

새로운 점착제 합성법 소개

青田 柱元 · 고 세 윤 · 임 용 관 · 이 상 국

Introduce of New Polymerization Methods for Pressure Sensitive Adhesive

Hashiramoto Aota, Sei Youn Ko, Yong Kwann Lim, and Sang Kuk Lee

요 약

기존의 점착제 합성방법에서 탈피하여 용액형 점착제(Solution)의 장점과 입자형 점착제(Emulsion)의 장점을 동시에 보유한 NAD (Non-Aqueous Dispersion Polymer)를 합성하였다. NAD는 메탄올 분위기에서 6개월 이상의 분산 안정성을 유지하였다. NAD는 용액에서 입자형 고분자의 형태를 이루고 있음을 도공 공정에서 확인하였다.

또한 기존의 아크릴 점착제의 장점과 고무계점착제의 장점을 결합한 고분자량의 점착제, GP (Graft Polymer)를 합성하였다. GP는 자체가 매우 높은 분자량을 보유하여 가교제의 첨가 없이도 우수한 물성을 나타내었다. GP는 일반적으로 고 분자량의 고분자에서 나타나는 Weissenberg effect 현상을 나타내었다. 이들의 점착제로 응용시 각각의 물성을 비교하여 나타내었다.

1. 서 론

1.1. 점착제의 정의

점착제의 기원은 다양하게 제시되나, 일반적으로 천연고무(Natural Rubber)를 가공하여 반창고 등의 의료용에 응용한 1850년대라고 보는 것이 지배적이다. 이후 1920년대 전기나 포장테이프에 응용되면서 그 연구 개발이 가속화되었고 1940년대 군수산업에 광범위하게 적용하면서 비약적인 발전을 거듭하였고, 산업의 가속화와 다양한 소재 개발 및 적용분야의 확대로 점착제는 물성의 향상 및 다양한 기능성을 요구받고 있다.

점착제 (PSA : Pressure Sensitive Adhesive)란 일반 점착제와는 약간 다른 개념이다. 한국 공업규격에 보면 점착이란 점착의 일종으로

영구 점착에 대한 일시적인 점착을 의미한다. 특정한 물, 용제, 열 등을 사용하지 않고 상온에서 단시간 약간의 압력을 가하여도 점착이 가능한 것을 말한다.

응집력과 탄성이 있어 강하게 점착하는 반면, 재 박리성이 우수하다.

반면 점착(Adhesion)은 서로 같거나 다른 고체의 면과 면을 붙여서 일체화된 상태를 말한다.

1.2. 점착제의 구성

점착제는 합성법에 따라 일반적으로 용액형 유화형 무용제형으로 대별된다. 또한 그 소재에 따라 고무계, 아크릴계, 실리콘계, 그리고 hot-melt type이 있다. 여기에서는 범용 점착제로 가장 널리 사용되어지는 것 중에 용액형 아크릴

• 2002년 6월 3일 접수(received)
• (주)거명 기술연구소(Geomyung Co. Ltd. R & D Center)
† 주저자(Corresponding author): E-mail: ksykbh@hanmail.net

접착제를 중심으로 그 구성을 설명하려 한다.

일반적으로 아크릴 접착제는 여러 가지 구성요소 중에 크게

첫째, 단량체(Monomer)

둘째, 가교제(Crosslinking Agent)

셋째, 첨가제로 대별된다.

첫째로 단량체는 적용되는 기재 및 물성에 따라 다양한 기능성을 보유한 접착제를 설계하고 그 합성 방법도 광범위하게 제시된다.

접착제 합성시에 가장 중요한 요소는 고분자의 유리전이 온도(T_g)와 고분자의 분자량 및 분자량 분포이다. 또한 응용되는 용도에 따라, 다양한 기능성 보유 단량체를 공중합시킬 수 있고, 경우에 따라 변성 단량체 및 고분자 중합시에 합성기술을 응용시켜 독특한 고분자를 합성할 수 있다.

일반적으로 사용되는 아크릴 접착제의 단량체 및 기능성 단량체 그리고 뒤에 사용되는 약어를 표 1에 나타내었다.

둘째로 가교제 이다. 가교제 사용시 중요한 요소를 몇 가지 나열하면, 적용하고자하는 물성에 적합한 가교제의 양과, 도공 공정시 요구되는 가사시간(Pot life)을 고려하여 숙성시간 및 경시변화에 주의하여 선정하여야 한다.

현대의 연구추세는 용제형에서 접착제로 사용시 반드시 가교제를 사용하는 것을 기본 개념으로 받아들이던 것을 가교제가 전혀 첨가되지 않으면서도 우수한 물성을 발휘하는 접착제의 개발이 추진되고 있다.

또한 기존의 가교 개념을 벗어나, 입자형 고분자(Emulsion)에서 적용하던 내부, 외부가교의 개념을 용액형에서도 적용시키고 있다.

Table 1. 단량체 및 유리전이온도

단량체명	약어	T _g °C
Acrylic acid	AA	106
Methacrylic acid	MAA	228
Itaconic acid	IA	165
Maleic acid	MAD	130
Glycidylmethacrylate	GMA	46
2-Hydroxyethylacrylate	2-HEA	-15
2-Hydroxy propylacrylate	2-HPA	-7
2-Hydroxyethylmethacrylate	2-HEMA	55
2-Hydroxy propylmethacrylate	2-HPMA	76
Acrylamide		153
N-methylolacrylamide		55
Styrene	SM	100
Methylmethacrylate	MMA	105
Ethylmethacrylate	EMA	65
n-Butylmethacrylate		20
iso-Butylmethacrylate	IBMA	48
t-Butylmethacrylate		107
Vinylchloride		81
Vinylacetate	VAM	28
Acrylonitrile	AN	105
Laurylmethacrylate	LMA	-65
Methylacrylate	MA	9
Ethylacrylate	EA	-22
n-Butylacrylate	BA	-54
2-Ethylhexylacrylate	2EHA	-70

아크릴 접착제의 관능기별 적용 가교제를 아래의 표 2에 나타내었다.

셋째로 첨가제를 들 수 있다. 가교제의 선정과 함께 접착제의 물성을 제어하는 데 첨가제의 혼합

Table 2. 관능기와 가교제

관능기	단량체	가교제
Carboxylic acid	Acrylic acid	Epoxy
	Methacrylic acid	Isocyanate
	Itaconic acid	Melamine
	Maleic acid	Chelate
Amide	Acrylamide	Epoxy
		Melamine
		Urea
N-methylolacrylamide	N-methylolacrylamide	Self cure
		Isocyanate
		Epoxy
Hydroxy	2-Hydroxyethylmethacrylate	Isocyanate
	Hydroxypropylacrylate	
Epoxy	Glycidylmethacrylate	Acid amine

Table 3. 점착 부여제의 분류

	분 류	종 류
천연수지계	로 진	Gum계, Tall oil 계, Wood 계
	로 진 유 도 체	수소화, 불균화, 중합, 에스테르화, 금속염화
	Terpene 수 지 계	Terpene 계, 테르펜페놀계
합성수지계	기	dammer, copal, 쉘락
	석 유 수 지 계	지방족계, 방향족계, 공중합계
	페 놀 수 지 계	알킬페놀수지, 변성페놀수지
	키 실 렌 계	키실렌 수지, 변성키실렌수지

은 가장 큰 변수 중의 하나이다. 이때 첨가제는 물성을 제어하고, 점착제의 용도에 따라 복합재료를 비롯한 다양한 첨가제가 적용될수 있으나, 점착가공물(Tape)의 특성상 특수 분야를 제외하고는 일반적으로 합성 수지 및 로진(Rosin), 그리고 로진 유도체가 점착 부여제로 사용된다. 이때 사용되는 점착부여제의 종류를 간단한 표 3에 나타내었다.

2. 연구배경

2.1. 연구 배경

기존의 점착제 합성은 유기용제와 상용화된 아크릴 단량체를 사용하여 합성하는 것이 보편적인 상황이었으나, 이것은 이미 일정한 한계에 접하고 있다. 최근 선진국에서 새롭게 진행되는 연구 동향을 살펴보면 합성기술의 변이로 독특한 물성을 발휘하는 점착제를 합성하고 있다. 또한 변성 아크릴 단량체를 응용하여 다양한 기능성 점착제를 합성하고 있다.

여기서 기술하고자하는 비 수계 분산 고분자

(NAD : Non Aqueous Dispersion Polymer)는 일반적으로 도료용 수지의 합성시, 독특한 기능성 부여를 위하여 합성한 기술자료가 소량 보고되어지고 있다. 하지만 점착제로의 적용목적으로 합성한 자료는 아직까지 보고되어진 것이 거의 없다.

이것은 점착제로 사용되어지는 단량체의 유리전이온도가 매우 낮으면서도 점착제로 사용 가능한 고 분자량의 고분자를 합성하기가 용이하지 않음을 예견하는 것이다.

또한 산업 현장에서는 고무계의 장점을 보유하고 동시에 아크릴계 점착제의 장점을 보유한 점착제(GP : Graft Polymer)에 대한 수요가 매우 빠르게 요구되었다.

기존의 아크릴 가교 점착제는 고무계 점착제와의 비교 시 일정 부분에서 물성의 한계를 드러낸다. 이를 극복하기 위하여 점착 부여제나 아크릴 점착제를 가소화 시킬 수 있는 각종 첨가제를 첨가하여 물성을 제어하였으나 일정한 수준에서 머무르고 있다.

이에 고무계 점착제의 장점과 아크릴 점착제의 장점을 동시에 보유한 고 분자량의 아크릴 고분자를 합성 하고자 한다.

Table 4. NAD와 기존 점착제의 합성법 비교

구분	합성법	용액형	비 수계(NAD)	유화형
개시제		water insoluble (AIBN, BPO, LPO)	water insoluble (AIBN, BPO, LPO)	water soluble (APS, SMBS)
분산상태		solvent soluble	solvent dispersion	water dispersion
온도조절		용이하다	용이하다	난해하다(민감하다)
분자(입자)조절		용이하다.	난해하다	약간 어렵다.
용제		유기 용제	유기 용제	물
건조성		속건성	속건성	느리다
가교		분자간	분자 및 입자간	입자간

2.2. 연구 목적

2.2.1. NAD

기존의 용액중합의 장점, 즉 기능성 단량체의 공중합으로 물성 개질이 용이하고, 용액형 점착제의 장점인 도공 안정성과 고효율의 생산성, 그리고 합성 조건의 간단한 변화로 다양한 현장 적용성을 갖는 아크릴 고분자를 합성하고자 한다. 또한 입자형 고분자의 장점을 동시에 보유하는 아크릴 점착제를 합성하는 데 그 목적이 있다.

2.2.2. GP (Graft Polymer)

기존의 상용화된 점착제의 분자량으로 발휘하는 물성의 한계를 극복하고 아크릴계 점착제의 장점과 고무계 점착제의 장점을 동시에 보유한 아크릴 고분자의 합성에 그 목적이 있다.

기존의 점착제와 GP의 성상을 표 5에 나타내었다.

Table 5. 기존 점착제(PSA)와 GP의 성상 비교표

점착제 구분	기존 점착제	GP	비고
점도 (cps)	3000±1000	100000±50000	NV : 40% 기준
분취발분 (%)	40±5	25 ± 5	3000 cps 기준
젖음성	우수	매우 우수	
점착력	극성 : 우수 비극성 : 보통	극성 : 우수 비극성 : 매우 우수	
내열성	우수	매우 우수	
가공성	우수	약간 까다로움	

Table 6. NAD 조성

단 계	시 약	비고
보호콜로이드	Acrylic : MA,EA,BA Acid : AA,MAA,IA 기타 : 2-HEMA, HPA, VAM	
입자성 고분자	BA, 2-EHA, IOA	

며, 이때 선택한 연쇄 이동제는 점착제의 오염원 이므로 합성시에 주의를 요한다.

보호 콜로이드의 합성재료는 표 6 나타내었고 합성 과정을 그림 1에 나타내었다.

2단계로 보호 콜로이드의 합성이 끝난 후 점착 성 고분자를 합성한다.

이때 반응기의 각반 속도 및 반응속도의 조절 에 유의한다.

NAD 합성의 전체 과정을 그림 2에 나타내었다.

3. 실험

3.1. NAD 합성

3.1.1. 조 성

본 실험에 사용된 실험 시약 및 용제는 일반적인 유기용제를 사용하였고 단량체는 표 6에 나타 내었다.

3.1.2. NAD 합성

본 실험에서는 다양한 유기 용제 중에 공업적으 로 공급이 용이하고 저렴한 메탄올을 사용하였다.

메탄올 분위기에서 일체의 분산 안정제를 첨가 하지 않고 6개월간, 분산 안정성을 갖는 아크릴 고분자를 합성하는데 과정은 다음과 같다.

1단계로 보호콜로이드 합성 단계이다.

보호 콜로이드는 중합 용제와 상용성을 갖는 단량체 위주로 합성 한다. 이때 보호 콜로이드의 분자량과 용제와의 상용성이 고분자 안정성의 가 장 큰 요소이다.

이때 분자량 조절을 위하여 반응온도 및 반응 량의 제어와 연쇄이동제의 선택이 매우 중요하

3.2. Graft Polymer

3.2.1. 시 약

Table 7. GP 조성

고분자	시약	비고
점착성 단량체	VAM, BA, 2-EHA, IOA	
관능기 보유 단량체	Acid : AA,MAA,IA 기타 : AAMD, 2-HEMA, N-MAN	

3.2.2. GP 합성

GP의 합성은 기존의 합성 방법과는 전혀 다른 방법으로 점착제를 합성한다.

먼저 전체 반응량의 일정부분을 초기 반응시킨다.

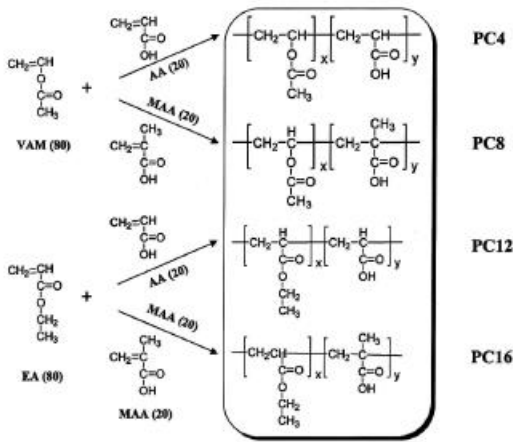


Figure 1. 보호블로이드 합성 모식도.

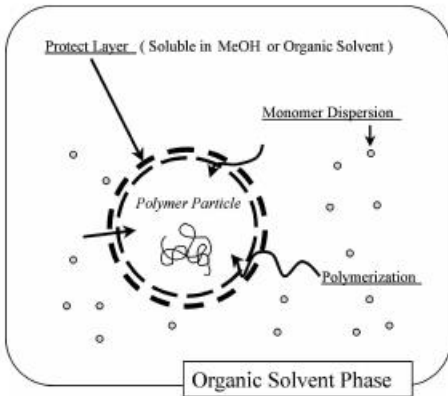


Figure 2. NAD 구조.

이때 고 분자량을 얻기 위한 개시제의 조절이 매우 중요하다. 또한 반응 온도의 조절 및 단량체의 반응 속도를 감안한 반응 농도에 주의한다.

초기 반응 후에 일정시간 경과 뒤 반응 상태에 따라 나머지 반응물을 투입 시킨다.

이때 반응물의 투입 시간 및 투입량이 분자량 분포 및 점도조절에 큰 변수로 작용한다. 분자량 조절을 위한 연쇄 이동제의 선택을 신중히 고려한다.

후기반응물 투입 후 일정시간 경과 반응 상태에 따라 회석 과정을 진행한다.

점착제의 적용 용도와 도공공정을 감안하여 분자량을 조절한다. 분자량조절은 다양한 접근이 가능하나 공업적으로 안정적인 생산과 일정한 물성을 유지하기 위한 면이 충분히 고려되어야 한다.

GP는 적용 용도에 따라 용액형 아크릴 점착제 이면서도 가교제를 사용치 않을 경우가 있다. 이

때는 기존의 범용 점착제의 분자량과 비교하여 매우 높은 고 분자량으로 설계되어야 한다.

이때는 다양한 기능성 단량체와 변성 아크릴 단량체가 요구되며 단일 관능기 이외의 단량체도 검토되어야 한다.

Table 8. GP와 기존 점착제 및 고무계 점착제의 물성 비교

항목	아크릴계	GP	고무계	비고
젖음성	×	△	○	
극성 점착력	○	△	×	
비극성 점착력	×	△	○	
내열성	△	○	×	
제품안정성	△	○	×	
가격	×	△	○	

○: 우수함, △: 보통, ×: 부족

Table 9. GP와 기존 점착제의 점도비교

불 휘발분 (%)	점도(cps)		비고
	기존PSA (GM840)	GP (GM-600)	
40	3000±500	100000±20000	
35	1000±200	40000±10000	
30	600±200	10000±5000	
25	300±100	3000±1000	

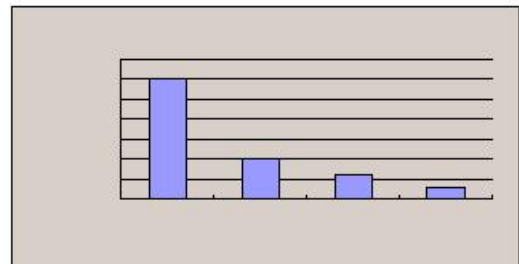


Figure 3. 불 휘발분에 따른 점도변화 (PSA).

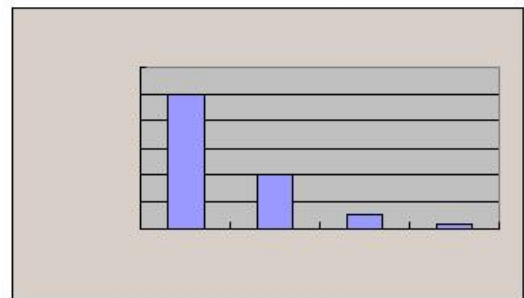


Figure 4. 불 휘발분에 따른 점도변화 (GP).

3.3. 실험 기기

Table 10. 실험 및 분석 기기

No	실험 항목	기 기	비고
1	불휘발분	성신화학 제조 Convection oven	
2	점도	USA. BROOK FILD 사의 RV Type	
3	시편 제작	JAPAN. YOSHIMITSU 사의 Roll Coater No 203	
4	접착력	ENGLAND. MECMESIN 사의 U.Test-EUR	
5	Ball Tack	JAPAN. YOSHIMITSU 사의 Ball Tack Test	
6	응집력	성신화학 제조 Convection oven	
7	분광분석 IR	USA. FT-IR NICOLETO 400D	
8	T _g	USA. TA Instrument DSC 2010	
9	구조	Varian 300 MHz	

3.4. 실험 방법

* 시편 제작

기재를 폴리에스터(PET) 필름 25 μm 에 합성한 고분자 용액을 건조 기준 60 μm 으로 도포하고 110°C에서 2분간 건조시킨 후 상온에서 3일간 유지한 것을 시편으로 인정

* Ball Tack 시험

경사가 30°에서 100 mm를 종주 후, 접착면 위를 100 mm 종주 후 멈추는 J. Dow 법을 채택하고 Ball의 숫자는 Inch(25.4 mm)/32로

- No 1 : 0.79 mm
- No 2 : 1.58 mm
- ⋮
- No 32 : 25.4 mm

* 접착력 시험

극성 표면을 대변하는 Stainless와 비극성 표면을 대변하는 PE 판에 폭 Inch(25.4 mm)×길이

(100 mm)를 2 kg의 Roller로 압착시킨 뒤 1 hr, 24 hr 후 박리 각도 180°로 300 mm/min의 속도로 박리 시 반발력 Test

* 내열성 시험

Stainless에 Inch(25.4 mm)×Inch(25.4 mm)로 접착 후 80°C Chamber에서 1000 g의 하중을 가해 그 변이를 측정

* 점 도

25°C 항온조에 30분간 방치 후 점도 측정

* 불 휘발분

은박 접시에 일정량의 시료를 채취한 후 110°C Oven에서 3hr 건조시킨 뒤 초기 무게와의 차이로 측정

4. 실험 결과 및 고찰

4.1. NAD

NAD는 보호 콜로이드의 조절로, 베타탄을 분위기에서 분산 안정성을 갖는 고분자를 합성하였다.

이때 보호 콜로이드와 점착성 고분자의 분자량 조절이 NAD의 안정성에 매우 중요하다.

NAD는 도공 공정에서 독특한 거동을 발휘한다. 기존의 점착제와 유화형 그리고 NAD의 점도비에 따른 점도변화를 그림 5에 나타내었다.

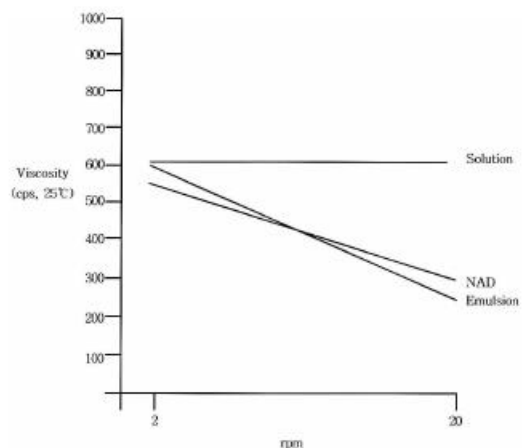


Figure 5. 회전속도변화에 따른 점도변화.

4.2. Graft Polymer

기존에 사용되어지는 일반적인 점착제의 분자량은 대략 30만 내외이다.

최근에 적용범위가 증가하는 새로운 점착제는 60만 내외의 분자량이었다.

GP는 90만 이상의 분자량을 나타내었다. GP와 기존 점착제와의 물성을 비교하여 표 11에 나타내었다.

Table 11. GP의 물성

항 목	GP (GM-600)	기존 점착제 (GM-840)	비고	
Thickness (μm)	60	60		
Ball tack	15	12		
점착력 (g)	SUS	1 hr	2200	2600
		24 hr	2200	2950
	PE	1 hr	900	600
		24 hr	1050	820
응 집 력	60 min 이상없음	48 min →down		

※ GP는 가교제 및 용제배합시 Weissenberg 효과가 나타날 수 있다.

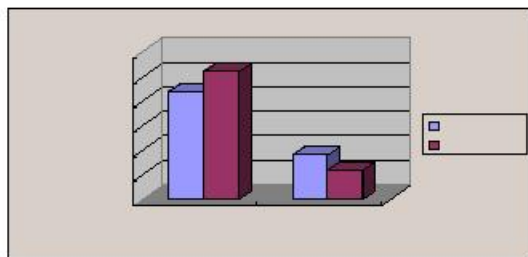


Figure 6. PSA와 GP의 점착력 비교.

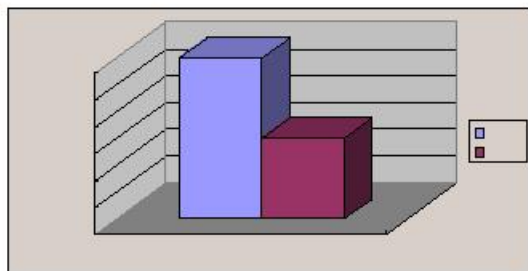


Figure 7. PSA와 GP의 Ball tack 비교.

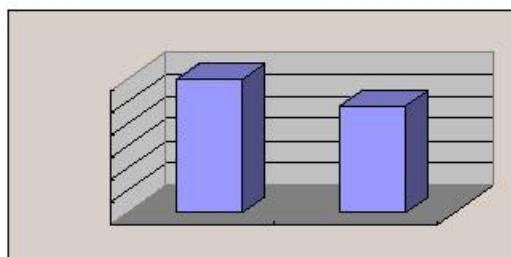


Figure 8. PSA와 GP의 응집력 비교.

5. 결 론

1. NAD는 보호 콜로이드와 점착성 고분자의 Tg 조절로 다양한 물성과 분산 안정성을 유지할 수 있다.
2. NAD는 보호 콜로이드에 기능성을 부여함으로써 산업 현장에서 광범위 하게 적용 가능하다.
3. NAD는 물성 향상을 위하여 내부 및 외부에 가교개념을 도입할 수 있다.
4. GP는 고무계 점착제의 장점인 젖음성 측면에서 기존 아크릴 점착제와 비교시, 매우 우수하게 나타난다.
5. GP 합성법을 응용하여 고농도의 점착제를 합성할 수 있다.

참 고 문 헌

1. Mark Alger, Polymer science dictionary, 2nd Ed. p. 614.
2. Donatas Satas, Handbook of pressure sensitive adhesive technology, 2nd Ed. Chap. 8, 15, 20, 34.
3. Ralph J. Fessenden, Organic chemistry, 4th Ed. Chap. 4.
4. 이백희, 점착기술과 응용, p. 133.
5. George Odian, Principles of Polymerization, 3rd Ed. Chap. 4.
6. Henry R. Dunning, Pressure sensitive adhesives, 2nd Ed.
7. 배장순, 아크릴계 점착제의 합성과 그의 점착 특성에 관한 연구.
8. 高分子 刊行會(日本), 月刊 接着, Vol. 45, 9,

- 20019.
9. 高分子 刊行會(日本), 月刊 高分子 加工, Vol. 50, 5(2001).
 10. 권순용, 유화형 아크릴 점착제의 합성과 물성에 관한 연구.
 11. 김선근, 한국과학재단 연구 보고서 : 에어리젤 반응기를 이용한 복합 고분자 입자의 제조
 12. 이명훈, 한국과학재단 연구 보고서 : 수용성 고분자를 이용한 첨단 금속 코팅제의 개발.
 13. 엄달호, 대한민국 특허청 특허 공보 출원번호 특1994-016820, 비오염성 수성도료 고분자 에멀전 수지 조성물.
 14. 김현중, 점착제의 물성 제어 기술(LG-Academy, 2000. 12).