

박리형 아크릴 보호코팅제의 제조 및 특성

박지영 · 황재영 · 안성환 · 박홍수 · 함현식[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2005년 7월 12일 접수 ; 2005년 9월 21일 채택)

Preparation and Characteristics of Acrylic Removable Protective Coatings

Ji-Young Park · Jae-Young Hwang · Sung-Hwan Ahn
Hong-Soo Park · Hyun-Sik Hahm[†]

*Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received July 12, 2005 ; Accepted September 21, 2005)*

Abstract : This study was conducted to prepare acrylic removable protective coatings by emulsion polymerization. Monomers used were n-butyl acrylate, acrylonitrile, butyl methacrylate. Emulsifiers used were sodium lauryl sulfate and polyoxyethylene lauryl ether, which are an anionic emulsifier and a nonionic emulsifier respectively. Potassium persulfate was used as an initiator and polyvinyl alcohol was used as a stabilizer. Emulsion polymerization was carried out in a semi-batch reactor at 70°C and agitation speed was 200 rpm. Tensile strength, extension, peel strength, viscosity, and solid contents of the synthesized coatings were examined. The coatings prepared with BA:AN = 60:20 (in weight ratio) satisfied the standard for automobile in terms of extension and peel strength. When the concentration of BMA was in a range of 18~23 wt%, the prepared coatings satisfied the standard for automobile in terms of peel strength and water resistance.

Keywords : removable protective coatings, emulsion polymerization, peel strength, water resistance.

1. 서론

현재 국내의 고급 자동차와 수출용 자동차의 보호용 코팅제에는 백색 보호필름이 사용되고 있다. 이 백색 보호필름을 적용 시 차 한 대당 17-18 \$ 정도의 비싼 비용이 들 뿐만 아니라, 적용 후 이 필름은 공기의 흐름을 차단하기 때

문에 일정 기간이 지나면 차체의 색깔이 변하는 문제가 있다[1]. 국내의 점착제 시장은 테이프, 라벨, 스티커 등으로 국한되어 있기 때문에 자동차 보호용 코팅제로 사용되는 점착제에 대한 연구가 아직도 미비하다. 따라서 자동차 수출 시 각종 유해 요소(산성비, 염분, 스크래치 등)로부터 표면을 보호하기 위해 자동차 보호용 코팅제를 해외에서 수입하여 사용하고 있는 실정이다. 그러나 최근에는 전자, 기계, 자동차 시장의 확대에 인하여 박리형 점착제의 사용량이 점

[†] 주저자 (e-mail : hahm@mju.ac.kr)

차 증가하고 있으며, 용도도 전기·전자 절연용, 자동차용, 의료용, 라벨용, 건축·토목의 양생 및 방수용, 가정용, 표면보호용, 강판가공용 등으로 확대되고 있다.

점착제는 기존의 점착제와는 달리 특수한 기능을 갖는 고분자이다. KS A1106 및 JIS Z-0109에 설명된 점착제의 정의는 용매, 열, 촉매 등의 도움 없이 가볍게 손으로 누르는 지압과 같은 아주 약한 압력으로 피착면에 붙어아하고, 또한 떼어낼 때 피착면에 아무런 흠집을 남기지 않고 쉽게 떨어지는 점착제로 해석하고 있다[2].

구성성분에 따른 점착제의 종류는 고무계, 실리콘계, 핫멜트계 및 아크릴계 등이 있다. 고무계는 가장 오랫동안 사용되어 왔는데 점착력은 우수한 편이나 열 또는 자외선 등에 의하여 쉽게 열화 되는 단점이 있다[3,4]. 실리콘형은 내한성, 내열성, 내후성 등이 모두 우수하나 고가인 것이 단점이다[5]. 핫멜트형은 무용제형으로 환경오염에 대한 문제는 없으나 내열성이 낮다[6]. 아크릴계는 기능성 모노머를 이용하여 용도에 맞게 물성을 조절할 수 있는 장점이 있고, 내후성, 내수성이 우수하며, 중합체를 부분 가교시킴으로써 내열성을 향상시킬 수도 있다[7,8]. 아크릴계 점착제의 모체 수지는 유리전이온도(T_g)가 낮은 끈적한 성질이 있는 아크릴계 에스테르이다. 아크릴 점착제로서 적당한 단량체는 $C_4 \sim C_{17}$ 를 가지고 있는 acrylate 및 methacrylate인 것으로 알려져 있다[9]. 이러한 단량체는 실제로 모두 사용될 수 있으나, 현실적으로 2-ethylhexyl acrylate, n-butyl acrylate 및 iso-octyl acrylate 등의 단량체가 주로 사용되고 있다. 이들 단량체들을 중합한 중합체는 연질이며 끈끈한 성질이 있다. Wicks 등[10]은 기본 단량체에 여러 가지 다양한 기능성 단량체를 병용하여 사용할 수 있다고 밝혔다. 또한 2차 단량체를 사용함과 동시에 기능성기를 갖는 단량체들을 사용할 수 있는데, 이들 기능성 단량체는 젖음(wetting)성질에 영향을 줄 수 있다. 이러한 극성이 있는 단량체를 소량 사용함으로써 점착제를 피착면에 붙인 후 시간이 경과함에 따라 점착력이 더욱 향상될 수 있다[11]. 낮은 탄성율과 적당한 초기 점착력을 갖기 위해서는 중합체의 T_g 를 충분히 낮출 필요가 있으므로 T_g 가 낮은 단량체들을 이용한다.

기능성 기는 점착력을 강화시키고 다른 기능

성 기와의 반응으로 인하여 응집력을 향상시킨다[12]. 기능성 기는 피착체에 대한 초기 점착을 신속하게 강화시키고 점착제와 피착체 사이의 수소결합에 의한 2차결합을 일으켜 점착을 강하게 하는 것으로 알려져 있다[13]. 또한 점착제는 제조 형태에 따라 수용성 에멀전형[14]과 용매형[15]으로 구분할 수 있는데, 고기능성 점착제 이프는 주로 용매형으로 만들고 있다. 그러나 최근에는 그 중합방법이 용제형에서 무용제형으로 변화하고 있는데, 이러한 현상은 기존의 유기용제형 중합법이 심각한 환경문제를 야기시킬 뿐만 아니라, 인체에 유독한 VOC(volatile organic compound)를 방출하기 때문이다. 그러나 수용성 점착제는 용제형 제품에 비하여 점착물성이 상대적으로 떨어지며 필름이 형성될 때 건조속도가 비교적 느려서 에너지 소비가 많은 단점이 있다. 이러한 단점들을 극복하기 위한 노력으로 단량체 조성, 분자량, 가교도, 첨가제 등을 변화시켜 점착물성을 향상시키거나 건조속도를 빠르게 하기 위해 고형분의 함량을 높게 하는 방법이 사용된다[16,17]. 또한 수용성 에멀전형 점착제는 내수성 저하에 따른 내수백화가 큰 문제점으로 제기되고 있으며, 이를 개선하기 위해 계면활성제의 종류 선정과 함량의 감소, 반응형 계면활성제의 사용, 고분자 유화제 및 올리고머형 유화제의 사용, 에멀전의 미립자화 및 가교성 에멀전 등의 방법들이 검토되고 있다[18,19]. 또한, 에멀전에서 높은 고형분화를 위한 기술 개발 노력도 꾸준히 진행되고 있다.

따라서 본 연구에서는 환경문제를 고려하여 유기용매를 사용하지 않는 유화중합을 이용하여 인체에 무해한 자동차용 박리형 보호코팅제를 제조하였다. 또한 유화중합의 단점인 내수성을 높이기 위해 butyl methacrylate(BMA)를 도입하였다. 또한 제조한 점착제의 박리력, 인장력, 신장율, 안정성 및 내수성에 대하여 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약

단량체인 n-butylacrylate(BA), acrylonitrile(AN), butyl methacrylate(BMA)는 일본 Junsei Chemical Co.의 시약을 사용하였고, 개시제로 potassium persulfate (KPS)는 Sigma Chemical Co.의 1급 시약을 사용하였다. 유화제로는

sodium lauryl sulfate(SLS)와 polyoxyethylene lauryl ether(PLE)를 사용하였고, 안정제로 polyvinyl alcohol(PVA)는 Aldrich Chemical Co.의 1급 시약을 사용하였다.

2.2. BA와 AN 조성변화에 따른 아크릴계 점착제의 제조

환류 냉각기, 교반기, 온도센서, 질소 투입구를 장치한 1 L 부피의 반응기에 PVA 3 g을 증류수 91 g에 혼합한 용액으로 보호콜로이드를 형성시키기 위하여 주입하였고, 그리고 단량체인 BA와 AN를 계면활성제인 SLS 0.8 g 및 증류수 20 g과 혼합하여 프리에멀전을 제조하였다. 개시제인 KPS 0.8 g을 증류수 20 g과 혼합하고, 반응온도를 70℃, 교반속도를 200 rpm으로 유지시킨 후 준비된 프리에멀전은 미터링펌프를 이용하였고, 개시제는 적하갈매기를 사용하여 반응기에서 4시간 동안 적하시켰다. 개시제의 적하가 끝난 후 2시간 동안 숙성시킨 후, 점도를 높이기 위해 NH₄OH 1 mL를 주입하여 1시간 동안 교반하였다. 다시 상온까지 교반한 다음 정치하였다. 자동차에 사용하기 위하여 요구되는 인장강도, 신장율, 박리강도를 얻기 위해 BA와 AN의 조성에 대한 중량비율 55:25, 58:22, 60:20 및 63:17로 변화시켜 실험하였다.

2.3. BMA 농도변화에 따른 물성 측정

유화중합의 단점인 내수성 저하를 보완하기 위해 메틸기가 있는 BMA를 첨가하여 실험하였다. 2.2.절과 같은 장치와 실험방법으로 BA 55 g, AN 30 g에 BMA를 5, 10, 15, 20 및 30 g으로 변화시키면서 첨가하여 점착제를 제조하고, 인장력, 점착력, 신율 및 팽윤도를 측정하였다. 인장강도 및 신율을 측정하기 위하여 필름의 폭은 25 mm, 길이 150 mm로 도포하여 만든 것을 인장강도의 시편으로 하였다. 이렇게 제조된 필름의 jig 간격을 50 mm로 하여 300 mm/min의 속도로 인장하여 파단 시의 하중(N/25mm) 및 신율(%)을 측정하였다. 사용된 장비는 Universal Test Machine (Loyd, LR-5K)을 사용하였다. 점착강도를 측정하기 위하여 필름 한 끝을 떼어내어 시험기 jig에 붙이고 다른 한쪽의 jig에는 시험편을 잡게 하여 300 mm/min의 속도로 180°방향으로 인장하중을 가하여 점착강도를 구하였으며, 이때 필름은 시험편과 50 mm가 점착되도록 하였다. 내수성을 측정하기 위하

여 건조된 필름을 30±2℃ 항온수조에서 24시간 및 168시간 동안 침지 후 필름의 부풀음, 벗겨짐 등을 관찰하였고, 필름의 침지 전 중량과 침지 후 중량과의 변화율을 측정하여 다음 식(1)과 같이 팽윤도(%)를 구하였다.

$$Q = \frac{Y-X}{X} \times 100 \text{ ----- (1)}$$

여기에서 Q는 팽윤도(%), X는 침지 전의 중량을, Y는 침지 후의 중량을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. BA/AN 점착제의 제조

모체 단량체로서 BA와 AN을 공중합 시켜 합성한 점착제의 합성구조식을 Fig. 1에 도시하였고, 점착제의 물성 등은 Table 1에 나타내었다. 합성한 점착제의 FT-IR 스펙트럼을 Fig. 2에 나타냈는데, 3520 cm⁻¹에 O-H기의 신축진동, 2960 cm⁻¹에 CH₃기의 C-H간 신축진동, 1460 cm⁻¹에 CH₂기의 C-H간 신축진동, 2240 cm⁻¹에 C≡N 신축진동, 1730 cm⁻¹에 에스테르기의 C=O 신축진동 등으로 PBN의 합성을 확인할 수 있었다.

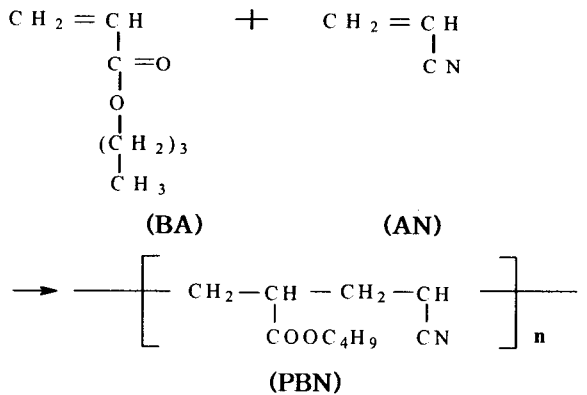


Fig. 1. Scheme of PBN synthesis.

3.2. BA와 AN의 조성에 따른 점착물성의 변화

합성한 점착제가 사용상 적합함을 판단하기 위해 BA와 AN의 조성을 변화시키면서 제조한 점착제의 박리력, 인장력과 신율을 측정하였다. BA 63g과 AN 17g을 사용한 PBN-4은 박리력

Table 1. The Amounts of Materials Used and Physical Properties of the Products

Polymers	Materials (g)						Viscosity (cP)	Solid content (%)
	BA ^a	AN ^b	KPS ^c	SLS ^d	PVA ^e	Water		
PBN-1	55	25	0.8	0.8	3	131	1275	38.7
PBN-2	58	22.0	0.8	0.8	3	131	1270	36.9
PBN-3	60	20.0	0.8	0.8	3	131	1280	37.1
PBN-4	63	17	0.8	0.8	3	131	1275	37.5

a : n-butyl acrylate, b : acrylonitrile, c : potassium persulfate, d : sodium lauryl sulfate, e : polyvinyl alcohol.

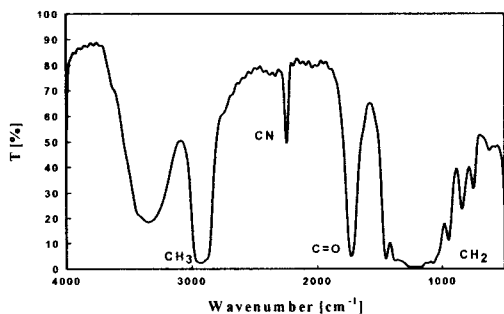


Fig. 2. FT-IR Spectrum of PBN.

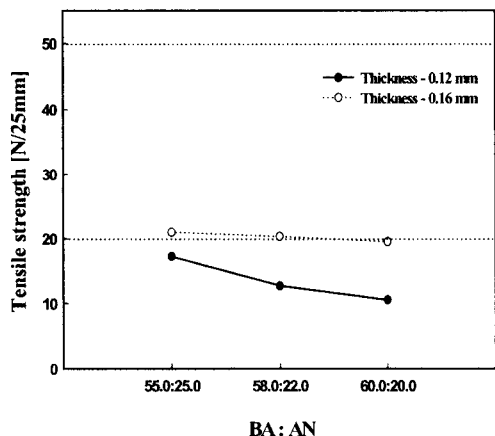


Fig. 3. Effect of BA:AN weight ratio on tensile strength.

이 강해 시편에서 박리할 때 찢어짐이 발생하여 결과를 얻을 수 없었다. PBN-4을 제외한 결과를 Fig. 3-5에 나타내었다. Fig. 3을 보면, BA와 AN의 비율이 55:25, 두께가 0.16 mm인 점

착제가 현대자동차에서 제시한 기준에 적합한 인장력을 나타냈으며, 그 때의 인장력은 21.0 N/25mm 이었다. 전체적으로 인장력이 감소하는데, 이는 AN의 함량이 적어질수록 강도가 감소하기 때문이다.

Fig. 4는 BA와 AN의 조성 변화에 따른 점착제의 신율을 나타낸 것인데, 신율은 점착제를 잡아당겼을 때 늘어난 길이의 변화율을 나타낸 것으로서 BA의 함량이 많아질수록 필름이 유연해져서 많이 늘어나는 것을 확인할 수 있었으며, 모든 조성비에서 요구조건(100~500%)을 만족시킬 수 있었다.

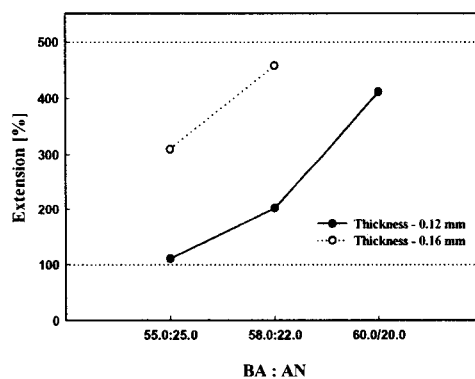


Fig. 4. Effect of BA:AN weight ratio on extension.

Fig. 5는 BA와 AN의 조성 변화에 따른 점착제의 박리력을 나타낸 것인데, 박리력은 점착제를 피착체로부터 박리하는데 필요한 힘을 뜻하며, 박리법 중 180°peel법을 채택하였다. 그림에서 보는 것과 같이 BA의 함량이 많아질수록 필름의 박리력이 증가하였다. 이는 T_g가 낮은

BA의 함량이 많아질수록 점착제의 순간 부착성이 증가하고, 이에 따른 피착면에 대한 점착성이 강해진 것으로 해석된다. 사용한 단량체와 첨가제의 양에 따른 점도 및 고형분은 Table 1에 표시하였다. 점도는 975~1280 cP로 약간 낮아서 점착제 도포 시 점착제의 가장자리에 약간의 번짐이 발생하였으며, 고형분은 이론치인 40%에 근접하였다.

이상의 결과들을 종합해 볼 때 신장율은 모든 반응물 조성에서 박리력은 BA 60 g(75 wt%), AN 20 g(25 wt%)으로 중합하였을 때 요구조건을 만족시켰고, 인장력은 0.16 mm의 두께에서만 요구조건을 만족시켰다.

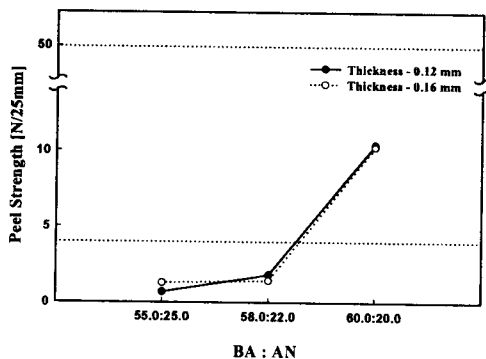


Fig. 5. Effect of BA:AN weight ratio on peel strength.

3.3. BMA 농도에 따른 점착물성 및 내수성 변화

점착제는 점착물성이 중요하지만, 내수성도 점착제가 가져야할 중요한 성질 중 하나이다. 유화중합을 사용하면 유기용매를 사용하지 않으므로 환경오염은 일으키지 않지만 유화제에 의해 내수성이 현저히 감소하는 단점을 가지고 있다. BA와 AN만으로 중합한 공중합체는 내수성이 현저히 떨어지기 때문에 내수성을 향상시키기 위하여 BMA($T_g=19^\circ\text{C}$)를 첨가하였다. BA 55 g과 AN 30g에 BMA를 5, 10, 15, 20 및 30 g으로 변화시켜 첨가 실험하여 다음의 결과를 얻을 수 있었다. Fig. 6은 인장력을 측정된 결과인데, 건조된 필름의 두께를 0.12 mm로 하여 측정된 결과 BMA의 농도가 증가할수록 인장력이 증가하는 추세를 보였으며, BMA 농도가 5 wt%까지는 급격히 증가하였으나, 그 이상에서는 완만하게 증가하였다.

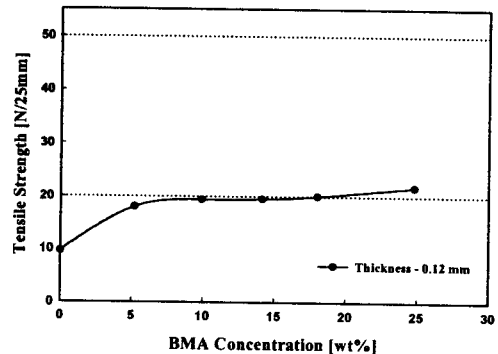


Fig. 6. Effect of BMA concentration on tensile strength.

이는 BMA의 농도가 증가할수록 필름의 응집력이 더 세지기 때문에 필름의 결합이 외부의 힘에 의해 쉽게 끊어지지 않음을 의미한다. Fig. 7은 BMA 농도 변화에 따른 신장율을 나타낸 것인데, BMA 농도가 증가할수록 신장율이 감소하는 추세를 보였다. 이는 BMA 농도가 증가할수록 점착제가 연한 성질보다는 경한 성질을 갖게 되므로 점착제가 쉽게 끊어지는 것으로 해석된다. 자동차 보호용 코팅제의 요구조건을 충족하는 신장율은 100~500%로서 모든 농도에서 기준을 충족시켰다. Fig. 8은 BMA 농도 변화에 따른 박리력을 나타낸 것인데, BMA의 농도가 증가할수록 박리력은 감소하는 추세를 보였다. 이는 BMA의 농도가 증가할수록 점착제의 응집력이 증가해 입자 간에 서로 뭉치려는 성질이 강하게 작용함으로써, 그 결과 점착력의 감소 현상을 가져와 피착체에 대한 점착력은 상대적으로 약해지기 때문인 것으로 판단된다[20]. 자동차 보호용 점착제의 요구조건을 충족시키는 BMA 농도는 0~23 wt%임을 알 수 있었다.

Fig. 9에 BMA 농도에 따른 팽윤도를 나타내었다. BMA 농도가 증가할수록 팽윤도는 감소하는 추세를 보였으며, BMA 농도가 14 wt% 이상에서는 팽윤도의 변화가 작았다. 또한 외관 판단기준에 따라 점착제를 살펴보면, BMA 농도가 0~5 wt%로 도포된 점착제는 물에 의한 백화현상으로 투명성을 잃었고 약간의 기포현상이 있었으나, 그 이상의 농도에서는 기포현상이 사라졌고 약간의 투명성 차이만 나타났다. BMA의 농도를 5 wt% 이상으로 합성한 점착제의 내수성이 자동차 보호용 점착제의 요구사항에 충족되었으며, 따라서 박리력, 인장력,

신장율 및 팽윤도의 결과를 종합할 때 자동차용 기준에 적합한 BMA의 농도는 18~23%임을 알 수 있었다.

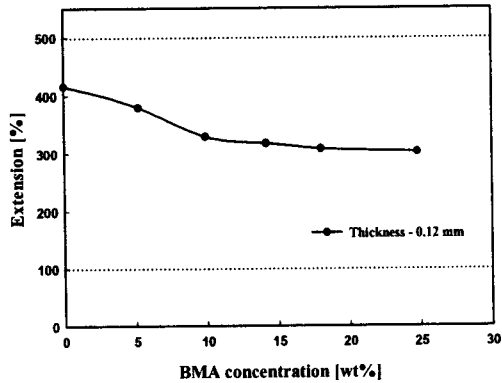


Fig. 7. Effect of BMA concentration on extension.

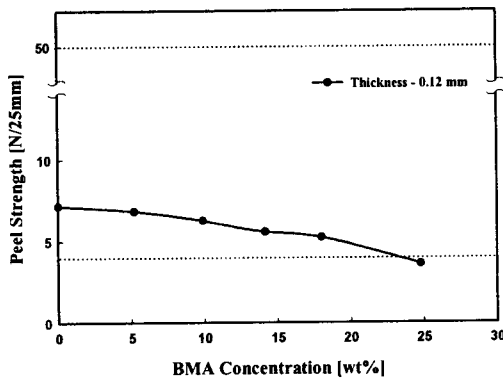


Fig. 8. Effect of BMA concentration on peel strength.

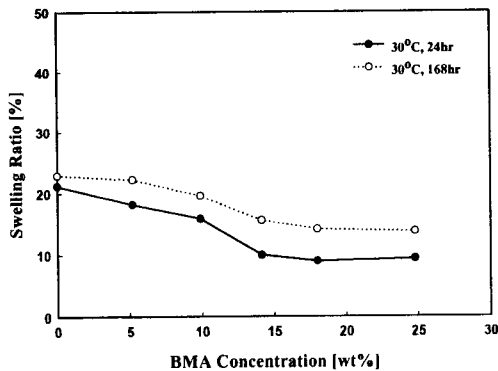


Fig. 9. Effect of BMA concentration on swelling ratio.

4. 결론

자동차 표면을 보호하기 위한 박리형 점착제를 제조하기 위해 n-butyl acrylate, acrylonitrile, butyl methacrylate를 유화중합시키고, 점착제의 인장력과 점착력을 측정하였으며, 자동차 보호용 코팅제로서의 사용여부를 알아보았다. 그 결과 BA 55 g와 AN 30g의 모체 단량체에 BMA를 첨가하여 점착물성과 팽윤도를 측정하였으며, BMA의 농도가 18~23 wt%일 때 점착제의 인장력과 박리력이 자동차 보호용 코팅제로서 적합하였고, 내수성의 증가를 확인할 수 있었다. BMA첨가로 인해 점착제의 내수성 향상을 확인할 수 있었고, 팽윤도도 점차 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지정 경기도 후원 명지대학교 천연 신기능성 소재 연구센터(RRC)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. H. S. Hahm, "Proposal for Brain Korea 21 Project", p. 17, Ministry of Education & Human Resources Development (1999).
2. K. E. Bing and Y. I. Park, Recent Trend in the Development of Pressure Sensitive Adhesives, *Polymer Science and Technology*, **6**(6), 585(1995).
3. J. W. Gooch, Analysis and Deformation of Polymeric Materials, p. 192, Plenum Press, New York (1997).
4. C. H. Hare, Protective Coatings Fundamentals of Chemistry and Composition, p. 69, Technology Publishing Company, Pittsburgh Pennsylvania (1994).
5. S. Venkatraman and R. Gale, Skin Adhesives and Skin Adhesion, *Biomaterials*, **19**, 1119(1998).
6. B. W. Lee, "Adhesion Technology and Its Application", pp. 110~111, Suseowon (1982).
7. S. Tobing, A. Klein, L. H. Sperling, and

- B. Petrasko, Effect of Network Morphology on Adhesive Performance in Emulsion Blends of Acrylic Pressure Sensitive Adhesives, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 2109(2001).
8. H. M. Ghazaly, E. S. Daniels, V. L. Dionie, A. Klein, and L. H. Sperling, Properties of n-Butyl Methacrylate Copolymer Latex Films Derived from Crosslinked Latex Particles, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 42(2003).
 9. B. W. Lee, "Adhesion Technology and Its Application" pp. 133~135 (1982).
 10. Z. W. Wicks, Jr. F. N. Jones, and S. Peter Pappas, "Organic Coatings Science and Technology", pp. 6~16, John Wiley and Sons (1999).
 11. J. S. Bae, E. K. Park, H. S. Park, and M. S. Pyoun, A Study on the Synthesis of Acrylic Pressure Sensitive Adhesives and Its Adhesive Characteristics, *Polymer (Korea)*, **17**(2), 203(1993).
 12. Z. Czech, Crosslinking of Pressure Sensitive Adhesive Based on Water Borne Acrylate, *Polym. Int.*, **52**, 347(2003).
 13. H. Guo, A. E. Hamielec, and S. Zhu, Experimental Study of Emulsion Polymerization with Crosslinking, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 935(1997).
 14. H.S. Park, A Study on Preparation and Adhesive Characteristics of the Acrylic Pressure Sensitive Adhesives, *Polymer (Korea)*, **9**(4), 95(1985).
 15. Y. O. Seo and S. D. Seul, Studies on the Synthesis and Characteristic of Removal Type Pressure Sensitive Acrylic Adhesives, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**(3), 335(2000).
 16. M. F. Kemmere, J. Meuldijk, A. A. H. Krinkenburg, and A. L. German, Aspects of Coagulation During Emulsion polymerization of Styrene and Vinyl Acetate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 2409 (1998).
 17. A. Falsafi, M. Tirrell, and Alphonsus V. Pocius, Compositional Effects on the Adhesion of Acrylic Pressure Sensitive Adhesives, *Langmuir*, **16**, 1816(2000).
 18. A. Paiva, N. Sheller, M. D. Foster, A. J. Crosby, and K. R. Shull, Study of the Surface Adhesion of Pressure Sensitive Adhesives by Atomic Force Microscopy and Spherical Indenter Tests, *Macromolecules*, **33**, 1878(2000).
 19. J. Garrett, P. A. Lovell, A. J. Shea, and R. D. Viney, Water-Borne Pressure Sensitive Adhesives : Effects of Acrylic Acid and Particle Structure, *Macromol. Symp.* **151**, 487(2000).
 20. Y. C. Kwak, "Adhesion Characteristics and Application of Water-Borne Acrylic PSAs", Master Thesis, Myongji University (2002).