

반응성 폴리우레탄 레진을 이용한 Pressure Sensitive Adhesive 제조 및 계면 가교 반응이 점착 물성에 미치는 영향

신진섭 · 김지현 · 정인우 · 김종현[†]

연세대학교 화학공학과
(2004년 7월 30일 접수, 2004년 9월 24일 채택)

Preparation of Pressure Sensitive Adhesive Using Reactive Polyurethane Resin and the Effect of Interfacial Crosslinking on the Adhesion Property

Jin Sup Shin, Ji Heon Kim, In Woo Cheong, and Jung Hyun Kim[†]

Nanosphere Process and Technology Laboratory, Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea
(Received July 30, 2004; accepted September 24, 2004)

카르복실화된 비반응성 및 반응성 폴리우레탄 레진을 이용, 아크릴 단량체의 반회분식 유화중합법을 통해 점착제를 제조하였다. 폴리우레탄 레진의 종류, 함량 그리고 가교제의 투입 방법이 제조된 점착제의 점착 성능에 대해 연구하였다. 본 실험에서 반응성 폴리우레탄 레진에 의해 제조된 점착제가 비반응성 폴리우레탄 레진에 의해 제조된 것에 비해 우수한 점착 성능을 나타내었다. 특히, acetoacetoxy ethyl methacrylate와 1,6 hexane diamine을 가교제로 도입하여 제조된 점착제는 혹독한 가습조건에 계면가교반응으로 인해 월등한 peel strength를 보여 주었다.

Pressure sensitive adhesive (PSA) was prepared by semi-batch emulsion polymerization of acryl monomers in the presence of reactive and non-reactive carboxylated polyurethane resin (PUR). Effects of the PUR type, its content, and crosslinker feeding method on the adhesive properties of the PSA was investigated. In this experiment, the PSA prepared with the reactive PUR showed better adhesive property than the PSA with the non-reactive PUR. Especially, peel strength of the PSA, where acetoacetoxy ethyl methacrylate and 1,6-hexane diamine as crosslinkers were introduced, was dramatically enhanced in severe humidity condition due to the interfacial crosslinking.

Keywords: water-borne, urethane-acryl hybrid, emulsion, pressure sensitive adhesive, polyurethane, interfacial crosslinking

1. 서 론

Pressure sensitive adhesive (PSA)는 낮은 tack을 지닌 pressure sensitive tape으로부터 높은 tack을 지닌 implant 점착제에 이르기까지, 그 목적에 따라 다양한 용도로 사용되어 왔다[1,2]. 그러나 이러한 PSA는 다량의 휘발성 유기 용제를 함유하여 심각한 환경문제 외에도 유독하기 때문에 최근에 아크릴계 PSA의 중합방법으로서 용제형에서 에멀전형으로, 에멀전형에서 무용제형으로 제조 방법이 변화하고 있는 실정이다[3]. 특히 수계 및 수용성 PSA는 poly(vinyl chloride), 폴리우레탄 및 아크릴계 에멀전[4] 등을 중심으로 수요가 꾸준히 확대되어 나갈 것으로 예상하고 있다[5].

수계 PSA의 장점으로는 자외선 안정성, 뛰어난 내구성, 균일성, 내산화성 등을 들 수 있으나, 용제형 제품에 비해 비교적 낮은 점착 물성을 갖으며, 필름 형성 시 많은 에너지를 소비하여 건조시켜야 한다는 단점들이 있다[4,6]. 이러한 단점들을 극복하기 위해 단량체 조성, 분자량, 가교도, 첨가제 등을 변화시켜 점착 물성을 향상시키거나 고

형분의 양을 증가시켜 건조시킬 때 필요한 에너지 소비량을 줄이려는 노력이 시도되었다[4]. 또한 유화제의 내수성 및 기계적 물성 저하 문제를 해결하기 위해서 polymeric emulsifier를 이용한 중합 방법[7]에 관한 연구가 진행되어 왔으며, 본 연구실의 앞선 연구에서는 alkali soluble resin (ASR)인 수용성 폴리우레탄 레진(polyurethane resin, PUR)을 고분자계 유화제로 사용하여 기존 유화제를 대체하면서 동시에 도입된 ASR의 장점을 동시에 지닌 아크릴 에멀전을 합성하였다[8-10]. 내수성을 강화하기 위한 또 다른 방법으로 디아민(diamine)과 함께 acetoacetoxy ethyl methacrylate (AAEMA)를 계면가교제로 사용하는 방법이 연구되어 왔다[11]. AAEMA를 계면가교제로 사용하여 개질된 라텍스에서는 epoxy, aziridine의 경화 시스템과 비교할 때 친환경성, 저 독성 등의 장점을 기대할 수 있다.

본 연구에서는 기존의 유화제가 가지는 내수성 저하 및 기계적 물성 저하 문제를 해결하기 위해서 고분자형 유화제로서 사용할 수 있는 분자량(ca. 4000~15000 g/mol)의 폴리우레탄을 이용하여 높은 고형분 함량을 가지며 기존의 용제형 PSA보다 우수한 물성을 가진 환경친화적인 PSA를 합성하고자 하였다. 또한 유화중합을 통해 제조된

[†] 주 저자(e-mail: jayhkim@yonsei.ac.kr)

Table 1. Characterization of Polyurethane Resins: Molecular Weight, Polydispersity Index, Acid Number, and Critical Micelle Concentration

Properties	PUR	
	PUR-750	PUR-750R
\overline{M}_n^a (g/mole)	5,600	5,700
\overline{M}_w^b (g/mole)	11,500	7,000
PDI ^{c)}	2.1	1.2
Acid Number (mg KOH/g PU)	47.4	48.7
CMC (mmole)	0.36	0.28

^{a)} \overline{M}_n : number average molecular weight

^{b)} \overline{M}_w : weight average molecular weight

^{c)} PDI : polydispersity index ($\overline{M}_w / \overline{M}_n$)

필름에서 일반적인 유화제를 사용하였을 때 발생할 수 있는 내수성 및 점착력의 저하 문제를 레진 혼성 에멀전(resin-fortified emulsion, RFE)법[8-10]을 도입한 유화조합으로 향상시킬 수 있었으며, AAEMA를 이용한 계면 개질을 통하여 향상된 내수성을 갖는 PSA를 얻을 수 있었다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

수용성 PUR로서 반응성 그룹이 없는 PUR-750 [수평균분자량 (\overline{M}_n) = 6000 (g/mol), 중량평균분자량(\overline{M}_w) = 12000 (g/mol), 산가 (acid value, AV) = 34.3 mgNaOH/gPUR]와 반응성 그룹인 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA)를 말단기로 가진 PUR-750R [\overline{M}_n = 4900 (g/mol), \overline{M}_w = 5900 (g/mol), AV = 23.1 mgNaOH/gPUR]을 제조하여 사용하였다[12]. 기본적인 PUR 물성은 Table 1에 기재하였다. 또한 소량의 유화제로 Polystep B-1을 사용하였고, 단량체는 2-ethylhexyl acrylate (2-EHA)와 butyl acrylate (BA), acrylic acid (AA), 2-hydroxyethyl acrylate로서 Junsei사의 일급시약을 사용하였다. 상온 경화를 위한 단량체로는 AAEMA를 Lonza사의 일급시약을 사용하였다. 또한 가교제로는 1,6-hexane diamine (HDA)을 사용하였고, 수용성 개시제로서 Junsei사의 일급시약 ammonium persulfate (APS)와 sodium bisulfite (NaHSO₃)를 정제 없이 사용하였다. 또한 PUR을 용해하기 위해 NH₄OH (25%) 수용액을 사용하였다. 초순수는 Millipore사의 Milli-Q Academic을 사용하여 이온을 제거한 후 증류하여 사용하였다.

2.2. 실험방법

에멀전 중합을 위해서 온도조절기, 환류응축기, 질소주입관, 교반기가 부착된 500 mL 이중 자켓 반응기를 사용하였다. 먼저 초순수와 NH₄OH (25%)와 PUR을 첨가한 후 60 °C에서 교반하여 PUR을 용해시킨 후, 소량의 유화제와 단량체를 별도의 비이커에 첨가한 후 12 h 동안 pre-emulsion을 제조하였다. 일부 pre-emulsion을 반응기에 넣고 온도가 80 °C에 도달하면 수용성 개시제인 APS를 초순수에 녹여 반응기에 첨가하여 중합을 시작하였다. 이때 반응물을 질소 기류 하에서 계속 교반하면서 pre-emulsion을 1.4 g/min의 유속으로 220 min간 연속적으로 반응기에 공급하였다. 기본적인 조성은 Table 2에 나타나

Table 2. Basic Recipe of Pressure Sensitive Adhesive Using Polyurethane Resin

Components	Amounts (g)
D.D.I. Water	420 ± 20
PUR-750 or PUR-750R	variable
Polystep B-1	5
2-Ethylhexyl acrylate	90
Butyl acrylate	210
Acrylic acid	5.5
2-Hydroxyethyl acrylate	1.00
AAEMA	variable
Ammonium persulfate	0.5
Sodium bisulfite	0.2
Ammonia water	variable

Table 3. Sample Notification of the Pressure Sensitive Adhesives with Polyurethane Resins Content and Feeding Method of Acetoacetoxy Ethyl Methacrylate Monomer

PSA	PUR types ^{a)}	PUR content ^{b)}	AAEMA amount	AAEMA feeding type
N1	non-reactive	1.212	-	-
N2	non-reactive	1.934	-	-
NR1	reactive	1.212	-	-
NR2	reactive	1.934	-	-
AB1NR2	reactive	1.212	1.00	One step
AB2NR2	reactive	1.212	2.49	One step
AS1NR2	reactive	1.212	1.00	Two step
AS2NR2	reactive	1.212	2.49	Two step

^{a)} PUR-750: non-reactive; PUR-750R: reactive type

^{b)} PUR content : based on total latex weight (wt%)

었고, 샘플별 조성은 Table 3에 나타내었다.

2.3. 분석

분자량과 분자량분포는 겔투과크로마토그래피(Breeze, Waters Co., U.S.A.)를 이용하여, 입도와 그 분포는 입도분석기(BI-DCP, Brookhaven Inst. Corp., U.S.A.), 그리고 점도 및 점착력은 각각 점도계(programmable DV-II+ viscometer, Brookfield Eng. Laboratories, Inc., U.S.A.)와 만능시험기(universal test machine, UTM, LR10K, Lloyd Instruments Ltd., U.K.)를 이용하여 측정하였다. 또한 제조된 비반응성 및 반응성 PUR의 critical micelle concentration (CMC) 값은 각각의 PUR 수용액을 PUR의 농도별로 제조하고 제조된 PUR 수용액의 표면장력을 표면장력기(Surface tensiometer[®] 21, Fisher Scientific, USA)로 측정하였다. 비반응성 및 반응성 PUR을 이용한 PSA의 점착 물성을 한국산업규격 KS A1107에 의거하여 수행했다. 즉 시험편은 폴리에스터 필름(PET film, SKC)을 너비와 길이가 각각 25 mm, 250 mm가 되게 절단하여 준비하고, 시료를 상단부에 적하하여 bar-coater로 floating해 25 μm의 두께를 유지하도록 하였다. 시료가 도포된 필름은 60 °C 건조 오븐에서 30 min간 건조시킨 후 UTM을 이용하여 180° peel test를 각각 3매를 1회분으로 측정하여 평균값을 취하였다. 또한 가혹한 습한 조건 하에서의 점착력을 측정하기 위해 앞서 언급한 것과 같

Table 4. Basic Properties of Pressure Sensitive Adhesive Series with Process Variables

	N1	N2	NR1	NR2	AB1NR2	AB2NR2	AS1NR2	AS2NR2
PUR Content ^{a)}	1.212	1.934	1.212	1.934	1.212	1.212	1.212	1.212
\bar{D}_n ^{b)} (nm)	171	143	135	117	127	123	129	125
PDI ^{c)}	1.04	1.01	1.19	1.38	1.17	1.10	1.15	1.19
Stability (months)	> 6	> 6	> 6	> 6	> 6	> 6	> 6	> 6
Solid content ^{d)}	54.4	54.4	54.5	54.5	55.0	55.4	55.0	54.5

^{a)} PUR content : based on total latex (wt%), ^{b)} \bar{D}_n : the number average of particle size, ^{c)} PDI : polydispersity index (\bar{D}_w/\bar{D}_n), ^{d)} Solid content : based on total latex (wt%)

은 방법으로 제조된 시료가 도포된 필름을 물에 함침시킨 후 95% 상대습도, 45 °C의 대류오븐에서 30 min 방치 후에 접착력을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 제조된 PSA의 특성

PUR은 친수성 부분과 소수성 부분을 같이 갖고 있으며 random copolymer이며, 친수성 그룹인 카르복실기의 중화 정도에 따라서 수용액 상에서 미셀(micelle)과 같은 aggregate를 형성할 수 있다. 이렇게 형성된 aggregate는 유화중합에서 중합의 장소와 입자 안정화 역할을 수행할 수 있다[13]. 이러한 PUR의 특성을 이용, semi-batch 중합법을 통해 고품분이 높은 에멀전 PSA를 제조하였다.

비반응성 및 반응성 PUR과 약간의 상용화된 유화제(Polystep B-1)를 이용하여 제조한 에멀전 PSA는 모두 6개월 이상의 저장안정성을 보유하고 있다. 제조된 PSA의 기본 물성 값은 Table 4에 나타내었다. 제조된 PSA는 PUR의 사용량에 따라 입자의 크기와 분포에 있어서 고분자형 유화제를 사용한 유화중합의 전형적인 값을 나타내고 있다. Table 1에서 보는 바와 같이 상용화된 유화제인 Polystep B-1의 양이 고정된 상태에서 PUR의 총 사용량을 변화시켜 가며 실험한 결과, Table 4에서 보듯이 사용된 PUR의 양이 늘어남에 따라 입자 크기가 감소함을 알 수 있다. 즉 적은 양의 PUR을 사용한 PSA N1, NR1의 경우에는 많은 양의 PUR을 사용한 PSA N2, NR2의 경우보다 입자의 크기가 크게 나타남을 알 수 있다. 또한 반응성 PUR을 사용하여 중합한 PSA NR1, NR2의 경우에 있어서 같은 양의 비반응성 PUR을 사용하여 중합한 PSA N1, N2보다 작은 입자의 크기를 갖는 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 \bar{M}_w 값이 작은 반응성 PUR의 경우가 보다 작은 aggregation size를 가지고 또한 반응성 PUR이 친수성기인 하이드록시를 갖는 HEMA를 가지고 있기 때문에 비반응성 PUR에 비해서 상대적으로 우수한 유화제 역할을 할 수 있다. 이러한 사실은 Table 1에 나타난 CMC 값을 통해서도 확인될 수 있다.

기본 점착력과 유지 점착력에 관한 결과를 Table 5에 나타낸 바와 같이, 반응성 PUR을 사용하여 제조된 PSA의 경우가 비 반응성 PUR을 사용하여 제조된 PSA의 경우보다 더 좋게 나타남을 알 수 있다. 또한 각각의 경우에 대하여 PUR의 사용량이 많을수록 tackiness가 증가함을 볼 수 있다. 이러한 결과는 반응성이 없는 시스템에 비해서 반응성을 갖는 시스템에서는 PUR이 주 사슬과 대부분 화학반응으로 결합되어 있으므로 인해 필름 형성 과정에서 PUR과 주 사슬간의 상 분리 현상이 발생하지 않아 일반 점착력과 가혹한 습도 조건 하에서 높은 점착력을 갖게 한 것으로 판단된다. 하지만 친수성기를 보유하고 있는 PUR의 특성으로 인해서 습한 조건에서의 점착력은 낮은 수치를

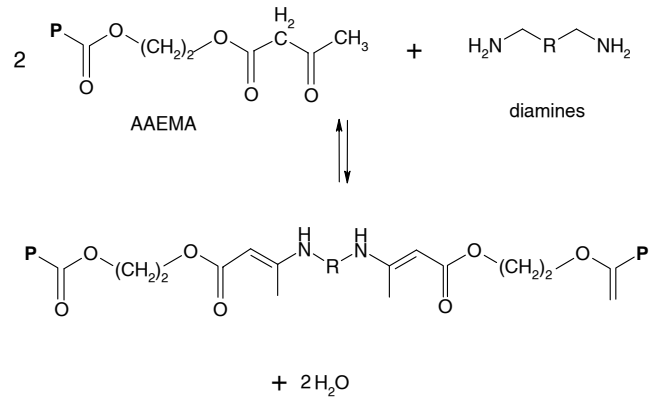


Figure 1. Crosslinking reaction between acetoacetoxy ethyl methacrylate and diamines.

나타냄을 알 수 있다.

3.2. 계면가교반응을 통한 내수성 향상 연구

반응성 PUR을 도입하여 점착 물성을 향상시켰으나 습한 조건 하에서의 점착력은 다소 낮은 값을 가짐을 앞선 결과에서 확인할 수 있었다. 이러한 단점을 극복하고자 도입한 AAEMA와 HDA간의 반응을 통한 계면가교반응 시스템이 PSA 필름의 기계적 물성을 향상시키고 동시에 물에 의한 팽윤 효과를 줄이고 사용된 계면활성제의 상 분리 현상에 의해서 발생하는 점착력 저하를 줄여서 내수성을 향상시킬 수 있었다. 본 연구의 계면가교반응 시스템에 도입된 AAEMA는 Figure 1에서 보이는 바와 같이 diamine과 반응함으로써 AAEMA 분자간 결합이 가능하게 된다.

AAEMA 단량체는 상온 경화가 가능하며 또한 제조 공정의 선택에 따라서 "1 액형" 시스템으로 설계할 수 있는 장점이 있는 단량체이다 [14]. 이러한 특성을 가지고 있는 AAEMA 단량체를 이용해서 PSA를 제조할 때 1단계 단량체 주입법과 2단계 단량체 주입법을 이용할 수 있다. 2단계 단량체 주입법은 표면개질 방법의 하나로 주 단량체를 투입 후 AAEMA 단량체와 주 단량체의 혼합물을 중합의 후반부에 투입하여 AAEMA가 입자의 바깥쪽 부분에 보다 높은 비율로 존재하도록 할 수 있다. 이러한 표면개질은 가교반응이 더욱 많이 일어나도록 유도하므로 최종 라텍스 필름의 기계적 물성을 향상시킬 수 있다(Figure 2)[15].

Figure 3에서 AAEMA를 사용하지 않는 방법과 1단계 주입법(PSA AB series)과 2단계 주입법(PSA AS series)을 이용하여 제조되어진 PSA의 일반 점착력 및 유지 점착력 향상 정도를 비교하였다.

Figure 3에서 보는 바와 같이 AAEMA로 표면개질된 PSA (ABNR,

Table 5. Adhesion Properties of Pressure Sensitive Adhesive Series with Process Variables

	N1	N2	NR1	NR2	AB1NR2	AB2NR2	AS1NR2	AS2NR2
Peel strength (N/m)	210	178	276	443	463	466	489	491
Peel strength ^{a)} (N/m)	4	6	10	56	7	10	11	15
Peel strength after crosslinking (N/m)					370	379	395	383
Peel strength after crosslinking ^{a)} (N/m)					22	25	29	45

^{a)} Adhesion property under humid condition.

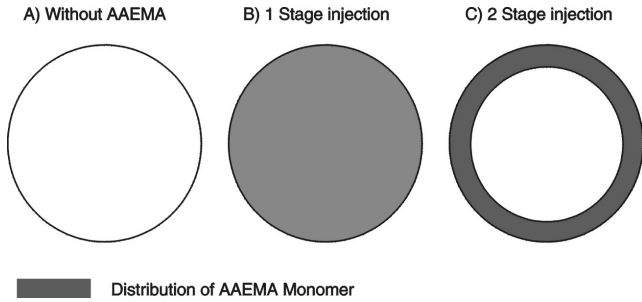


Figure 2. Schematic presentation of particle morphology with feeding method of ethyl methacrylate monomer.

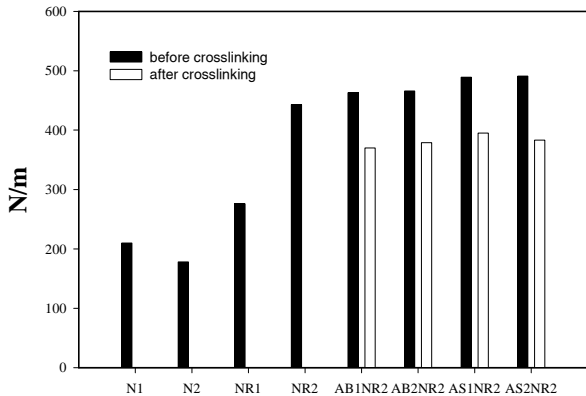


Figure 3. Adhesive properties of pressure sensitive adhesives series with polyurethane resin (PUR) type, PUR content, acetoacetoxy ethyl methacrylate (AAEMA) feeding method, and AAEMA contents at normal condition.

ASNR series)를 그렇지 않은 PSA (NR series)와 비교하였을 때, 점착력에서는 큰 차이점을 보이지 않았다. 그러나 Zosel[16]과 Czech[17]의 실험 결과와 마찬가지로 표면개질이 된 PSA의 경우 가교 후의 점착력은 가교 전의 점착력에 비해서 낮은 값을 나타내었다.

Figure 4에서는 습한 조건에서의 유지 점착력을 비교한 것으로서, 앞서 언급한 바와 같이 표면개질이 되지 않은 PSA N, NR 등의 경우에는 일반 조건에 비해서 또한 절대값에 있어서도 매우 낮은 점착력을 보이고 있으며, 가교제인 AAEMA를 도입하였지만 HDA를 투입하지 않아 가교반응을 시키지 않은 PSA ABNR, ASNR 계열 역시 N, NR 계열과 별 차이 없이 낮은 점착력을 나타냈다. 하지만 HDA로 가교반응을 거친 PSA ABNR, ASNR series 모두 가교반응 전의 점착력과 비교하여 두 배 이상의 점착력의 향상을 나타냈다. 특히 내수성 향상이 ASNR series가 같은 양의 AAEMA를 투입한 ABNR에 비해서 더 높게 나타난 이유는 표면에 AAEMA의 양이 더욱 많아 가교반응이 더욱 효율적으로 일어나서 내수성이 향상된 것으로 설명된다.

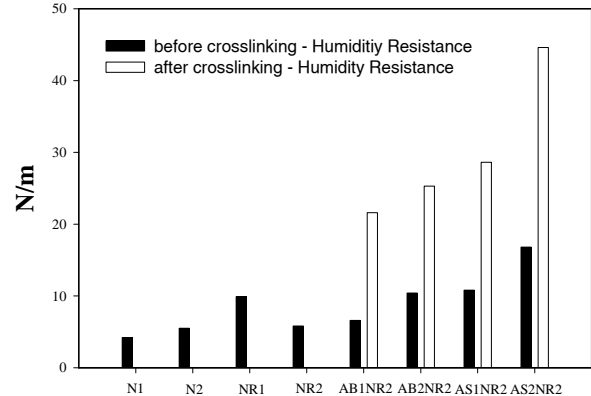


Figure 4. Adhesive properties of pressure sensitive adhesives series with polyurethane resin (PUR) type, PUR content, acetoacetoxy ethyl methacrylate (AAEMA) feeding method, and AAEMA contents at severe humidity condition.

4. 결 론

카르복실기를 가진 반응성 및 비반응성 PUR을 이용한 에멀전 중합 계로부터 입자 크기가 작고, 안정한 PSA 라텍스를 얻을 수 있었다. 반응성 PUR을 유화제로 사용하여 제조한 PSA의 점착력은 비 반응성 PUR을 사용한 경우보다 우수한 점착성능을 나타냄을 실험적으로 관찰할 수 있었는데 이는 반응성 PUR은 에멀전 중합 시, 주 고분자 사슬과 화학적 결합을 형성하여 일반 유화제의 단점인 상 분리 현상에 의한 점착성 저하 및 내수성 저하 등의 문제가 줄어들었다는 것을 설명한다. 하지만 도입된 상용 유화제 Polystep B-1과 수용성 PUR로 야기되는 내수성 문제의 해결을 위해 AAEMA를 도입한 결과로 AAEMA를 사용하지 않은 경우와 비교하여, 혹독한 조건에서 높은 점착 성능을 나타냄을 확인할 수 있었다. 표면에 위치하는 AAEMA를 증대시키기 위해 사용된 AAEMA 2단계 주입법을 사용한 결과 1단계 주입법에 의해 제조된 PSA에 비해 훨씬 높은 내수 점착력의 향상을 도모할 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 과학기술부 한국과학기술평가원에서 주관하는 국가지정 연구실사업(NRL, M1-9911-00-0044)의 일환으로 이루어졌으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. I. Webster, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **17**, 69 (1997).
2. M. Yamamoto, F. Nakano, T. Doi, and Y. Moroishi, *Int. J. Adhes.*

- Adhes.*, **22**, 37 (2002).
3. Y. O. Seo and S. D. Seol, *Appl. Chem.*, **2**, 941 (1998).
 4. D. Satas, *Handbook of Pressure-Sensitive Technology*, 2nd ed. Van Nostrand Reinhold, New York (1982).
 5. H. C. Kim, S. K. Park, M. C. Lee, and J. C. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 793 (2001).
 6. J. I. Amalvy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 339 (1996).
 7. H. Y. Won and D. Y. Lee, *Chem. Ind. Techn.*, **14**, 561 (1996).
 8. J. S. Shin, D. Y. Lee, and J. H. Kim, *Macromol. Symp.*, **151**, 509 (2000).
 9. D. Y. Lee and J. H. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 543 (1998).
 10. I. W. Cheong, M. Nomura, and J. H. Kim, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 1710 (2001).
 11. R. J. Esser and J. E. Devona, *Prog. Org. Coat.*, **36**, 45 (1999).
 12. I. W. Cheong, Ph.D. Dissertation, Yonsei Univ., Seoul, Korea (2000).
 13. R. H. Ottewill, *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, eds. P. A. Lovell and M. S. El-Aasser, 59, Wiley, London (1997).
 14. S. Rimmer and P. I. Tattersall, *Polymer*, **40**, 6673 (1999).
 15. J. Y. Charneau, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **17**, 169 (1997).
 16. A. Zosel, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **18**, 265 (1998).
 17. Z. Czech, *Polym. Int.*, **52**, 347 (2003).