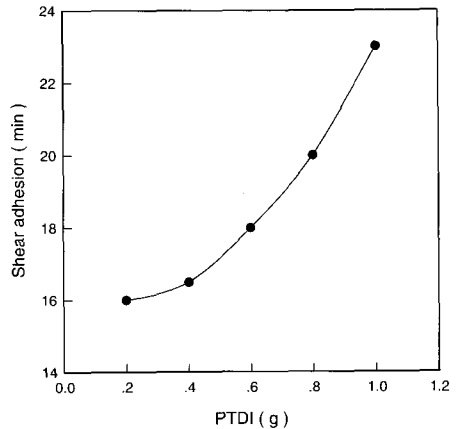


Figure 9. Shear adhesion of BEMHT with the concentration of crosslinking agent.

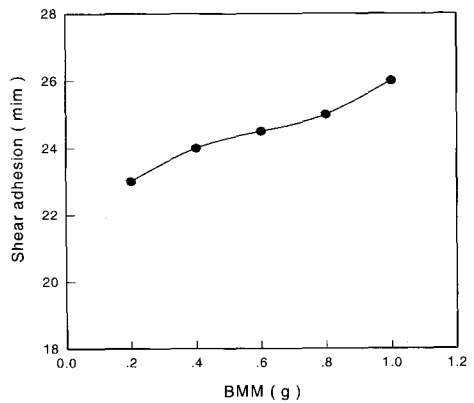


Figure 10. Shear adhesion of BEMAB with the concentration of crosslinking agent.

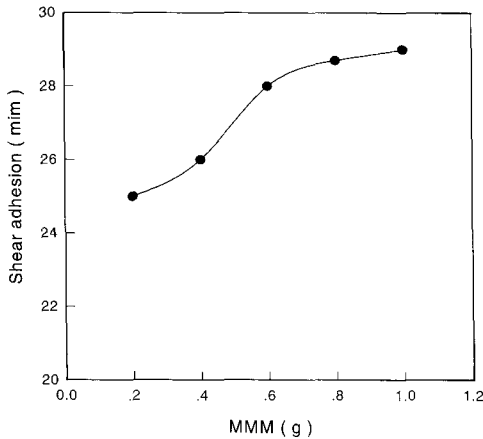


Figure 11. Shear adhesion of BEMMM with the concentration of crosslinking agent.

2.2 가교제 전·후의 물성변화

4원 중합체 BEMH와 가교제 TDI의 가교반응 메카니즘을 Figure 12에,

BEMA와 가교제 BMM의 가교 반응메카니즘은 Figure 13에 나타내었다.

Figure 14에는 BEMA와 TDI의 가교 반응 전·후 구조를 FT-IR로 분석한 결과를 나타내었다. 1550cm⁻¹에 제2급 아민의 NH 굽힘진동 흡수기, 1650cm⁻¹에 제2급 아마이드의 C=O 신축진동 흡수기가 나타내고 있으므로, 가교반응이 되었음을 확인 할 수 있었다.

가교 전·후 점착제 원액들의 점도변화에 따른 점착력, 유지력 변화를 Figure 15에 나타내었다. Figure 15에서 보는 바와 같이 가교 전에는 점착력이 증가하고 반면에 유지력은 크게 감소되었는데 이러한 현상은 가교 전 후의 분자량 크기에 좌우되는 것이다. 유지력은 분자량의 크기에 비례하고 점착력은 반비례하여 가교 전·후의 점착 물성에 차이가 있음을 알았다. 이러한 현상은 가교제량을 증가시키면 점착제가 고중합도를 나타내어 내부응집력

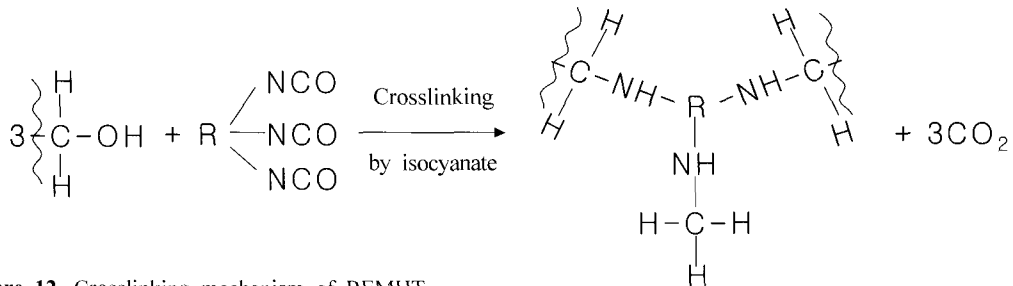


Figure 12. Crosslinking mechanism of BEMHT.

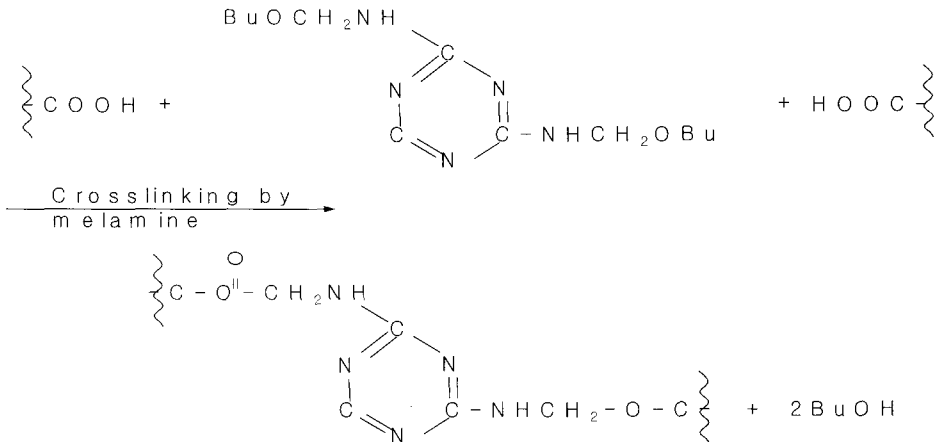


Figure 13. Crosslinking mechanism of BEMAB.

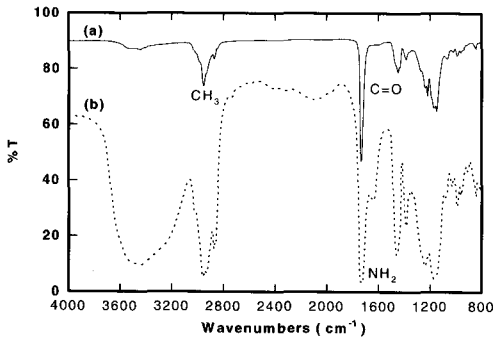


Figure 14. FT-IR spectrum of quarterpolymer.
 (a) BA/2-EHA/MMA/AA,
 (b) BA/2-EHA/MMA/AA/TDI

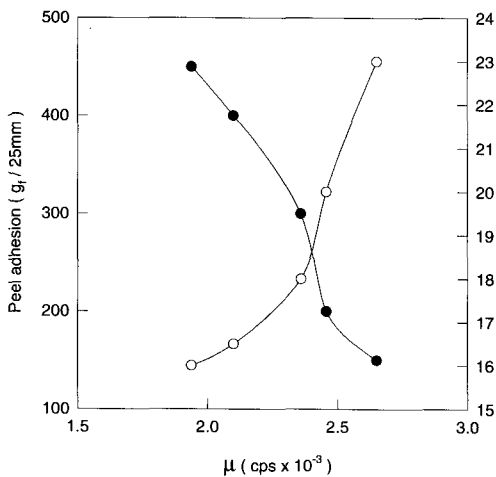
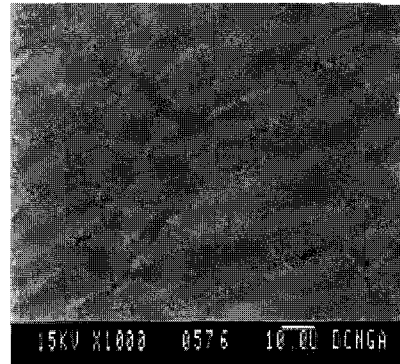


Figure 15. Relation between peel adhesion and shear adhesion with the change viscosity of BEMH. [● : peel adhesion, ○ : shear adhesion]

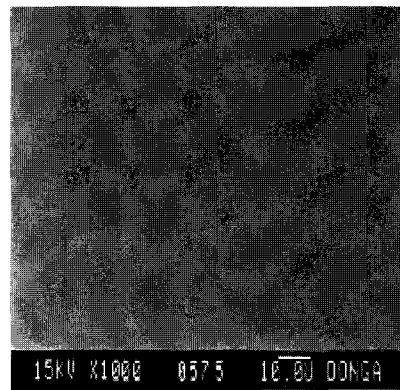
이 증가되면서, 반면에 순간의 부착성인 점착성이 저하되는 것으로 생각된다.

2.3 내후성 및 경시변화

Figure 16은 점착제 성능의 안정성을 유지할 수 있는가를 내후성 시험결과로 확인한 것으로 BEMH 중합체에 멜라민계와 이소시아네이트계 가교제료가 가교반응시킨 점착제를 피착제에 도포하여 박리시킨 피착제의 표면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 것이다. Figure 16 (a)의 경우 멜라민계 가교제를 사용한 것으로 표면에 점착제의 흔적이 남아 있는데 이것은 점착제 내부의 유지력보다 점착제



(a)



(b)

Figure 16. Scanning electron microscope of surface of semi-conduct wafer, after 90 days prepared: (a) BEMAM, (b) BEMHT

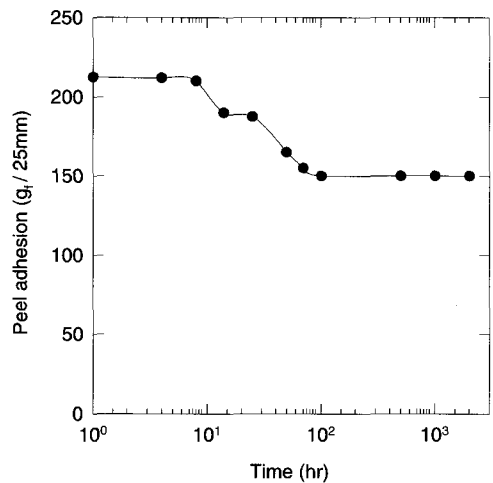


Figure 17. Change of peel adhesion with the aging of BEMHT.

와 피착제의 결합력이 크기 때문이고, (b)는 이소시아네이트계 가교제를 사용한 것으로 유지력과 결합력이 균형을 이루어 피착제에 아무런 흔적을 남기지 않고 박리되는 것으로 아크릴계 점착제에는 멜라민계보다는 이소시아네이트계 가교제를 사용하는 것이 점착 박리성이 좋은 것으로 확인되었다.

점착제의 균일성 확인을 위한 경시변화를 Figure 17에 나타내었으며 1000시간 경과 이후에도 점착력은 일정하게 유지되고 있음을 알 수 있다.

IV. 결 론

박리형 점착제를 4원 단량체로 개시제 종류와 농도, 반응온도와 시간, 용매의 종류와 단량체와의 혼합비율을 변화시켜 합성하고 합성된 점착제를 멜라민형과 폴리이소시아네이트형 2종류의 가교제를 사용하여 가교제 종류, 사용농도 및 도포량에 따른 성능시험을 하여 점착제의 특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 개시제(BPO, AIBN)농도 0.01%, 반응온도 80°C, 반응시간 8시간에서 합성된 4원 공중합체의 전환율은 BPO가 97%로 높게 나왔고, 점도변화는 모두 4시간 전후까지 급격히 증가하다가 그 이후 완만히 증가하였다.

2. 일정한 개시제 BPO농도 0.01%, 중합시간 8시간, 중합온도 80°C, 용매와의 혼합비(1.3:1)에서 전환율은 70~90°C 범위에서 79~97%로 높게 나타나지만, 90°C 전후에서는 겔화가 일어나므로 최적반응조건은 80°C임을 확인하였다.

3. 개시제 BPO농도 0.01%, 중합온도 80°C, 용매와의 혼합비(1.3:1)에서 4원 중합은 중합시간 4시간까지 90%로 급격히 증가하다가, 그 후 4시간동안 95%까지 완만히 증가하면서 숙성반응을 진행시키므로, 최적반응시간이 8시간임을 확인하였다.

4. 개시제 BPO농도 0.01%, 중합시간 8시간, 중합온도 80°C, 용매와의 혼합비 1.3:1에서 용매의 종류(초산에틸, 톨루엔)를 변화시키면 초산에틸이 97% 정도이고, 점도변화에도 초산에틸이 양호하므로 용매로서는 초산에틸이 최적임을 확인하였다.

5. 4원공중합체의 최적 혼합비는 BA/2-EHA/MMA/2-HEMA인 경우, 주단량체인 BA, 2-EHA가 80%, 공단량체인 MMA가 15%, 관능성 단량체 2-HEMA가 5%, BA/2-EHA/MMA/AA인 경우, 주단량체인 BA, 2-EHA가 80%, 공단량체인 MMA가 15%, 관능성 단량체 AA가 5%이다.

6. 4원으로 합성한 BA/2-EHA/MMA/2-HEMA의 점착제에 가교제로 이소시아네이트가 적합하였으며, BA/2-EHA/MMA/AA인 경우는 가교제로 멜라민계가 적합하고 점착력의 경시변화는 가교제로 이소시아네이트(TDI)나 멜라민계 모두 균일하였으며, 내후성 시험후에 표면관찰을 하면 멜라민계는 점착제 잔유물이 남아있어 불안정했고, TDI는 점착제 잔유물이 전혀 없이 안정성이 우수하였다.

참 고 문 헌

1. 박용인, "점착제 개발의 최근 동향", *Polymer Science and Technology(Korea)*, **6(6)**, 585(1995).
2. K. J. Fukuzawa, *J. Jap. Adhesive Soc.*, **18(8)**, 14 (1982).
3. D. Satas, "Labels and Decals. Plastics Finishing and Decoration", 2nd ed., pp.372~385, Van Nostrand Reinhold, New York, 1986.
4. M. Toyama, T. Ito, and H. Moriguchi, *J. Appl. Poly. Sci.*, **14**, 2039(1970).
5. H. Mizumachi, *J. Appl. Poly. Sci.*, **30**, 2675(1985).
6. A. Zosel, *Adhesion*, **3**, 14(1986).
7. D. W. Aubrey and S. J. Ginosatis, *Adhesion*, **12**, 189(1981).
8. F. Shoraka, "Adhesion and Heat of Peeling of Pressure-Sensitive Tapes", Ph. D. Thesis, State Univ. of New York, 1954.
9. J. Dow, and M. Gainsly, "Adhesion and Adhesives Fundamentals and Practice", 1st ed., p.127, New York, 1954.
10. H. S. Park, *Polymer(Korea)*, **7(3)**, 191(1983).
11. S. M. Heilmann, and H. K. Smith, *J. Appl. Poly. Sci.*, **24**, 1551(1979).
12. M. W. Uffner, *Adhesive Age*, **10(12)**, 30(1967).
13. Seul, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11(3)**, 335(2000).

14. T.W.Brooks and R. M. Kell, "Analysis of Factors Important in Emulsion Acrylic Pressure Sensitive Adhesive Design, in Proc. TAPPI Polymer, Laminations and Coatings Conference", pp.469-477, 1984
15. Testing Methods of pressure sensitive adhesive tapes and sheets. KS A 1107(1992).
16. Testing Methods of pressure sensitive adhesive tapes and sheets. KS M 7016(1992).
17. H. S. Park, *Polymer(Korea)*, **17(2)**, 203(1993).