

무기계 킬레이트를 이용한 아크릴 점착제의 경화거동 및 점착 물성

김소연¹ · 임동혁¹ · 오진경¹ · 조영식¹ · 박지원¹ · 김현중^{1,2,†}

¹서울대학교 환경재료과학전공 바이오복합재료 및 접착과학 연구실, ²서울대학교 농업생명과학연구원
(2008년 9월 12일 접수, 2008년 9월 16일 수정, 2008년 9월 16일 채택)

The Curing Behavior and PSA Performance of Acrylic Pressures Sensitive Adhesives using Aluminum Acetylacetonate

Soyon Kim¹, Dong-Hyuk Lim¹, Jin-Kyoung Oh¹, Young-Shik Cho¹, Ji-Won Park¹, and Hyun-Joong Kim^{1,2,†}

¹Lab. of Adhesion & Bio-Composites, Program in Environmental Materials,

²Research Institute and for Agriculture and Life Sciences, Seoul National University, Korea

(Received September 12, 2008; Revised September 16, 2008; Accepted September 16, 2008)

요약: 무기계 킬레이트의 일종인 aluminum acetylacetonate (AIACA)를 점착제의 -COOH 당량비에 따라 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1의 비율로 변화 시키고, 점착제는 acrylic acid의 함량을 3 wt%, 7 wt%, 10 wt%으로 변화를 시켜 그에 따른 경화거동을 살펴 보았다. 킬레이트의 함량이 증가하면서 가교 구조가 형성되고, 이에 따라 probe tack의 fibrillation이 줄어들고, peel strength도 줄어드는 경향을 보였다. SAFT의 경우 점착제의 acrylic acid 함량이 증가함에 따라 확연히 증가하였다. 본 연구 결과, aluminum acetylacetonate는 점착물성을 크게 변화시키지 않는 범위에서 점착제를 가교시킬 수 있음을 확인하였다.

Abstract: A series of aluminum acetylacetonate (AIACA) belonging in inorganic chelate calculating with the ratio of -COOH mole in PSA (0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) and a series of PSA with different acrylic acid contents (3 wt%, 7 wt%, 10 wt%) were blended and measured gel contents, probe tack, peel strength, SAFT. With the increasing of aluminum acetylacetonate contents, the network structure was formed and gel contents were increased. Probe tack fibrillation and peel strength were decreased following the addition of aluminum acetylacetonate. SAFT were significantly changed with the change of acrylic acid contents in PSA. From these results, aluminum acetylacetonate could be used in the range of which would not change the performance a lot, and cure the PSA.

Keywords: inorganic chelate, aluminum acetylacetonate, acrylic PSA, curing behavior, PSA performance

1. 서 론

점착제(Pressure-Sensitive Adhesive, PSA)는 반고체 상태의 물질로 작은 압력으로 피착제에 점착하는 성질을 가진다. 점착제는 기존의 점착제와는 다른 점탄성적인 물질로 probe tack, peel strength, cohesion 등의 기본적인 성질을 가지고 있다. 점착제는 점착제를 이루고 있는 고분자의 유리전이 온도와 가교 정도에 따라 이러한 점착 3물성이 변하게 된다. 고분자의 유리전이 온도는 고분자를 구성하는 모노머의 종류와 구

성비에 따라 조절 할 수 있다[1].

점착제는 제조 시 이용되는 모노머에 따라 아크릴계, 고무계, 실리콘계, EVA계로 크게 나눌 수 있다. 아크릴계 점착제 중합 시에는 주로 용제형이나 에멀전형이 많이 사용된다. 다른 계열의 점착제와는 다르게 아크릴계 점착제는 투명하고, 산화 저항성이 있으며, 빛에 의해 황변 현상이 발생하지 않기 때문에 사용 범위가 매우 넓다. 그리고 또 용제형이나 에멀전형 중합을 할 시에도 쉽게 조절 할 수 있는 온도 범위 (0°C~100°C)에서 중합이 가능하기 때문에 그 사용도가 더 높다[2].

그리고 고분자의 가교는 크게 물리적 가교와 화학적 가교로 나뉘 볼 수 있다. 물리적 가교는 사슬 길이가

[†]Corresponding author: Hyun-Joong Kim (hjokim@snu.ac.kr)

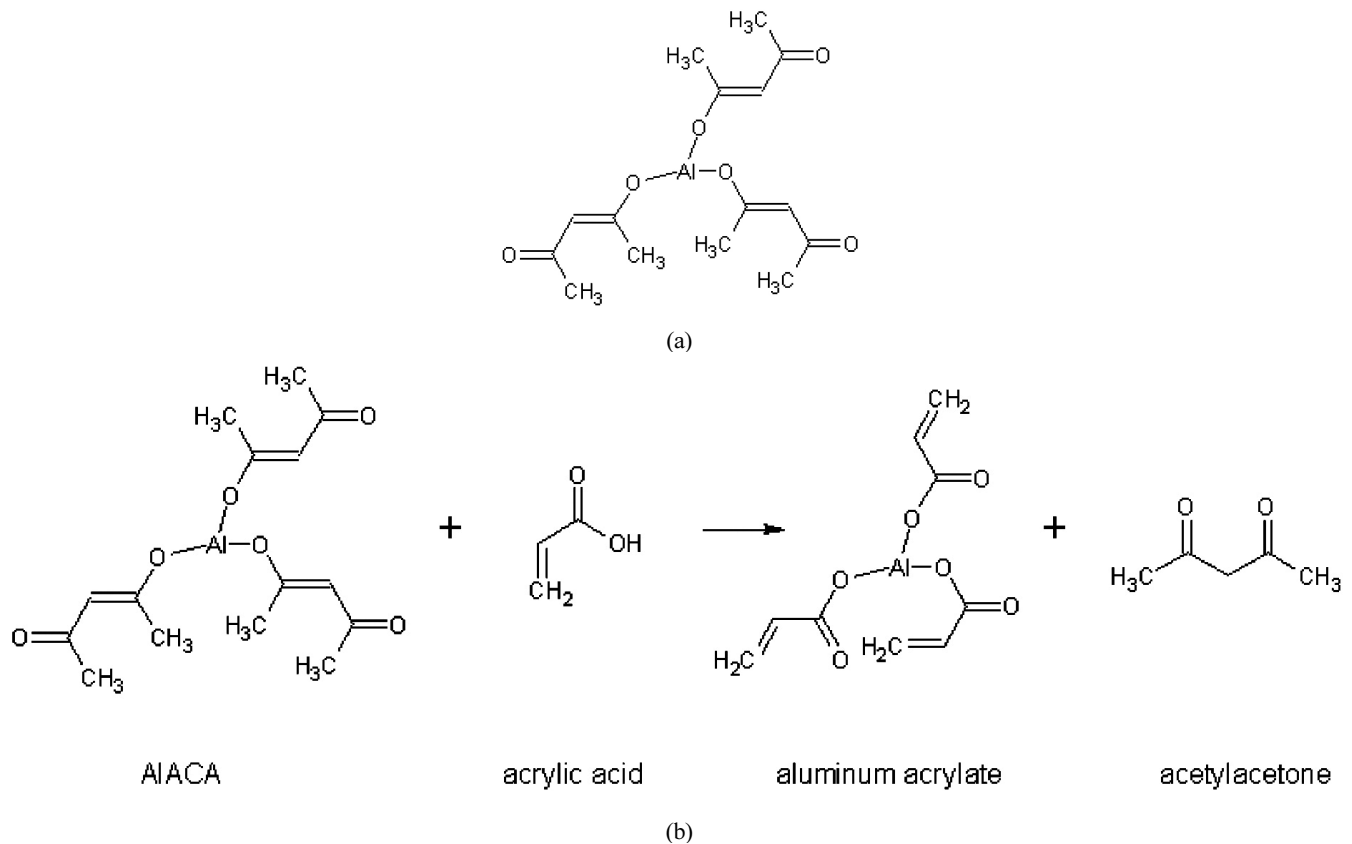


Figure 1. (a) Chemical structure of aluminum acetylacetonate (b) reaction between aluminum acetylacetonate and acrylic acid.

길어 생기는 entanglement, 관능기에 의해 생기는 수소 결합이나 SIS, SBS계열의 고분자처럼 상분리를 통한 가교 등이 있다. 화학적 가교에는 가교제를 이용하거나 UV와 같은 에너지를 이용한 가교 방법 등이 있다. 가교제는 크게 무기계 킬레이트와 유기계 가교제가 있고, 에너지를 이용하는 방법에는 UV, 전자파, 마이크로파 등이 있다.

이러한 아크릴 점착제를 가교 시킬 때는 주로 UV 경화 방법이나 무기계 킬레이트를 많이 사용하게 된다. UV 경화의 경우 빠른 시간에 높은 효율로 점착제를 가교 시킬 수 있다는 장점이 있지만, 값비싼 별도의 경화장치가 필요하다는 단점이 있다. 반면에 무기계 킬레이트를 사용하게 되면 간단한 블렌딩 과정을 통해 점착제를 경화 시킬 수 있고, 별도의 경화장치가 필요하지 않다. 무기계 킬레이트란 금속 이온을 중심으로 주위에 3~4개의 결합 가능한 관능기를 가진 금속 화합물로 금속 이온과 관능기의 형태에 따라 그 종류가 다양하다. 점착제의 경화에 많이 사용되는 대표적인 무기계 킬레이트에는 알루미늄 아세틸아세토네이트(Aluminum acetylacetonate, $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$), 티타늄 아세틸아세토네이트(Titanium acetylacetonate, $\text{Ti}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 (\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2$), 지르코늄

아세틸아세토네이트(Zirconium acetylacetonate, $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$) 등이 있고, 이들은 주로 파우더나 액상 형태로 점착제에 블렌드 하여 사용하게 된다[3-5].

본 연구에서는 이런 아크릴 점착제의 -COOH 관능기와 결합하는 무기계 킬레이트의 일종인 알루미늄 아세틸아세토네이트를 이용하여 경화 거동과 킬레이트 함량에 따른 점착물성의 변화를 살펴 보았다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

점착제의 제조를 위해 사용된 모노머는 2-ethylhexyl acrylate (2-EHA, Samchun Pure Chemical, South Korea), acrylic acid (AA, Samchun Pure Chemical, South Korea)와 vinyl pyrrolidone (VP, Tokyo Kasei Kogyo, Japan)이고, 용제로는 ethyl acetate (EAc, Samchun Pure Chemical, South Korea)가 사용되었고, 개시제로는 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN, Junsei Chemical, Japan)이 정제과정 없이 사용되었다. 그리고 무기계 킬레이트로는 aluminum acetylacetonate (AlIACA, Dongsan Chemical, South Korea)가 사용되었고, 화학 구조식은 아래 Figure 1(a)와 같고, 반

Table 1. Composition for polymerization

	2-EHA (wt%)	AA (wt%)	VP (wt%)	AIACA (AA의 -COOH기에 따른 당량비)
AA 0%	97	0	3	0
AA 3%	94	3	3	0, 0.25, 0.5, 0.75, 1
AA 7%	90	7	3	0, 0.25, 0.5, 0.75, 1
AA 10%	87	10	3	0, 0.25, 0.5, 0.75, 1

응 메카니즘은 Figure 1(b)와 같다. AIACA의 아세틸기가 keto-enol 반응을 통해 AA의 -COOH와 결합하고, 결합된 아세틸기가 oxonium-ion을 형성하면서 aluminum acrylate로 변하고 acetylacetone이 부산물로 생성되게 된다.

2.2. 점착제 제조

점착제는 solvent polymerization을 통해 고형분 40 wt%로 제조되었다. 2-EHA와 AA의 비율을 달리하고 VP 4.8 g, EAc 120 g, AIBN 0.1 g을 혼합하고, 70°C로 열을 가하여 발열반응을 1시간 지속시킨 후 EAc 100 g, AIBN 0.2 g을 넣고, 그 뒤 1시간, 3시간 후에 EAc 100 g, AIBN 0.2 g을 각각 넣고, 마지막 첨가 후 2시간 반응을 지속시키고 중지하였다. 이렇게 준비된 polymer는 점착제로 사용되고, 조성비는 Table 1과 같다. 이 점착제를 이용하여 AIACA를 AA함량에 맞춰 다양한 비율로 블렌드 하여 샘플을 제조하였다.

2.3. 점착물성 측정

Probe tack은 Texture Analyzer (TA-XT2i, Micro Stable Systems, UK)를 이용하여 5 mm의 stainless steel cylindrical probe를 이용하여 측정하였다. Figure 2와 같이 초기 점착력은 probe가 점착제의 표면에 다가 (approaching) 일정 시간의 접촉 후에 분리 되면서 점착제가 probe와 떨어지는(debonding) 힘을 측정하게 된다. Peel strength 샘플은 stainless steel 기재에 부착된 후, 2 kg의 고무롤러로 두 번 통과하고 상온에서 2시간 이상 방치 후 측정한다. 박리 속도는 상온에서 300 mm/min 이고, peel data는 박리 기간 동안의 평균 힘으로 측정하게 된다. SAFT (shear adhesion failure test)는 온도가 상승하는 가운데 일정한 shear load에 대한 열 저항성을 나타낸다. 샘플은 stainless steel 기재에 2 kg 고무롤러로 두 번 통과시켜 부착하여 500 g의 무게를 가하고, 0.4 °C/min의 속도로 온도를 상승시키면서 점착제의 파괴가 일어날 때의 온도를 측정한다.

2.4. 겔 함량(Gel contents) 측정

Gel contents는 점착제의 가교 정도를 알려주는 지표이다. 샘플은 상온에서 toluene에 24 hrs 넣어두고, 필터를 이용하여 insoluble polymer를 걸러낸다. 그 후

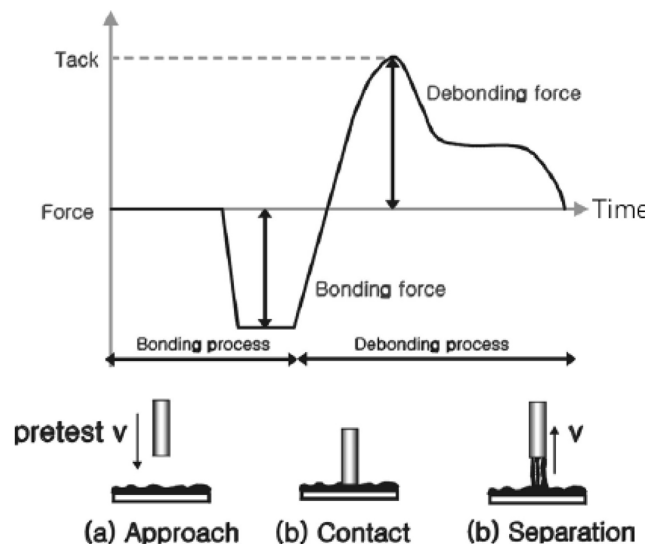


Figure 2. Schematic diagram of the force and displacement curves of a probe tack test[6].

70°C에 일정한 무게를 나타낼 때까지 건조한다. Gel contents는 다음의 식 (1)과 같이 계산한다.

$$\text{Gel contents (\%)} = W_a / W_b \times 100 \quad (1)$$

W_a : 톨루엔 흡수 전의 점착제 무게

W_b : 톨루엔 흡수 후의 점착제 무게

2.5. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy

IR spectra는 attenuated total reflectance (ATR) 악세서리가 장착된 FT/IR-6100 (Jasco, Japan)을 사용하였다. 실험 조건은 650~4000 cm^{-1} wavelength 구간에서 4 cm^{-1} resolution으로 32번 스캔하여 얻었다. AIACA에 의한 점착제의 경화 거동은 킬레이트 첨가에 의해 생성되는 acetylacetone의 1800 cm^{-1} 에서의 C=O 결합 peak 변화로 살펴 보았다[7]. 그리고 모든 결과에 대해서 baseline correction을 실행하였고, reference baseline으로는 3500 cm^{-1} 에서의 VP의 N-H peak을 기준으로 삼았다.

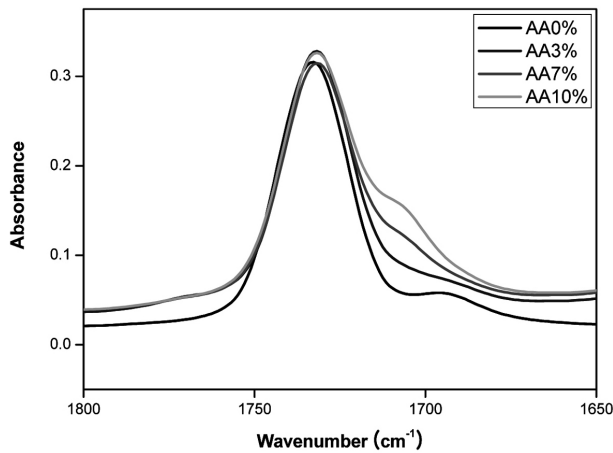


Figure 3. FT-IR spectra of acrylic PSA showing absorption bands at 1710 cm^{-1} .

3. 결과 및 고찰

3.1. 점착제의 합성

점착제는 T_g 가 낮은 2-EHA를 87~97%로 가장 높은 비율로 VP는 3%로 고정하고, AA의 함량을 0~10%로 조절하여 합성하였다. FT-IR을 이용하여 아래 Figure 3에서 각 점착제가 1710 cm^{-1} peak에서 다른 양상을 보이는 것을 알 수 있다. 특히 AA의 함량이 증가하면서 1710 cm^{-1} peak에서의 흡광도가 증가함을 알 수 있다. 기존의 연구를 보게 되면 1710 cm^{-1} 파장에서 acid의 C=O 결합이 수축, 이완 한다고 설명하고 있다[7]. 이런 사실들을 종합해 봤을 때, AA의 함량을 조절하여 서로 다른 배합 비의 점착제 합성을 성공적으로 했다고 판단 할 수 있다.

3.2. AIACA 함량에 따른 점착제의 경화 거동

3.2.1. Gel contents 측정

Gel contents는 용제에 녹지 않는 부분에 대한 지표로 고분자의 가교 정도를 알 수 있다. 이 방법을 통해 합성한 선형 점착제 고분자의 -COOH기와 무기계 킬레이트가 반응하여 3차원 망상 구조를 이루며 이를 간접적으로 살펴 볼 수 있다. Figure 4는 AA10%의 AIACA 함량에 따른 gel contents를 보여주고 있다. AIACA가 0의 비율로 블렌드 되었을 때는 gel contents가 0%이었지만 AIACA 함량이 증가함에 따라 최종 gel contents는 42%까지 증가하였다.

이를 통해 AIACA가 점착제의 가교에 영향을 줄 수 있다. 그렇지만 당량비 0.5 이하의 양은 점착제 가교에 거의 영향을 주지 않고, 실질적인 가교는 AIACA 0.75 이상일 때 일어남을 알 수 있다.

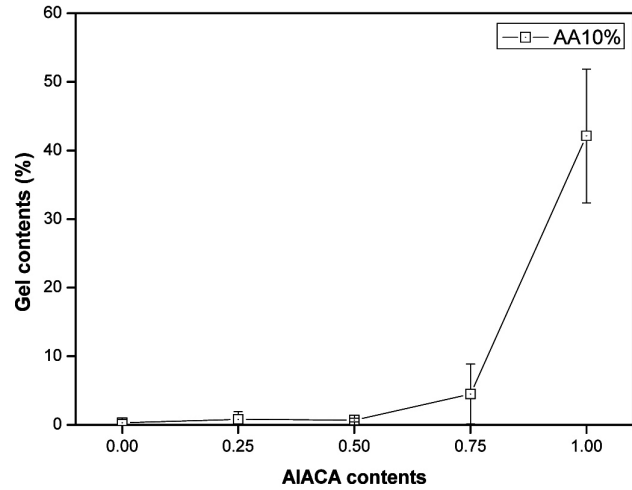


Figure 4. Gel contents as a function of AIACA contents.

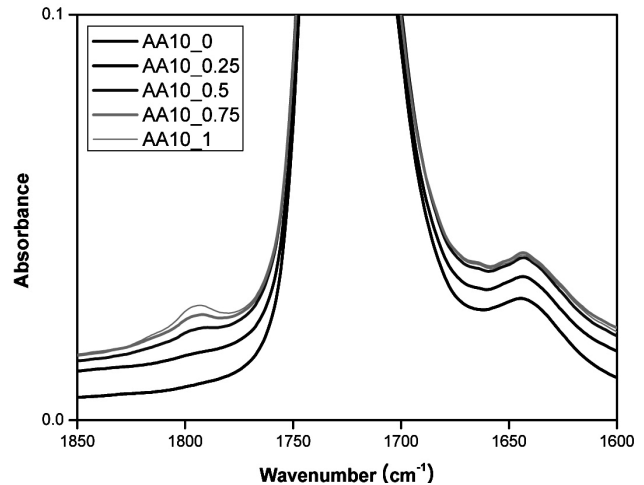


Figure 5. FT-IR spectra of acrylic PSA showing absorption bands at 1800 , 1725 , 1635 cm^{-1} .

3.2.2. FT-IR 스펙트럼 분석

FT-IR을 이용하여 AA 10%가 AIACA 함량 변화에 따라 Figure 5처럼 1800 , 1725 그리고 1635 cm^{-1} 에서 peak을 나타냄을 볼 수 있다. 기존의 연구에서 ketone의 C=O가 1725 cm^{-1} , enol의 C=C가 1635 cm^{-1} 에서 높은 흡광도를 보인다는 사실에 기인할 때, Figure 5의 1725 와 1635 cm^{-1} peak에서 AIACA와 점착제의 반응 결과 ketone이 생성 되었음을 알 수 있다[7, 8]. 그리고 이때 생성된 ketone은 Figure 2에서 보여지듯이 acetylacetone으로 ketone에 acetyl기가 붙어 있는 형태기 때문에 1800 cm^{-1} 에서 shoulder peak이 생성된 것으로 볼 수 있다. 이를 통해 AIACA가 AA10%의 -COOH와 반응하여 부산물로 acetylacetone이 생성 되었음을 알 수 있다.

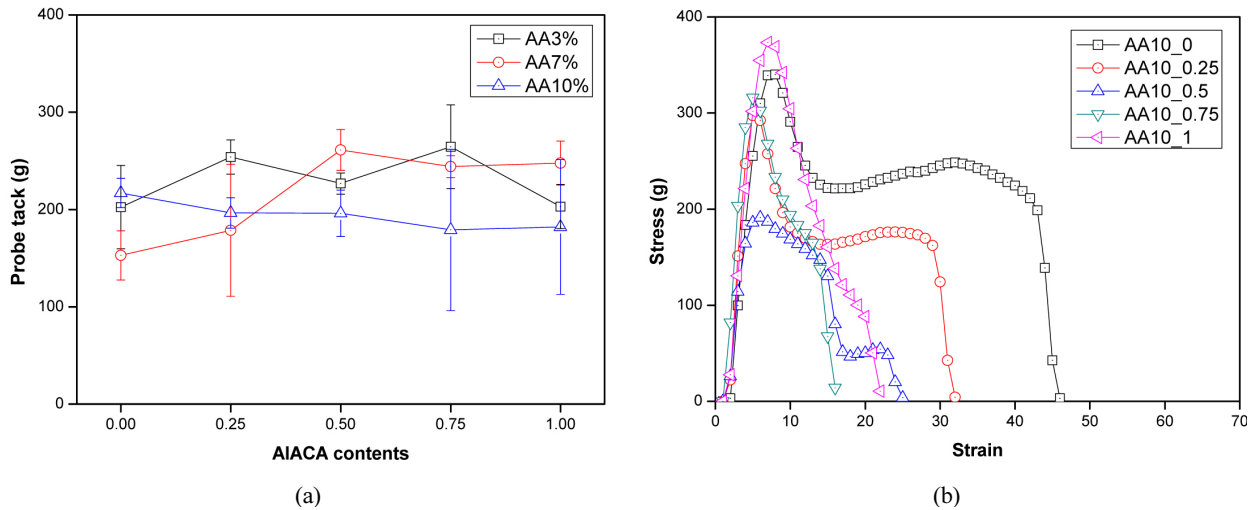


Figure 6. (a) Probe tack of acrylic PSA as a function of AIACA contents (b) strain stress curve of probe tack.

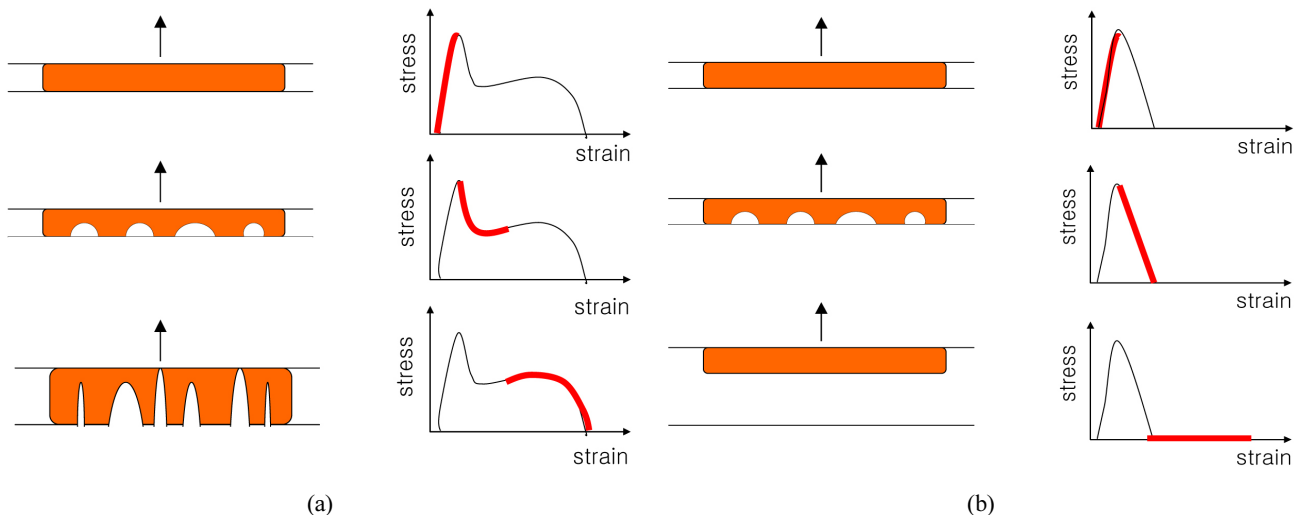


Figure 7. Schematic of the deformation mechanisms for PSA during a probe tack test (a) with fibrillation (b) without fibrillation.

3.3. 점착물성

3.3.1. 초기 점착력(Probe tack)

점착제의 AA와 AIACA 함량에 따라 probe tack 값이 변하는 Figure 6(a)를 보면 AIACA 함량에 따라 probe tack의 최대값이 크게 변하지 않음을 알 수 있다. 하지만 AIACA 함량에 따른 strain stress curve를 나타내는 Figure 6(b)를 보면 AIACA 함량에 따라 strain stress curve의 area가 줄어드는 경향을 보였다.

점착제의 deformation에 따른 strain stress curve를 나타내는 Figure 7(a)를 보면 점착제의 fibrillation이 curve의 넓이에 영향을 줄 수 있다[9,10]. 하지만 Figure 7(b)를 보면 점착제의 fibrillation이 없을 경우에는 strain stress curve의 area가 넓지 않은 것을 알 수 있다. 일반적으로 점착제는 probe에 maximum force가

전달된 후에 힘을 견디지 못한 점착제 안에서 deformation이 일어나는데, 이때 점착제의 응집력이 클수록 probe에 끝까지 붙으려는 fibrillation 현상이 줄어들게 된다. 그러므로 AIACA 함량이 증가할수록 fibrillation이 줄어들면서 점착제가 경화 되었음을 알 수 있다. Figure 6의 (a)와 (b)를 종합하였을 때, AIACA 함량이 증가하면서 점착제의 tack이 soft에서 점점 hard하게 변하지만 tack의 최대값은 거의 변화가 없다는 것을 알 수 있다.

3.3.2. 박리 강도 (Peel strength)

AIACA 함량에 따른 peel strength를 나타낸 Figure 8(a)를 보면 AIACA 함량에 따라 AA3%와 AA7%는 peel strength의 변화가 거의 없지만, AA10%의 경우

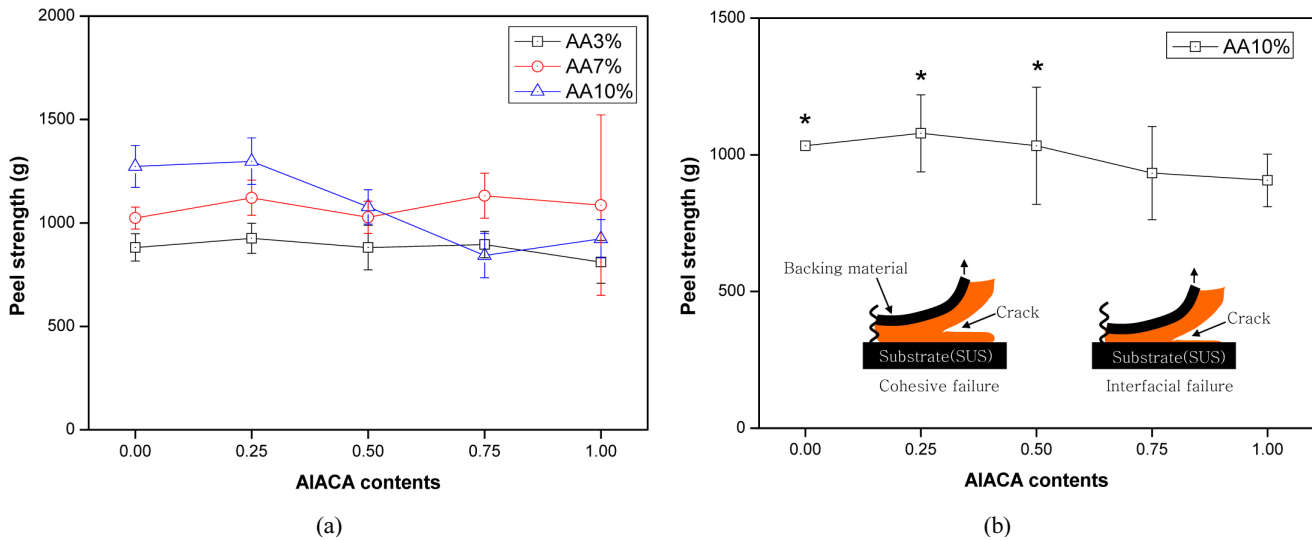


Figure 8. (a) Peel strength of acrylic PSA as a function of AIACA contents (all cohesive failure), (b) peel strength of AA10% as a function of AIACA contents at 70°C (* : cohesive failure).

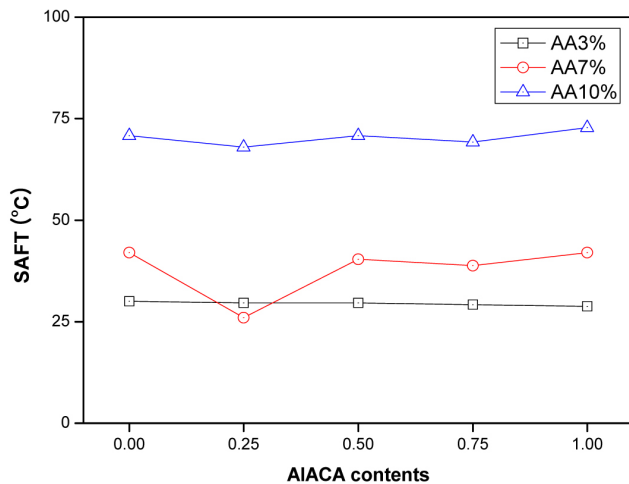


Figure 9. SAFT of acrylic PSA as a function of AIACA contents.

감소하는 경향을 보이며 점착제의 failure는 cohesive failure를 보였다[11]. AA 10%의 경우 AA 3%와 AA 7%와 비교하여 -COOH기가 더 많기에 AIACA와 더 많이 결합 할 수 있고, 이로 인해 경화도도 더 높아 peel strength가 다른 것에 비해 더 뚜렷하게 감소 한다고 볼 수 있다. 그리고 같은 실험을 70°C 조건에서 실행한 Figure 8(b)를 보면 역시 (a)와 비슷하게 감소하는 경향을 볼 수 있다. AIACA 함량에 따른 점착제의 물성변화를 효과적으로 알아보기 위해서 고온 peel strength를 측정된 결과 AIACA 함량 0.5까지는 cohesive failure가 일어났지만 0.75와 1의 함량에선 interfacial failure가 일어났다[12]. 이는 AIACA 함량이 증

가함에 따라 점착제의 응집력이 높아지고 이에 따라 점착제의 failure 모드가 변화함을 알 수 있다. 상온에선 모두 cohesive failure가 일어났지만 고온에서 같은 실험을 했을 때, 이런 차이가 나는 이유는 고체인 AIACA가 고온 상태에선 점착제에 더 잘 분산 될 수 있고, 합성 후에 남아있을 지 모르는 미 반응 모노머의 중합도 도울 수 있기 때문일 것이다.

3.3.3. Shear Adhesion Failure Test (SAFT)

AIACA 함량에 따른 점착제의 SAFT를 나타낸 Figure 9에 보면 AIACA 함량에 따라서는 SAFT가 거의 변하지 않지만, AA의 함량에 따라 SAFT가 크게 변하는 것을 알 수 있다. AIACA가 점착제를 경화시키는 역할을 하긴 하지만, 오직 -COOH기와 반응하여 그 정도가 크지 않기 때문에 응집력에 있어서도 큰 변화는 나타나지 않아 온도 변화가 크지 않은 것이다. 반면에 AA의 함량이 증가할수록 SAFT가 증가하는 이유는 -COOH기가 증가하면서 늘어나는 수소 결합이 점착제의 응집력을 증가시켜 내열성을 향상 시키기 때문이다[13].

3.4. AIACA에 의한 점착제의 경화 메커니즘

아래 Figure 10은 본 연구에서 사용된 AIACA가 점착제의 경화에 어떤 메커니즘으로 작용하는 지에 대한 그림이다. 먼저 AIACA가 keto-enol 반응을 통해 극성을 띠고, 이것이 점착제의 -COOH와 결합하면서 acetylacetone을 생성하게 된다. 그리고 이때 생성된 acetylacetone은 저분자의 물질로 점착제 안에서 plasticizer의 역할을 수행할 가능성도 있다. 그리하여 AIACA

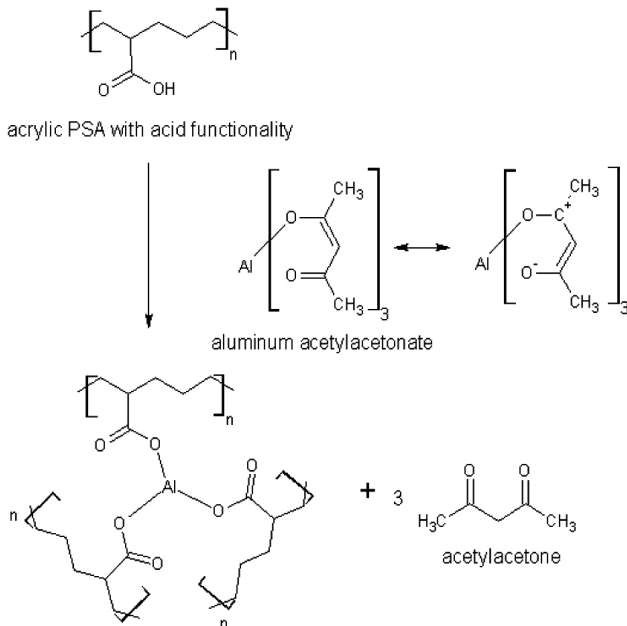


Figure 10. Schematic diagram of crosslinking of acrylic PSA by aluminum acetylacetonate.

에 의해 점착제가 가교 구조를 형성하였어도 저분자의 acetylacetone에 의해 물성 변화가 미미하였을 수도 있다. AIACA는 Al 원자에 이런 반응성 관능기가 3개 결합되어 있기 때문에 -COOH기 3개와 결합이 가능하다. 이런 일련의 반응을 통해 점착제와 AIACA는 가교 구조를 형성하게 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 AIACA 함량에 따른 아크릴 점착제의 경화거동을 살펴 보았다. AIACA 함량이 증가할수록 아크릴 점착제는 경화가 되었지만, -COOH의 관능기만 가교가 되는 것이기에 50% 이상의 gel contents를 내기는 어려웠다. 그리고 FT-IR을 이용하여 AIACA 함량이 증가 할수록 반응 산물인 acetylacetone의 생성이 증가함을 볼 수 있었다. 점착물성을 살펴보면 AIACA 함량에 따른 probe tack은 최대값에 있어선 큰 변화가 없었지만 strain stress curve 상에서의 area가 줄어들어 fibrillation이 줄어들었음을 알 수 있었다. 또 peel strength의 경우에는 AA의 함량이 증가할수록 같은 AIACA 함량에 대해서 더 뚜렷한 경화 경향을 보임을 알 수 있었다. SAFT는 AIACA 함량보다는 AA의 함량에 의해 그 차이가 더 크게 나타나는 것을 알 수 있었다.

이러한 결과를 바탕으로 AIACA는 점착물성에는 큰 변화를 주지 않으면서 가교 구조를 필요로 하는 곳에 사용 될 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업(M2008010003)의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. 김현중, 임원우, 조길원, “접착의 기초 이론”, 한국 접착 및 계면학회 (2002).
2. D. Satas, “Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology”, Satas & Associates Warwick, USA (1999).
3. Z. Czech and M. Wojciechowicz, The crosslinking reaction of acrylic PSA using chelate metal acetylacetonate, *European Polymer Journal*, **42**, 2153~2160 (2006).
4. Z. Czech, *Advances in Polymer Technology*, **20**(1), 72~85 (2001).
5. E. P. Chang and D. Holguin, *The Journal of Adhesion*, **81**, 495~508 (2005).
6. 임동혁, 김성은, 김범준, 도현성, 김현중, *접착 및 계면*, **4**(4), 7~14 (2003).
7. L. A. Gribov and A. Yu. Zolotov, An infrared spectroscopic study of the structure of acetylacetonates, *UDC* 543. 422.
8. G. W. Mines and H. Thompson, Infrared and photoelectron spectra, and keto-enol tautomerism of acetylacetonates and acetoacetic esters, *Proceedings of the Royal Society of London*, **342**, 327~229 (1975).
9. A. E. O'Connor and N. Willenbacher, The effect of molecular weight and temperature on tack properties of model polyisobutylenes, *International Journal of Adhesion & Adhesives*, **24**, 335~346 (2004).
10. N. J. Glassmaker, C. Y. Hui, T. Yamaguchi, and C. Creton, Detachment of stretched viscoelastic fibrils, *The European Physical Journal E.*, **25**, 253~266 (2008).
11. Clair St., David J., Compositions comprising a functionalized block copolymer crosslinked with aluminum acetylacetonate, United States Patent 6653408.
12. F. X. Gibert, A. Allal, G. Marin, and C. Derail, Effect of the rheological properties of industrial hot-melt and Pressure-Sensitive Adhesives on the Peel Behavior, *Journal of Adhesion Science Technology*, **13**(9), 1029~1044 (1999).
13. H.-S. Joo, Y.-J. Park, H.-S. Do, H.-J. Kim, S.-Y. Song, and K.-Y. Choi, The curing performance of UV-curable semi-interpenetrating polymer network structured acrylic pressure-sensitive adhesives, *Journal of Adhesion Science Technology*, **21**(7), 575~588 (2007).