

Seed 중합을 이용한 고고형분 수용성 점착제의 합성과 물성

정영식 · 민성기¹ · 설수덕[†]

동아대학교 공과대학 화학공학과, ¹부경대학교 공과대학 고분자공학과
(2009년 11월 26일 접수, 2009년 12월 11일 수정, 2009년 12월 11일 채택)

Property and Polymerization of Hi-solid PSA's using Seeded Polymerization

Young Sik Jung, Seong-Kee Min¹, and Soo Duk Seul[†]

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

¹Department of Polymer Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Received November 26, 2009; Revised December 11, 2009; Accepted December 11, 2009)

요약: 고 고형분 점착제의 점도 개선을 위해 seed 중합을 이용하여 수용성 저점도 점착제를 중합하였다. Seed 바인더 중합 중 최적 중합 조건을 산출하고, 점착제 중합 시 seed 바인더와 acrylic acid의 함량을 변화시켜 점도변화와 피착면에 대한 점착박리강도를 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다. 점착제 중합에서 seed 바인더의 함량이 7 wt%/monomer일 때 60%의 고형분에서 2,100 cps의 낮은 점도를 나타내고 평활한 점착제 필름을 제조할 수 있었다. Acrylic acid 함량 변화에 따른 기계적 물성 측정에서는 4 wt%/monomer의 acrylic acid를 사용했을 때 우수한 점착박리강도와 유지력을 나타내었다.

Abstract: The viscosity for hi-solid pressure sensitive adhesive to improve water soluble low viscosity pressure sensitive adhesive polymerized using seeded polymerization. While seed binder polymerizing it produces an optimum polymerization condition, and acrylic acid and seed binder concentration changed were measurement of viscosity variation and adhesive power at the substrate (SUS420J) as flowing results. In adhesive polymerization, seed binder concentration 7 wt%/monomer was recovered 60% of solid content, 2,100 cps of low viscosity and clear adhesive film. When acrylic acid content was 4 wt%/monomer, it was turned excellent adhesive power and holding power.

Keywords: seeded polymerization, particle size, adhesive power, viscosity, PSA

1. 서 론

접착(adhesion)과 점착제(pressure-sensitive adhesives)는 기존의 접착성질과는 다르게 특수한 기능을 가지는 고분자이다. 따라서 이러한 성질로 인하여 그 응용범위도 광범위하다고 할 수 있겠다. 그 사용용도는 전기·전자 절연성 테이프, 자동차용 테이프, 의료용 테이프, 가정용 테이프, 마킹 테이프, 표면보호용 테이프, 강판가공용 테이프, 도료표시용 테이프, 박리형 테이프 등으로 분류할 수 있다[1,2].

이러한 필요성으로 인해 점착가공제품이 확고한 지위를 구축해가고 있으며, 근년에는 점착제의 구성폴리머로서 고무에서부터 아크릴폴리머에 이르기까지 폭넓게 사

용되고 있다. 고무계 점착제는 현재 가장 널리 사용되는 것이지만, 내열성과 내후성이 약하고 온도 변화에 따라 유동성의 변화가 심하므로 고온에는 부적합하다. 특히 고무계 점착제는 피착물질에 잔유물이 많이 생기는 것이 가장 큰 단점이다[3].

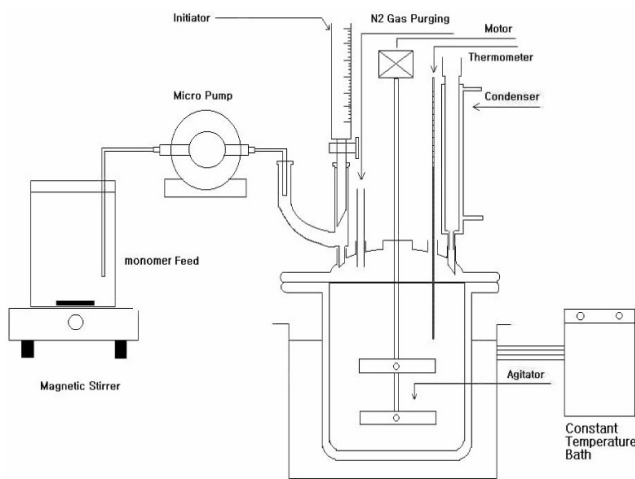
용제형 점착제(solution adhesive)의 경우 수용성 점착제(water-born adhesive)에 비해 우수한 내수성, 내열성, 점착력 및 낮은 건조 설비비용을 필요로 하기 때문에 많은 산업현장에서 사용되고 있으나, 휘발성 유기화합물(VOC)의 방출로 쾌적한 작업 환경을 만들지 못한다는 단점을 가지고 있다. 따라서 용제형 점착제가 가지는 우수한 물리·화학적 성질을 가지는 무공해형 점착제로서 아크릴 에멀전 중합을 이용한 점착제의 개발에 관심과 연구가 필요로 한다[4-8].

수용성 아크릴계 점착제는 고무계 점착제를 대체하여

[†]Corresponding author: Soo Duk Seul (sdseol@dau.ac.kr)

Table 1. Physical properties of monomers and surfactants, initiators used in polymerization of water born Acrylic Adhesive

Materials	Properties	Mw	b.p (°C)	Tg (°C)	Structure
Monomer	2-ethylhexylacrylate (2-EHA)	184.28	214	-70	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9$
	n-Butyl Acrylate (BA)	128.17	145	-55	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOC}_4\text{H}_9$
	Methyl methacrylate (MMA)	100.12	100	105	$\text{CH}_2 = \text{CH}_3\text{COOCH}_3$
Functional monomer	Acrylic Acid (AA)	72.06	139	106	$\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$
	Hexanediol diacrylate (HDDA)	226.27	—	—	$\text{C}_{12}\text{-H}_{18}\text{-O}_4$
Surfactant	S133D (30%)		—		—
	NP-1050 (40mol)				
Initiator	Potassium Persulphate (KPS)	270.31			$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

**Figure 1.** Polymerization Reactor.

사용범위가 늘어나고 있는 접착제로 수용성 촉매하의 산화-환원 중합이며, 아크릴계 접착제는 다른 성분의 접착제보다 고무계, 실리콘계 접착제가 가지지 못한 내후성, 내유성이 우수하며, 아크릴계 단량체가 다른 비닐 단량체와 공중합성이 활발하기 위해서는 피착물질의 극성을 고려해 주고, 입자의 폴리머분자 중에 극성기를 유도하면 목적에 맞는 접착제를 비교적 용이하게 만들 수 있는 특징을 가진다[9-13]. 또 폴리머의 분자 구조, 말단기 등이 접착제에 영향을 미치는 것은 일반적인 다른 접착제나 접착제와 동일한 특성을 가진다.

원활한 작업성으로 인해 많은 기능성유화제와 단량체가 개발되어 50% 정도의 고형분을 가진 수용성 접착제의 경우 큰 문제가 없는 실정이나 실제 건조설비 조건을 고려하여 빠른 건조속도를 얻기 위해 고형분을 높힐 경우 점착 바인더를 구성하고 있는 입자의 운동반경이 좁아져 15,000 cps 이상의 사용불가 영역의 점도를 나타내게 된다[14]. 높은 고형분을 가진 접착제의 흐름성을 개선하기 위해 많은 연구가 진행되고 있으나 아직 고분자 수지의 흐름성을 결정 하는 입자 크

기와 분포도가 중합온도, 개시제 및 유화제 등의 여러 가지 외란에 의해 불균일한 재현성을 나타내고 있다.

본 연구는 seed 중합을 이용하여 높은 고형분을 가진 접착제의 흐름성 개선을 위하여 먼저, seed 바인더 중합에서 최적의 개시제 종류와 농도, 유화제 농도, 중합온도 및 관능성 단량체의 종류를 설정하고, 다음에 seed 바인더 함량을 변화시켜 접착제를 중합에서 입도분포 및 점도 측정과 기계적 물성을 측정하여 최적의 중합조건을 산출하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

실험에 사용한 주 단량체는 2-ethylhexylacrylate (2-EHA), n-butyl acrylate (BA)를 변환 단량체로 methyl methacrylate (MMA)를 사용하고 공 단량체로는 acrylic acid (AA)와 hexanediol diacrylate (HDDA)를 사용하였다. 개시제로는 ammonium persulfate (APS)와 Potassium persulfate (KPS)를 사용하고 유화제는 30%의 고형분을 가진 S133D와 NP-1050 (40 mol)을 병용 사용하였다. 단량체와 개시제 모두 Aldrich 1급 시약을 사용하였고, 유화제는 동남합성 제품이다.

증류수는 Water Deionizer (DF-500, Crystalab, Inc., U.S.A)를 이용하여 만든 탈 이온수(Deionizer water)를 사용하였다. 피착체는 40×150 mm의 스테인리스강(stainless steel, SUS420J)을 사용하였다. 본 실험에서 사용한 단량체, 유화제 및 개시제의 물성을 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험장치

실험에 사용된 반응기는 Figure 1에서 보는 바와 같은 형태의 용량 1.0 L의 파이렉스 상하 분리형 5구 플라스크를 사용하였다. 교반기는 회전 속도가 0~600 rpm까지 조절되는 것을 사용하였다.

중합온도 조절을 위해 0~110°C까지 정밀 조절되는

Table 2. Polymerization recipe of Seed Binder (wt%/monomer)

	PSA	DW	S133D	NP-1050	2-EHA	BAM	MMA	AA	APS	KPS	Conversion (%)
seed- 1	1	68.5	2	2	58	30	10	2		0.5	84.6
seed- 2	2	68.5	2	2	58	30	10	2	0.5		92.4
seed- 3	3	68.5	2	2	58	30	10	2		0.3	99.6
seed- 4	4	68.5	2	2	58	30	10	2		0.4	99.6
seed- 5	5	68.5	2	2	58	30	10	2		0.5	91.5
seed- 6	6	68.5	1	1	58	30	10	2		0.4	85.4
seed- 7	7	68.5	2	2	58	30	10	2		0.4	96.4
seed- 8	8	68.5	3	3	58	30	10	2		0.4	99.2
seed- 9	9	68.5	3	3	58	30	10	2		0.4	94.1
seed- 10	10	68.5	3	3	58	30	10	2		0.4	99.7
seed- 11	11	68.5	3	3	58	30	10	2		0.4	98.1
seed- 12	12	68.5	3	3	58	30	10	2		0.4	90.3

항온조를 사용하였으며, 중합도중 증발에 의한 물의 손실을 방지하기 위해 환류냉각기를 설치하고 이음부분은 테프론 테이프로 밀봉하였다.

2.3. Pre-emulsion 제조

50°C의 이온교환수와 음이온(S133D) 및 비이온(NP-1050) 유화제를 500 mL 비이커에 넣고 30 rpm로 교반하면서 유화제를 10 min간 용해하였다. 그리고 30 rpm 교반 속도에서 중합에서 사용될 단량체를 30 min 동안 천천히 주입한 뒤 다시 30 min간 교반하여 pre emulsion을 제조하였다.

2.4. Seed 바인더 중합

Seed 바인더 중합으로 Table 2의 조성변화로 60%의 고형분으로 제조하기 위하여 개시제의 종류와 농도, 유화제 농도 및 중합온도를 변화시켜 중합조건을 산출하였다. 먼저 1.0 L 5구 반응기에 이온교환수와 pre emulsion 용액 5 wt%/monomer를 주입 후 반응기 내부온도를 80°C로 고정시킨 후 3.00%로 희석된 개시제 KPS 중 30 wt%를 주입 후 30 rpm의 교반속도에서 30 min간 초기 중합을 진행하였다. 초기 중합 진행 후 나머지 pre emulsion용액 및 KPS를 4 hr 동안 적하하여 seed 중합을 계속 진행시켰다. 적하 종료 후 80°C에서 1 hr 동안 숙성 후 50°C 이하로 냉각하여 필터링 및 후처리를 하였다. Table 2에 seed 바인더 조성을 나타내었다.

2.5. 점착제 중합

Seed 바인더제조와 마찬가지로 Table 3과 같은 조성변화로 60%의 고형분의 점착제를 중합 하였다. 먼저, 1.0 L 5구 반응기에 이온교환수, 완충제인(Na₂CO₃) 및

일정량의 seed 바인더를 주입하였다. 플라스크 내부온도를 80°C로 승온시키고 중합에 사용될 단량체를 pre emulsion화 한 후 개시제와 함께 4 hr 동안 정량 적하하여 중합을 진행하였다. 단량체 pre emulsion시 seed 바인더가 함유한 유화제의 량을 다음의 식 (1)으로 계산 후 seed 바인더 중합에서 설정된 최적의 유화제 함량에서 감해주어 전체적인 유화제 함량을 변화가 없다.

$$(A \times B) \times C = D \quad (1)$$

A = seed 바인더 함량

B = seed 바인더의 고형분

C = Seed 바인더 중합 중 사용된 S133D 및 NP-1050의 함량

D = 사용된 seed 바인더가 함유한 유화제 함량

Emulsion액 적하 종료 후 중합 온도(80°C)에서 1 hr 동안 숙성하여 중합을 종결하고, 50°C 이하로 냉각 후 필터링 및 후처리를 하였다.

2.6. 전환율

중합시간에 따른 전환율(%)은 중량 감소법으로 계산하였다. 고형분은 일정한 시간 간격을 두고 채취한 시료를 알루미늄 접시에 담아 105°C에서 3 hr 동안 건조 후 다음 식 (2)와 같이 전환율을 계산하였다.

$$conversion(\%) = \frac{100 W_d}{W_t T_s} \quad (2)$$

W_d : 채취한 시료무게 (g)

Table 3. Polymerization recipe of water born acrylic adhesive using seeded polymerization (wt%/monomer)

PSA's	DW	S133D	NP-1050	Seed binder (wt%/monomer)	Na ₂ CO ₃	2-EHA	BAM	MMA	AA	KPS	Conversion (%)
SP- 1	64.54	3.00	3.00	0	0.1	58	30	10	2	0.4	99.1
SP- 2	63.19	2.81	2.81	3	0.1	58	30	10	2	0.4	99.6
SP- 3	62.88	2.69	2.69	5	0.1	58	30	10	2	0.4	99.4
SP- 4	61.05	2.56	2.56	7	0.1	58	30	10	2	0.4	99.1
SP- 5	61.05	2.37	2.37	10	0.1	58	30	10	2	0.4	99.8
SP- 6	61.05	2.56	2.56	7	0.1	57	30	10	1	0.4	99.1
SP- 7	61.05	2.56	2.56	7	0.1	56	30	10	2	0.4	99.7
SP- 8	61.05	2.56	2.56	7	0.1	55	30	10	3	0.4	99.5
SP- 9	61.05	2.56	2.56	7	0.1	54	30	10	4	0.4	99.6
SP-10	61.05	2.56	2.56	7	0.1	53	30	10	5	0.4	99.4

W_i : 건조 후의 시료무게 (g)

T_s: 100% 전환시의 이론적인 고형분값(분율)

2.7. 점도 측정

Seed 바인더 및 점착제의 점도는 Brookfield Viscometer LVDV-III 모델을 사용하여 25°C의 일정한 온도에서 64 번 스피ndl을 사용하여 15 rpm에서 측정하였다.

2.8. 평균 입자경 및 입도분포 측정

측정 시료를 0.5%로 희석 후 COULTER사의 LS230 Model을 사용하였다. 측정 시 run time은 60 s로 하였으며 0.04~2,000 um 범위에서 측정하였다.

2.9. 분자량 측정

동점도(kinematic viscosity) 측정을 통해 상호 비교하였다. 실험에 사용된 동점도계는 ISO/DIS 3105, ASTM D 2515 규격에 따라 Capillary Viscometer 525-33/IIIc type 을 사용하였으며, SCHOTT사의 Viscometer Bath CT-52 모델을 이용하여 측정 온도를 조절하고, 동일 회사의 Automatic viscometer인 AVS370 모델을 연결하여 동점도 측정 조건을 조절하였다. 점도계로 측정된 점성도는 식 (3)에 의해 결정된다[15].

$$\eta = \kappa \cdot t \quad (3)$$

η = 유체의 점도

κ = 점도계의 보정계수[mm²/s²]

t = 유체가 점도계 모세관 상부에서 하부를 통과하는 시간(s)

식 (3)에 의해 구해진 유체의 점도를(η) 이용하여 상대점도를 구하고 비점도와 환산점도를 구한 뒤 분자

량을 계산하였다.

2.10. 점착시편 제조

점착시료는 Baker Applicator YBA-2 모델을 사용하여 이형지(release paper)에 20 um로 도포 후, 90°C의 온도에서 5 min 간 건조하여 필름을 얻었다. 그 후 PET 필름에 건조된 점착제 필름을 전사시키고 너비와 길이가 각각 25 mm, 15 mm로 되게 절단하여 5매를 채취하고 50°C에서 24 hr 동안 aging 후 시편을 얻었다. PET Film 에 전사된 점착제의 두께는 마이크로미터(micrometer)를 사용하여 측정하였다.

2.11. 점착박리강도

한국공업규격 KS A1107의 4항에 표시된 방법으로 측정하였다. 점착박리강도 측정전 피착체로 사용된 SUS판의 표면을 #800번 연마지를 사용하여 20회 왕복 연마 후 EA (Ethyl Acetate)를 사용하여 세척하였다. 세척된 피착체 표면에 시험편을 2 kg의 중량을 가진 로울러로 2회 왕복하여 압착 후 박리강도시험기(KUTM-50, K1-PAE E&T Co.)를 사용하여 300 mm/min의 속도로 20 min (초기점착박리강도), 24 hr (후기점착박리강도), 36 hr (상태점착박리강도)의 간격으로 5회 측정하여 평균값을 취하였다.

2.12. 유지력

시험편을 시험판(SUS)의 한 끝에 붙이고 로울러로 2 회 왕복하여 압착시킨 다음 30 min 후 시험편의 한 끝을 멈춤쇠로 고정시키고 시험판 및 시험편의 수직으로 매달리도록 접어 포갠 부분의 끝에 하중 1 kg의 추를 부착하여 시험편이 시험판에서 떨어질 때까지의 시간을 상온에서 5회 측정하여 평균값을 취하였다.

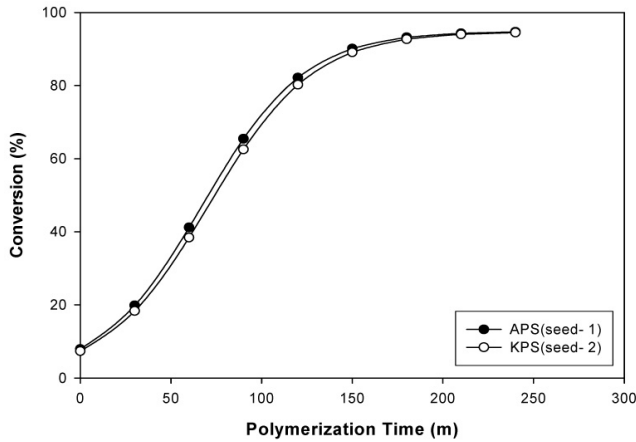


Figure 2. Effect of kind of initiator on the conversion of seed binder polymerization.

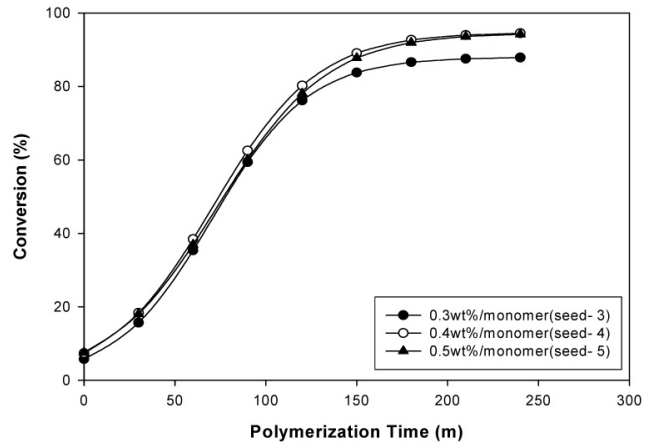


Figure 4. Effect of KPS concentration on the conversion of seed binder polymerization.

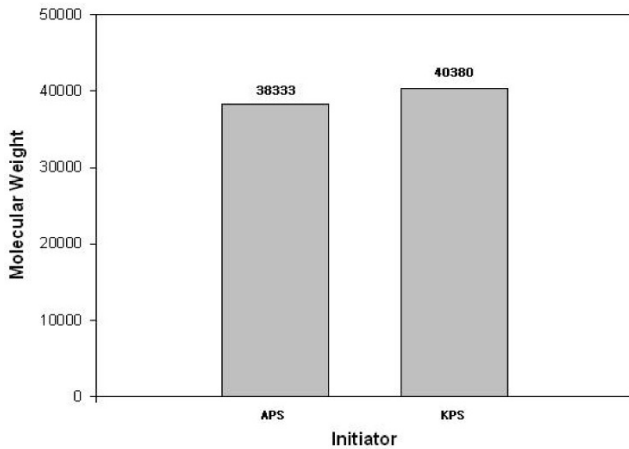


Figure 3. Effect of kind of initiator on the molecular weight of seeded polymerization.

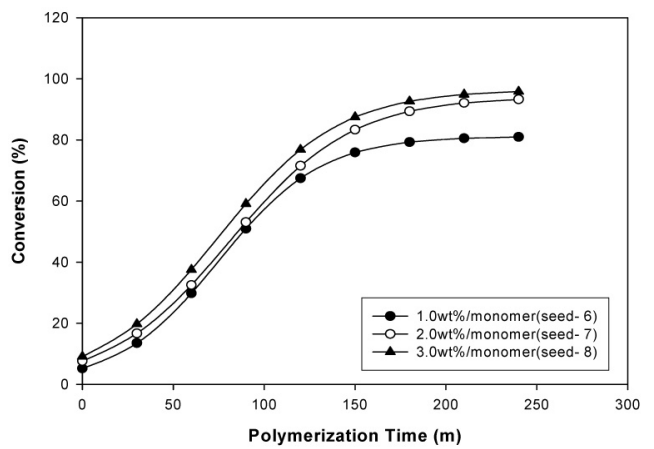


Figure 5. Effect of surfactant concentration on the conversion of seed binder polymerization.

3. 결과 및 토론

3.1. 개시제 영향

Figure 2는 개시제 선정을 위해 단량체 대비 0.5 wt%/monomer의 APS와 KPS를 사용하고 80°C의 중합온도에서 seed 바인더 중합 중 전환율을 측정 비교 한 것이다. Figure 2에서 볼 수 있듯이 APS가 KPS에 비해 수상에서의 낮은 분해 온도를 가지고 있기 때문에 측정 시간당 전환율이 조금 높은 것을 볼 수 있으나 240 min 동안 중합 후 전환율 측정시 APS 99.1%, KPS 99.4%로 KPS를 사용해 중합했을 때 좀더 높은 전환율을 나타내었다. 그러나 두 개시제 모두 99.0% 이상의 전환율 측정 결과를 나타내어 비교하기가 어렵다고 판단되어 Figure 3과 같이 개시제 종류에 따른 분자량 변화를 측정하여 비교하였다. 그림에서 보는 바와 같이 개시제 종류에 따른 분자량은 KPS를 사용하여 중합했을 때 40,380로

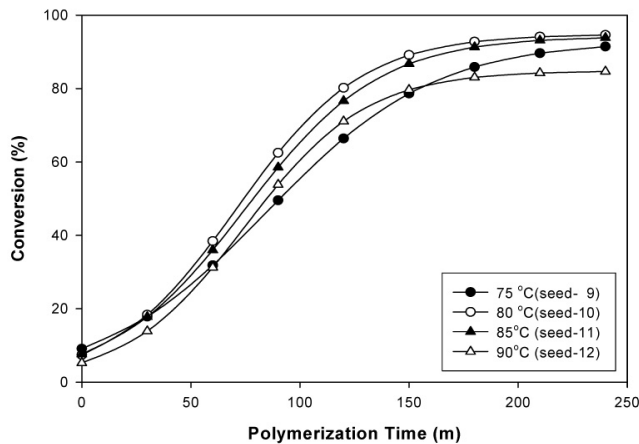
APS를 사용한 중합에 비해 높은 분자량을 나타내었다.

점착제는 응집력과 기계적 물성을 요구하는데, 이는 분자량과 밀접한 관계가 있다. 즉, 일정 수준의 분자량을 가진 점착제 일수록 응집력과 점착박리강도, 유지력 및 내열성과 같은 기계적 물성이 우수해진다. 따라서 충분한 응집력과 높은 기계적 물성을 얻기 위해 중합 개시제는 KPS로 하였다.

Figure 4는 Seed binder 제조에서 최적 개시제인 KPS 농도가 전환율 미치는 영향을 조사하기 위해 80°C의 중합온도에서 KPS의 농도를 0.3~0.5 wt%/monomer로 변화시켜 바인더를 중합하여 시간에 따른 전환율을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 0.4 wt%/monomer의 KPS 농도에서 99.4%로 가장 높은 전환율을 나타내었다. 그리고 0.3 wt%/monomer의 경우 생성되는 라디칼이 적어 단량체와의 충돌이 감소되어 상대적으로 낮은 91.5%의 전환율을 나타내었다. 0.5 wt%/monomer는 0.4

Table 4. Particle size of PSA viscosity and film state at the different seed binder concentration

PSA's	Seed Binder concentration (wt%/monomer)	Z Average (nm)	Viscosity (cps)	Application to release paper
SP-1	0	98	120,000	appearance line
SP-2	3	264	580	appearance hole
SP-3	5	324	880	appearance hole
SP-4	7	714	2,100	clear film
SP-5	10	299	3,800	clear film

**Figure 6.** Effect of polymerization temperature on the conversion of seeded polymerization.

wt%/monomer의 전환율과 마찬가지로 99% 이상의 높은 전환율을 나타내었으나 중합 열로 인해 입자 표면에 흡착되어 있던 유화제 보호 층이 파괴되어 응집물이 생기는 불안정한 에멀전 상태를 나타내었다.

3.2. 유화제 영향

Figure 5는 seed 바인더 중합에서 최적의 유화제 양을 구하기 위하여 0.4 wt%/monomer의 KPS를 개시제로 하고 유화제의 양을 Table 1의 seed 6~8 같이 1.0~3.0 wt%/monomer로 변화시켜 이에 따른 전환율을 측정하는 것이다.

그림에서 보는 바와 같이 유화제로 사용된 S133D와 NP-1050의 양을 각각 1.0 wt%/monomer로 했을 때, 85.4%의 전환율을 나타내었으나, 2.0 wt%/monomer 92.5%, 3.0 wt%/monomer 96.3%의 전환율을 나타내어 유화제의 양이 증가 할수록 높은 전환율을 나타내었다. 이 같은 현상은 유화제의 양이 증가함에 따라 좀더 많은 미셀이 생성됨으로써 단량체 분자가 미셀 속 친유성 부분으로 용해되어 들어가 monomer-swollen micelles을 형성한 후 수상에 분해된 라디칼이 흡수되어 동시에 여러 장소에서 중합이 개시되어 고분자 입자가 형성되고 이 입자들이 성장 반응하므로 나타난 결과이다. 여기서 3.0

wt%/monomer의 유화제를 사용했을 때 응집물이 없는 깨끗한 입자를 제조할 수 있었다. 따라서 최적 유화제 함량은 각각(S133D, NP-1050) 3.0 wt%/monomer로 되었다.

3.3. 중합온도

Figure 6은 최적의 중합 온도 결정을 위하여 개시제로 단량체 대비 0.4 wt%/monomer의 KPS로 중합온도를 75°C, 80°C, 85°C 및 90°C로 변화시켜 seed 바인더 중합 중 전환율을 측정하는 것이다.

그림에서 보는 바와 같이 중합온도가 상승하게 되면 개시제 분해 속도가 빨라져 라디칼 발생이 용이하므로 75°C 94.1%에서 80°C 99.7%로 전환율이 상승하였지만, 85°C, 90°C의 경우 80°C로 중합했을 때보다 상대적으로 낮은 85°C 98.1%, 90°C 90.3%의 전환율을 나타내고 응집물이 생성되었다. 이같은 결과는 중합온도가 올라감에 따라 단량체 보호콜로이드와 중합장소 제공 역할을 하는 미셀이 물에 용해되어지는 양이 점점 증가하게 되어 반응 장소가 줄어들고 수상에 존재하는 단량체가 증가하여 나타난 결과이다. 따라서 응집물 생성 없이 높은 전환율을 얻을 수 있는 80°C가 최적의 중합온도이다.

최적의 중합 개시제는 0.4 wt%/monomer농도의 KPS, 유화제 함량은 3.0 wt%/monomer, 중합온도는 80°C였다. 따라서 이후 점착제 중합은 최적중합 조건에서 중합된 Table 1의 seed-10을 사용하여 관련 중합을 진행하였다.

3.4. 기계적 물성

Table 4는 seed 바인더 없이 중합된 점착제(SP-1)와 Table 2의 seed-10 바인더 함량에 따라 중합된 점착제(SP-2~5)의 점도 및 이형지에 대한 필름형태를 측정하여 SP-1~5로 나타내었다. 표에서 seed 바인더를 사용하지 않은 SP-1의 경우 120,000 cps의 높은 점도를 나타내어 흐름성이 없는 상태를 나타내었으나, seed 바인더 존재 하에서 중합된 SP-2~5의 경우 580 (SP-2)~3,800 (SP-5) cps범위의 점도를 나타낸 것을 볼 수 있다. 이와 같은 현상을 분석하기 위해 평균 입자경 및 입도분포 분석하여 Figure 7, 8에 나타내었다. Figure 7은 seed 바

Table 5. Particle size of PSA's viscosity at the different AA (acrylic acid) concentration

PSA's	Seed binder concentration (wt%/monomer)	AA concentration (wt%/monomer)	Z average (nm)	Viscosity (cps)
SP-6	7	1	113	1,550
SP-7	7	2	121	1,540
SP-8	7	3	126	1,660
SP-9	7	4	124	2,200
SP-10	7	5	-	45,000

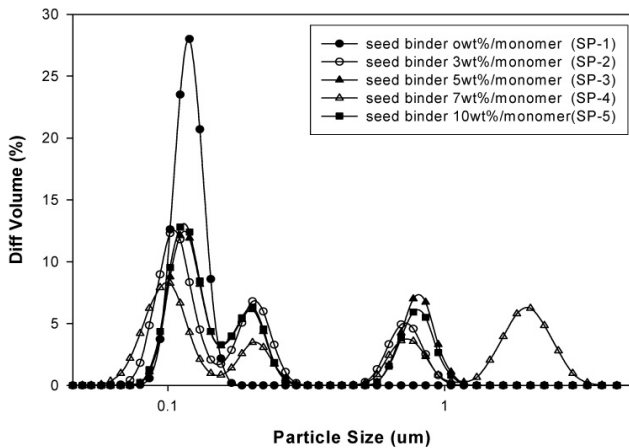


Figure 7. Particle size of PSA at the different seed binder concentration.

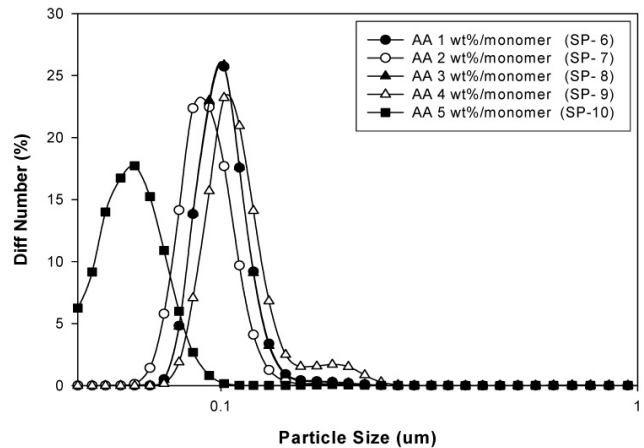


Figure 8. Particle size of PSA at the different AA (acrylic acid) concentration.

인더를 사용하지 않고 최적 중합조건에서 중합된 SP-1은 98~110 nm 사이의 매우 좁은 입도 분포를 가지고 있기 때문에 입자간 운동성이 떨어져 높은 점도를 나타낸 것으로 보이고, SP-2~4의 경우 seed 바인더 함량이 증가함에 따라 중합단량체 emulsion시 사용되는 유화제의 함량이 감소하게 됨으로써 emulsion시 생성되는 미셀의 사이즈가 불균일하게 커지게 되고 입자간 운동성이 높아져 낮은 점도를 나타낸 것으로 사료된다.

Table 4에 나타난 이형지(release paper)에 도포시 필름형성 정도를 관찰한 결과를 보면 seed 바인더의 함량이 3, 5 wt%/monomer일 경우 낮은 점도를 나타내어 이형지에 도포시 홀이 생겨 평활한 필름은 얻지 못하였고 7, 10 wt%/monomer인 경우 각각 평활한 필름을 얻을 수 있었다. 하지만 10 wt%/monomer의 seed 바인더를 사용한 경우 7 wt%/monomer의 seed 바인더를 사용한 경우에 비해 높은 점도를 나타내기 때문에 점착제 중합 시 최소 seed 바인더의 함량은 7 wt%/monomer가 최적임을 확인하였다.

3.5. AA함량 변화

저점도 점착제 중합에서 카르복실기를 가진 기능성 단량체인 AA함량 변화가 점착제 중합과 기계적 물성

(점착박리강도, 유지력)에 어떠한 영향을 미치는지 확인 하기위해 Table 3의 SP-6~10과 같이 2-EHA의 함량은 감소시키고 AA의 함량을 1~5 wt%/monomer로 증가시켰다.

Table 5는 AA함량 변화에 따른 점도 변화를 측정된 결과 AA의 함량이 증가함에 따라 1,550 (SP-6)~2,200 (SP-9) cps로 점도가 증가하였으나 5 wt%/monomer (SP-10)의 AA를 사용했을 때 45,000 cps의 점도를 나타내어 흐름성이 없는 상태를 나타내었다. 즉, 강산인 AA 함량이 증가함에 따라 점점 불안정한 emulsion 상태가 대고 이를 안정화시키기 위해 AA가 최대한 분산된 상태의 작은 미셀이 형성되고 이 미셀이 중합되어 점점 점도가 상승하기 때문이다.

Figure 9는 AA함량이 증가함에 따라 점착제 필름과 피착제 사이에 2차 결합인 수소결합이 증가하여 초기, 후기 및 상태 점착박리강도가 점점 상승하여 4 wt%/monomer의 AA를 사용한 SP-9의 경우 3.11 kg/2.5 cm로 가장 높은 상태점착박리강도를 나타내었다. AA함량이 5 wt%/monomer인 SP-10은 점착제로서 사용할 수 없는 높은 점도를 나타내었기 때문에 측정하지 않았다.

Figure 10은 SP-6~9의 유지력을 측정한 것으로 AA 함량이 증가함에 따라 유지력이 증가하는 경향을 나타

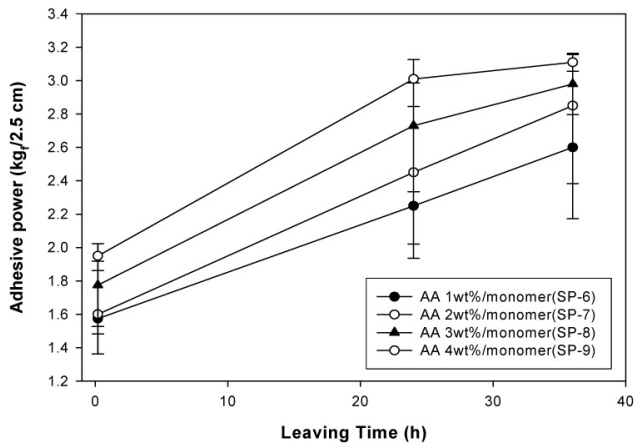


Figure 9. Adhesive power of PSA at the different Acrylic Acid concentration.

내었는데, 이는 AA 함량이 증가하면 카르복실기와 금속 이온(K^+)의 이온결합과 카르복실기간의 결합으로 인해 점착제 내부의 강성도가 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

4. 결 론

고 고형분 점착제의 흐름성 개선을 위해 아크릴계 단량체인 2-EHA, BAM, MMA와 관능성 단량체인 AA를 사용하여 seed 바인더 중합의 최적조건에서 점착제 중합을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Seed 바인더 중합 중 최적 중합 조건 산출 시 최적의 유화제 함량은 S133D, NP-1050 각각 3.0 wt%/monomer, 중합 개시제는 0.4 wt%/monomer 농도의 KPS였으며 중합온도는 80°C이다.

2) 7 wt%/monomer의 seed 바인더를 사용해서 점착제를 중합 했을 때, 60%의 고형분에서 2,100 cps의 낮은 점도를 나타내고 깨끗한 점착제 필름이다.

3) 점착제 중합에서 AA 함량이 증가함에 따라 점도가 증가하였으며, 4 wt%/monomer의 AA를 사용했을 때 3.11 kg/2.5 cm로 가장 우수한 점착바리강도와 유지력을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 동아대학교 학술연구비 지원에 의해서 진행되었으므로 이에 감사드립니다.

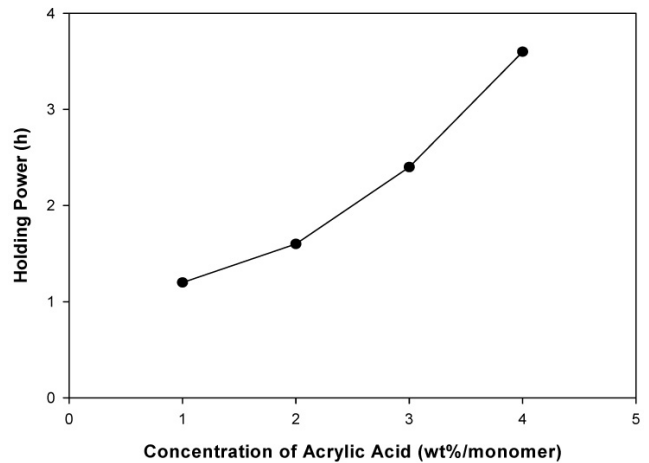


Figure 10. Holding power of PSA at the different acrylic acid concentration.

참 고 문 헌

1. C. Wangman., *Adhesives Age*, **20**(4), 23 (1977).
2. K. C. Stueben., *Adhesives Age*, **20**(6) 16 (1977).
3. F. M. Mussur., *Adhesives Age*, **19**(17), 38 (1976).
4. A. J. Kinloch, "Adhesion and Adhesives", Science and Technology (1986).
5. P. Tordjeman and E. Papon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1201 (2000).
6. W. W. Mooncai, *Adhesives Age*, **31**, 33 (1998).
7. F. T. Sanderson, *Adhesives Age*, **26**, 26 (1983).
8. E. B. William, *Adhesives Age*, **28**, 28 (1985).
9. A. J. Kinloch, "Adhesion and Adhesives", Science and Technology (1986).
10. A. J. Backhouse, U. S. Patent 4, 403, 003 (1983).
11. K Y. Bing and Y. I Park, *Polymer Science and Technology*, **6**(6), 585 (1995).
12. S. Donatas, *Handbook of Pressure-Sensitive Technology and Applications*, p. 444 (2002).
13. J. I. Amalvy, *Journal of Applied Polymer Science*, **59**, 339 (1996).
14. O. Ben-Zion and A. Nussinovitch, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **16**, 599 (2002).
15. D. H. Sim and S. D. Seul, *Polymer (Korea)*, **33**, 1 (2009).