

## 경화제와 점착부여제가 아크릴 고무점착제의 내열성에 미치는 영향

남경민<sup>1</sup> · 김철용<sup>1</sup> · 김은선<sup>2</sup> · 김광제<sup>2</sup> · 최우진<sup>2</sup> · 김기태<sup>3</sup> · 박명철<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>씨엔에이텍(주) · <sup>2</sup>한국화학연구원(주) · <sup>3</sup>㈜케이비어드하시브즈  
(2017년 10월 27일 접수, 2017년 11월 15일 수정, 2017년 11월 29일 채택)

### A Study on the resistance of acrylic rubber pressure sensitive adhesives with curing agents and tackifiers

Kyong min Nam<sup>1</sup> · Chul Yong Kim<sup>1</sup>, Eun Seon Kim<sup>2</sup>, Woo Jin Choi<sup>2</sup>, Kwang-Je Kim<sup>2</sup>, Ki-Tae Kim<sup>3</sup> and Myung-Chul Park<sup>1†</sup>

<sup>1</sup>R&D Center, C&A Tech Corporation 405-126, Pildong-ro Igil, Jung-gu Seoul, 04620, Korea

<sup>2</sup>Chemical Materials Solutions Center, KRICT, 141 Gajeongro, Daejeon 305-600, Korea

<sup>3</sup>R&D Center, 391 Nohae-ro Dobong-gu, Seoul, 132-899, Korea

(Received October 27, 2017; Revised November 15, 2017; Accepted November 29, 2017)

**요약:** 본 연구에서는 2-ethylhexyl acrylate, styrene, butadien, 2-hydroxyethyl acrylate, acrylic acid 등의 단량체 조성과 개시제 함량을 조절하여 아크릴고무 점착제를 합성하였다. 제조된 점착제를 이용하여 점착부여제와 경화제를 변화시켜 초기점착력, 점착력, 유지력, 그리고 내열성을 측정함으로써 그 영향을 조사하였다. 실험 결과 개시제의 함량이 증가하면 분자량이 감소하여 초기점착력과 점착력이 증가하였으나, 유지력과 내열성은 감소하는 것을 확인 할 수 있었다. 점착부여제에 따른 물성 변화는 점착부여제의 함량을 높일수록 일정 수준까지는 점착력이 높아 졌으나, 초기점착력과, 유지력, 내열성에서는 함량변화에 따른 물성변화가 크지 않았다. 경화제 함량에 따른 물성 변화는 경화제의 함량을 높일수록 경화밀도가 증가하여, 초기점착력과 점착력은 감소하였고 반면에 유지력과 내열성은 높아지는 경향을 나타내었다.

**Abstract:** In this study, acrylic rubber pressure sensitive adhesives was polymerized with 2-ethylhexyl acrylate, styrene, butadiene, 2-hydroxyethyl acrylate, and acrylic acid by controlling the initiator content. The initial tackiness, peel strength, holding power, and heat resistance of the PSAs were investigated by changing the content of tackifier and curing agent. The results showed that the initial tackiness and peel strength increased as the content of tackifier increased, whereas the holding power decreased. Also, the results exhibited that that the initial tackiness, peel strength, and heat resistance decreased as the content of curing agent increased, whereas the holding power and decreased.

**Keywords:** curing agent, tackifier, pressure sensitive adhesives, heat resistance, acrylic, rubber

<sup>†</sup> Corresponding author: Myung-Chul Park (park.myungchul@gmail.com)

## 1. 서 론

점착테이프는 광학용, 터치패널용, 도장 마스크용, 그리고 표면보호용 등 전기전자 및 자동차 분야를 비롯하여 산업 전반에 걸쳐 다양한 분야에 사용되고 있다[1~6]. 최근 전세계적으로 고온에서 견딜 수 있는 내열성이 우수한 점착테이프가 자동차 마스크용, 강판의 레이저 커팅 표면보호용, 전선 피복용 및 기타 열을 발생시키는 전자기기 등에 대부분 사용되고 있는 추세이다. 일반적으로 자동차 산업에서 적용되는 범용 클로스테인프 (Cloth tape)는 면, 레이온과 같은 섬유 직조물에 폴리에틸렌, 아크릴 수지로 코팅하여 기재용 필름을 제조하여 천연고무계 점착제를 코팅하여 주로 마스크, 보수용, 번들링 용도에 적용되고 있으나, 섬유직조물 자체 인장강도가 낮고 UV 안정성 및 내후성이 떨어질 뿐만 아니라, 100°C 이상의 내열성이 요구되는 용도에 적용시 낮은 내열성 문제로 적용이 거의 불가능하다. 그러므로 고내열, 내 UV 점착테이프 및 레이저 가공용과 같이 특수용도의 점착테이프는 전량 수입에 의존하고 있는 실정이다. 현재 선진국은 특수용도인 자동차 마스크용 내열 점착테이프는 대부분 경화제 및 점착부여수지 이용한 변성 고무계 점착제가 주를 이루고 있으며, 200°C 이상의 고내열이 요구되는 경우에는 실리콘계 점착제를 이용하여 내열성을 향상시키는 연구 등이 많이 수행되고 있다. 따라서 본 연구에서는 고내열성 및 UV 안정성을 가진 프리미엄급 클로스테인프용 점착제를 제조하기 위해 단량체와 개시제 함량을 조절하여 용액중합을 수행하였다. 제조된 기능성 아크릴 고무계 베이스 점착 수지를 제조하고 그 제조된 점착수지에 각종 첨가제인 경화제, 가교제, tackifier 등 배합 조건을 다양하게 변화시켜 점착물성을 평가하였다[7~9].

## 2. 실 험

### 2.1. 시약 및 재료

본 연구에 사용된 재료로는 단일 단량체로 2-에틸헥실 아크릴레이트(2-Ethylhexyl acrylate, Junsei), 스타이렌(Styrene, Junsei), 부타디엔(Butadien, Aldrich), 2-히드록시에틸 아크릴레이트(2-Hydroxyethyl acrylate, Aldrich), 아크릴산(Acrylic acid, Aldrich), 아크릴로니트릴(Acrylonitrile, Aldrich), 용매로는 톨루엔(Toluene, Aldrich)을 사용하였다. 중합 저해제로는 1-Dodecanethiol (1-DDT)이 사용하였다. 개시제는 열분해형 개시제인 아조비스이소부티로니트(2,2'-Azobis(2-methylpropionitrile), Aldrich)을 사용하였다. 점착부여제는 Arakawa Chemical Industries Co., Ltd의 TAMANOL 803L(Terpene resin), 경화제는

Coronate LS (Polyisocyanate, Nippon Poly Urethane Industry Co., Ltd)를 사용하였다. 중합장치는 4구 플라스크에 환류냉각기, 교반기, 질소주입구, 온도계가 장착된 4구 3L반응기를 사용하여 실험하였다. 개시제가 반응할 수 있는 온도로 올리기 위해 수조(water bath)를 사용하였다.

Table 1. Recipe for Solution Polymerization

Components	Amount(g)				
	A	B	C	D	E
Products					
Toluene	1050	1050	1050	1050	100
AA	8.1	8.1	8.1	8.1	8.1
Styrene	210	210	210	210	210
Butadien	9	9	9	9	9
AN	150	150	150	150	150
HEA	30	30	30	30	30
1-DDT	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
<b>AIBN</b>	<b>0.36</b>	<b>0.45</b>	<b>0.54</b>	<b>0.63</b>	<b>0.72</b>

### 2.2. 실험방법

4구 3L플라스크에 단일 단량체와 용매를 Table 1에 있는 비율로 투입하고 산소를 차단하기 위해 질소 charging 시켜주었다. 일정 온도에서 1시간동안 교반 후 개시제를 투입해 개시시켰다. 개시가 되면 반응기의 온도를 낮춰 반응을 종결 시켰다. 고형분은 49.58%이다. 자세한 비율은 Table 1에 기재되었다.

본 실험에서 점착테이프를 제조하기 위한 피착제는 PET (Polyethylene terephthalate) 75 $\mu$ m 필름을 사용하였다. 아크릴 점착제를 PET에 코팅하기 위해 베이커 어플리케이터 (Baker applicator)를 사용하여 자동코팅기로 일정하게 코팅한 후 120°C 건조 오븐에서 2분 동안 건조 시켜 점착제 시편을 제조하였다. 제조된 점착제의 분자량측정은 오븐에서 건조된 점착제를 테트라하이드로 퓨란(THF)에 녹여 Waters사 GPC (Gel permeation chromatography)를 이용하여 측정하였다.

### 2.3. 점착물성 측정 방법

#### 2.3.1. 박리강도 측정 방법

ASTM D3330에 의한 방법으로 유리 시험편의 표면을 세척한 다음 자동 코팅기를 이용하여 시험편을 25 mm × 30 mm의 크기로 절단하여 3매를 채취하여 시험편의 점착면을 아래로 향하도록 붙여 자동식 압착 롤러 장치로 300 mm/min 속도로 왕복 1회 압착시켰다. 30분 후 180° 박리 강도기(Peel tester, Mecmesin Ltd., England)를 사용하여 시험편이 박리하면서 걸리는 하중을 측정하여 평균치로 점착력을 구하였다.

2.3.2. 점도 측정 방법

Brookfield사의 Model DV II+ viscometer RV type을 사용하였고, 500ml PE bottle에 시료를 채취 후 25℃에서 No.3 Spindle을 이용, 여러번 측정 하여 평균값을 구하였다.

2.3.3. 초기점착력 측정 방법

초기점착력은 ASTM D3121에 의한 방법으로 코린스(주)의 TT-100 Rolling Ball Tack Tester를 사용하였다.

2.3.4. 유지력 측정 방법

ASTM D3654 규격에 따라 진행하였으며 항온 유지 오븐은 기베이엔티(주)사의 Holding power tester를 사용하였다. 시험편을 25mm의 접착 면적으로 부착한 후, 자동식 압착 롤러 장치로 300 mm/min 속도로 왕복 1회 압착 시켰다. 30분 후 하중을 걸고 60℃로 항온 유지하면서 최종 탈락 할 때까지 걸리는 시간을 측정하였다.

2.3.5. 내열성 측정 방법

내열성 오븐은 기베이엔티(주)의 Holding power tester를 사용하였다. 시험편을 25mm의 접착 면적으로 부착한 후, 자동식 압착 롤러 장치로 300mm/min 속도로 왕복 1회 압착 시켰다. 30분 후 180℃ 항온 오븐에 시험편을 25mm X 25mm의 접착 면적으로 부착한 후, 하중을 걸고 최종 탈락 할 때까지 걸리는 시간을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 개시제 함량에 따른 물성

점착부여제와 경화제를 첨가하지 않은 수지에 대하여 물성 테스트를 진행하였다(Figure 1). 분자량(Molecular weight)은 개시제 함량이 증가할수록 줄어드는데, 이는 개시제 함량이 증가하면 라디칼 수가 증가하기 때문에 반응초기에 보다 많은 모노머와 반응이 일어나 충분한 사슬성장이 어려워 분자량이 감소하는 것으로 보인다. 그리고 분자량이 감소하고, 걸리는 토크 힘이 작아지기 때문에 점도(Viscosity)도 감소하는 것으로 보인다. 점착력(Peel strength)은 개시제 함량이 증가할수록 증가하는 경향을 보이는데, 분자량이 작아질수록 사슬분자의 운동이 용이하기 때문이다.

반대로 초기점착력(Initial tackiness)은 점착력과 실험 값의 범위 내에서는 분자량이 감소하면 점착제 내부의 힘(Cohesion strength)이 감소하는 걸 볼 수 있다. 유지력(Holding power)은 개시제 함량이 증가하는 경우 분자량이 감소하면서 얽힘(Entanglement)에 의해 분자의 운동이 제약을 받고 내부 응집력이 증가하여 외부 힘에 대한 저항력이 커서 유지력은 증가하는 추세를 보이고 있다.

내열성(Heat resistance)은 분자간의 응집력이 높아질수록 (분자량 증가) 외부에너지 변화에 대한 저항성이 강해지기 때문에 나타나는 것으로 판단된다.

3.2. 점착부여제(Tackifier) 함량에 따른 물성

개시제 함량에 따른 물성에서 결론을 얻어 내열성이 가장 높았던 A에 점착부여제를 고형분 대비 0~45%까지 첨가하여 물성 테스트를 진행 하였고(Table 2), 물성 테스트 결과를 Figure 2에 표시하였다. 점착부여제의 고형분은 50%로 맞추어 진행하였다.

점착력(Peel strength)은 점착부여제의 함량이 0~30wt%까지 증가함에 따라 점착력이 증가하는 경향을 보이나 과량으로 첨가하면(45wt%) 감소한다. 이는 저분자량인 점착부여제가 과량으로 투입 시 수지 내부의 점착력을 감소 시키기 때문으로 판단된다. 초기점착력(Initial tackiness)의 경우도 점착력의 결과처럼 과량의 점착부여제가 투입(45wt%) 된 시료는 일관성을 보여주지 않는다. 유지력(Holding power)은 저분자량인 점착부여제가 첨가되어 첨가되지 않은 A보다 낮게 나온 것을 확인 할 수 있는데, 저분자량이 내부응집력을 약하게 하여 넣지않은 시료와 비교했을 시 뚜렷한 차이점을 보이지 않았다. 내열성(Heat resistance)은 유지력과 비슷한 경향을 보이며, 점착부여제를 첨가 했을시 증가하거나 감소했는데, 본 실험값 범위내에서 점착부여제에 따른 영향이 크게 없는 것으로 판단된다.

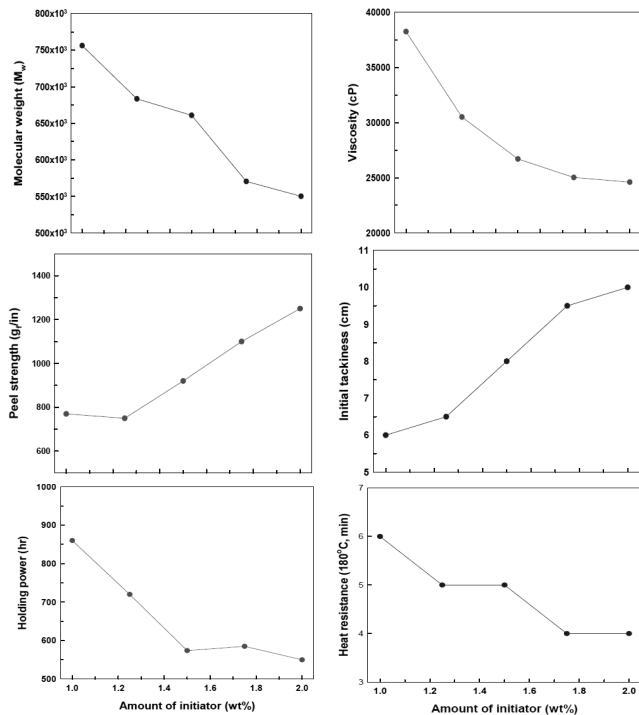
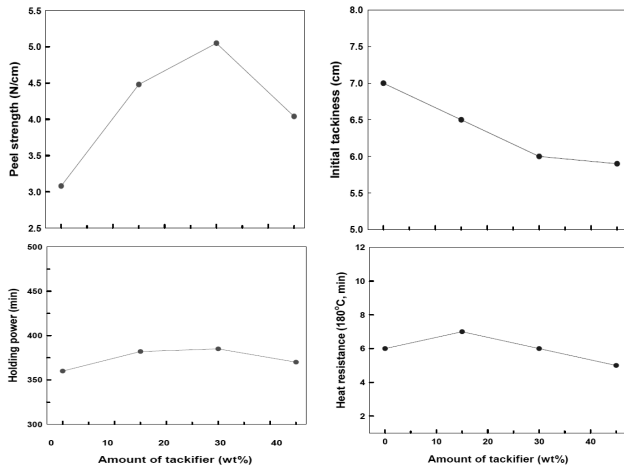


Figure 1. Various Properties of Acrylic adhesives.

**Table 2.** Acrylic adhesive recipes with added Tackifier

Components	Amount(g)			
	A-1	A-2	A-3	A-4
Products	50	50	50	50
Sample A.	50	50	50	50
Tackifier	0	7.5	15	22.5
wt(%)	0	15	30	45



**Figure 2.** Various Properties of added Tackifier.

**3.3. 경화제(Hardener) 함량에 따른 물성**

점착부여제 함량에 따른 물성테스트 결과를 토대로 전체적으로 물성이 좋은 A-3시료를 이용해 경화제 첨가실험을 진행 하였다. 고형분 대비 0~1.5 wt%까지 첨가하여 물성 테스트를 진행하였다 (Table 3). 경화제의 고형분은 50%로 맞추어 진행하였다.

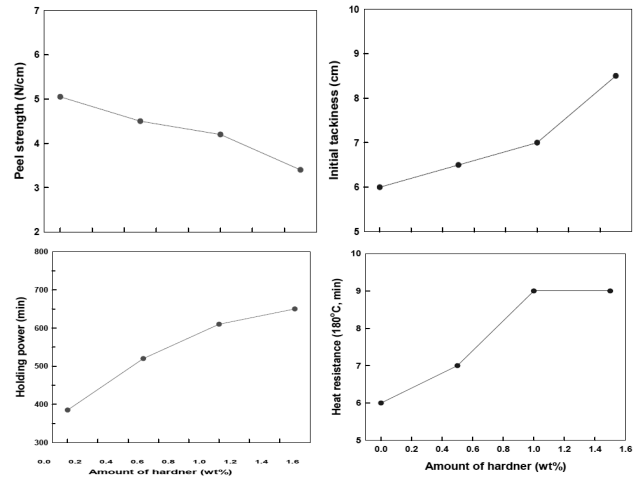
경화제를 첨가하여 물성측정 결과는 Figure 3에 도식되어있다. 점착력(Peel strength)은 경화제가 첨가 될수록 경화밀도(Hardning density)가 높아져 점착력은 감소하는 경향을 나타내었다. 초기점착력(Initial Tackiness)도 이와 같은 이유로 낮아 지는걸 확인 할 수 있었다. 유지력(Holding power)은 경화제가 증가할수록 높아지는 경향을 확인하였다. 경화밀도가 높아지면서 도막의 응집력이 향상되었기 때문이다. 내열성(Heat resistance)도 경화밀도가 높아지면서 더 큰 열에서 분해되는 저항성을 가져 경화제 첨가량이 증가할수록 높아지는 경향을 보인다.

**4. 결 론**

본 연구에서는 아크릴 고무점착제를 합성하고, 개시제 함량을 조절하여 물성의 특성을 살펴보았다. 분자량이 낮아질수록 점착제 내의 작은 사슬분자들이 더 활발하게 움직일 수 있기 때문에 점착력과 초기점착력

**Table 3.** Acrylic adhesive recipes with added Hardener

Components	Amount(g)			
	A-1-1	A-1-2	A-1-3	A-1-4
Products	50	50	50	50
Sample A-1.	50	50	50	50
Hardener	0	0.25	0.5	1.25
wt(%)	0	0.5	1.0	1.5



**Figure 3.** Various Properties of added Hardner.

은 상승하는 것을 확인 할 수 있었다. 반대로 유지력과 내열성은 분자량이 낮을수록 분자간의 응집력이 떨어져 감소하는 경향을 알 수 있었다. 본 실험 범위내에서는 점착부여제를 함량을 최대 30wt%까지는 점착력은 증가하지만 그 이상 첨가하면 저분자량의 점착부여제의 점착제 내부 응집력을 약화시켜 점착력을 감소시키 것을 확인 할 수 있었다. 유지력과 내열성도 저분자량의 점착부여제 영향으로 감소하는 것으로 판단된다. 또한 경화제 함량별 연구결과는 경화도가 높아 질수록 점착력의 감소를 보여주고, 도막의 응집력과 열에 대한 분해저항성이 증가하여 유지력과 내열성이 높아짐을 확인 할 수 있었다.

본 연구에서는 분자량과 점착력, 유지력, 내열성의 관계를 알 수 있었다. 이 결과를 이용하여 점착력과 내열성 모두 만족 할 수 있는 점착부여제와 적절한 경화제를 찾아내면 점착제의 물성 개선에 도움이 될 것으로 기대된다.

**감사의 글**

본 연구는 2016년 중소기업 기술개발사업(S2429 001)의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사 드립니다.

### References

1. B. K. Kim, D. S. Lee, C. H. Do, and H.M Jeong, *Polyurethanes*, 1, 329 (2006).
2. D.satas, *Handbook of pressure sensitive adhesive technology*, 2<sup>nd</sup>, (1989).
3. A. Steve ison and A, M. Priest, *Rubber Chem. Technol.* 64, 545, (1991).
4. S. Kawahara, S. Akiyama, Y. Kano, *Polymer*, 32, 1681, (1991).
5. S. Kawahara, Y. Kano, S. Akiyama, *Int. J Adhesion Adhesives*, 13, 181, (1993).
6. S.Akiyama, Y.Kobori, A.Sugisaki, T.Koyama, I.Akiba, *Polymer*, 41, 4021, (2000).
7. T. T. Chiu, B. P. Thill, and W. J. Fairchok, *Polym. Lamination Coating Conference*, 2, 375, (1985).
8. I. Benedek, M.M. Feldstein, *Technology of Pressure-sensitive Adhesives and Products CRC Press*, (2008).
9. S. Kawahara, S. Akiyama, *Polymer*, 32, 1681, (1991).