

# 아크릴계 점착제의 합성과 그의 점착특성에 관한 연구 : 1. 멜라민 유도체가교에 의한 용액형 점착제

박 홍 수  
명지대학교 화학공학과  
(1992년 8월 24일 접수)

## A Study on the Synthesis of Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives and Its Adhesive Characteristics : 1. Solution Type by Melamine Derivative Crosslinking

Hong-Soo Park

Department of Chemical Engineering, Myong Ji University, Seoul 120-728, Korea  
(Received August 24, 1992)

**요 약 :** 아크릴계 용액형 점착제를 제조하기 위하여 2-디에틸아미노에틸메타크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트 및 아크릴산을 4원공중합시켜 4원공중합체(EBEA)를 합성하였고, EBEA에 가교제인 부톡시메틸멜라민으로서 가교시켜 멜라민 유도체가교 점착제(EBEBA)를 제조하였다. EBEAB를 폴리에스테르 필름에 도포하여 사용농도에 따른 물성변화를 살펴보았는데, 점착제 중 EBEAB-1, -2, -3은 점착력 320~350 g/inch width, 응집력 23시간 이상, 점착성은 5/32~6/32로서 나타나 재박리형 점착제임을 입증하였다. 또한 점착제 가교전 후의 반응메카니즘을 고찰하였고, SEM으로 가교전 후의 점착제 표면구조를 관찰하였다.

**Abstract :** Quaternary polymer(EBEA) was synthesized by quaternary polymerization of 2-diethylaminoethyl methacrylate, butyl acrylate, ethyl acrylate, and acrylic acid. Acrylic solution type pressure-sensitive adhesives(PSA's) of melamine derivative crosslinking PSA's were prepared by crosslinking of EBEA with butoxymethyl melamine. The physical properties of polyester film coated with EBEAB were measured as a function of the concentration. As the result, EBEAB-1, -2, -3 showed peel adhesion of 320~350 g/inch width, shear adhesion of more than 23 hours, and tackiness of 5/32~6/32 ; consequently, it has been proved that these can be used as a removable PSA's. Reaction mechanism before and after crosslinking of PSA's was proposed, and surface structure of PSA's before and after crosslinking was characterized by SEM.

## 서 론

점착제에 관한 본격적인 연구의 시초는 Drew<sup>1,2</sup>이 고무에 산화아연과 coumarone-indene 수지를 가해 페인트매스킹 테이프<sup>3,4</sup>와 투명필름 테이프를 제조한 것이고, 그 후 종이나 직물대신 포일과 플라스틱 필름을 지지체로 한 점착테이프<sup>5</sup>가 생산되면서 발전을 거듭한 결과 현재는 라벨,<sup>6</sup> 밀봉, 명찰, 도로표시, 앨범 및 벽지 등 광범위한 용도에 사용되고 있다.

점착제를 제품의 형태에 따라 분류하면 유화형, 용액형 및 무용제형으로 나뉘어지는데, 유화형에는 아크릴계 점착제<sup>7,8</sup>와 고무계 점착제<sup>9</sup>가 있고, 용액형에는 고무계 점착제,<sup>10</sup> 아크릴계 점착제<sup>11</sup> 및 실리콘계 점착제<sup>12</sup>가 있으며, 무용제형에는 hot-melt형 점착제<sup>13,14</sup>가 거의 대부분을 차지한다. 용도별로는 영구형과 재박리형으로 나누는데, 전자는 시간이 경과함에 따라 응집력은 일정하나 점착력이 변하는 형이고, 후자는 시간이 가도 응집력과 점착력이 항상 일정한 형이다.

아크릴계의 용액형 점착제에 관한 최근 연구로는 Park<sup>15</sup>이 n-부틸아크릴레이트, 비닐아세테이트 및 무수마레인산에 의한 3원공중합체를 합성하고, 헥사메틸올멜라민형의 가교제를 사용하여 폴리에스테르 필름에 도포하여 점착제의 물성변화를 다룬 예도 있고, Heilmann 등<sup>16</sup>이 N-아크릴로일 아미노산과 긴 사슬의 알킬아크릴레이트의 산유도체들을 공중합시켜 용액형 점착제를 제조했으며, Uffner<sup>17</sup>는 crosslinked poly(2-ethylhexyl acrylate), 혹은 비닐아세테이트와 2-에틸헥실아크릴레이트의 공중합체의 아크릴계 용액형 점착제를 합성하기도 했다.

그러나 현재까지의 아크릴계 점착제에 관한 연구는 대개 모노머들을 2원 내지 3원공중합시켜 반응물의 몰수 등을 변화시켜 점착제를 제조한 후, 가교시켜 점착 3물성을 측정하여 점착성능에 미치는 영향 등을 다룬 연구가 거의 대부분을 차지하고 있는데, 아크릴계 용액형 점착제 제조시의 모체수지로서 4원공중합시킨 예와 가교처리후의 여러가지 물성변화를

비교검토하고 아울러 수지와 가교제간의 반응메카니즘 등을 고찰한 예는 극히 드문 실정이다.

따라서 본 연구에서는 아크릴계 모노머로서  $T_g$ 가 낮고 점착성을 부여하는 부틸아크릴레이트와 에틸아크릴레이트,  $T_g$ 가 높고 점착력과 응집력을 부여하고 가교화작용기를 지닌 아크릴산 및 가교화작용기를 지닌 2-디에틸아미노에틸메타크릴레이트를 사용하여 4원공중합 용액형 합성계를 선택하여 한선하였다.

합성된 중합체를 부북시메틸멜라민형의 가교제를 사용하여 멜라민 유도체가교를 시켰고, IR, NMR, GPC 등으로서 가교전 후의 화학구조를 비교검토하였으며, 중합체와 가교제와의 반응메카니즘도 고찰하였다.

한편 가교된 중합체를 폴리에스테르 필름에 직접 도포하여 가교제 사용농도에 따른 물성변화를 살펴 보았으며, 점착제의 3물성<sup>18</sup>인 점착력, 응집력 및 점착성을 각각 측정하여 재박리형 점착제로서의 사용가능 여부를 검토하였다. 또한 가교전 후의 점착제 표면구조를 SEM으로 관찰하였다.

## 실 험

### 시 약

2-Diethylaminoethyl methacrylate(2-DEA)는 일본 Tokyo Kasei Kogyo사제 1급시약을 묽은 아황산나트륨 수용액, 5% 수산화나트륨 수용액, 20% 염화나트륨 수용액의 순서로 세척하고 무수황산나트륨으로 24시간 탈수시킨후 감압증류하였다. Butyl acrylate(BA)와 ethyl acrylate(EA)는 일본 Junsei Chemical사제 1급시약을 위의 2-DEA 정제와 같은 방법으로 하였으며, acrylic acid(AA)는 미국 Aldrich Chemical사제 1급시약을 그대로 사용하였다. Benzoyl peroxide(BPO)는 일본 Kanto Chemical사제 1급시약을 클로로포름에 상온에서 용해시킨후 다량의 메탄올속에 주입시켜 재침전법으로 정제를 하였으며,<sup>19</sup>  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -azobisisobutyronitrile(AIBN)은 일본 Junsei Chemical사제 특급시약을 40~50°C에서

재결정시킨후 오산화인 상에서 진공건조시켰다.

또한 butoxymethyl melamine(BMM)은 일본 Teigoku Kagaku Sankyo사제 가교제 Teisan Catalyst 30을 그대로 사용하였다.

#### 4원 공중합체의 합성

대표적인 합성법은 다음과 같다.

200 ml의 4구 플라스크에 2-DEA 5.55g(0.03 mol), BA 28.40g(0.2 mol), EA 10.00g(0.1 mol) 및 AA 2.16g(0.03 mol)을 가하고 교반하면서 에틸 아세테이트 20 ml와 톨루엔 18 ml를 서서히 가하였다.

다음에 개시제로서 BPO 혹은 AIBN을  $1.5 \times 10^2$  mol/l의 농도로 첨가한 후 질소가스를 흡입시켜서 공기를 질소로 치환시킨후 서서히 가온하여 65°C에서 반응이 개시되었다. 이 반응은 발열반응이기 때문에 충분히 냉각시켰으며, 같은 온도에서 1시간 반응시킨후 75°C로 온도를 올려 8시간 중합반응을 시켰다. 숙성된 중합체에 톨루엔 20ml를 가하여 교반하여 내용물을 희석시켜서 점도 54,000 cps(25°C, LV형 점도계)의 담황색의 투명한 점조액상인 poly(2-DEA-BA-EA-AA)인 4원공중합체(EBEA-2)를 얻었다.

합성된 EBEA-2에 염화메틸렌 100 ml를 가하여 완전 용해시킨후 5배량의 노르말헥산으로 3회 반복하여 내용물을 침전시켜 미반응물질을 완전제거하였으며, 35°C, 7mmHg에서 48시간 건조시킨후 다시 톨루엔을 가하여 전체를 100g으로 만들어 보관하였다.

#### EBEA의 가교

대표적인 합성법은 다음과 같다.

200ml의 4구 플라스크에 앞에서 합성된 EBEA-2 100g을 넣고 무색 투명액상인 가교제 BMM 2g을 가하여 100°C에서 2시간 반응시켜 EBEA-2를 일부 멜라민 유도체가교화(EBI B-1) 시켰다.

#### 분 석

IR 분광분석은 일본 Jahn Spectroscopic사의 JA-SCO-810형 Infrared spectrophotometer를 사용하였고, 시료를 THF에 녹여 필름으로 만들어 분석하였으며, NMR 분광분석은 용매로  $CDCl_3/TMS$ 를

사용하고 Varian T-60A(60MHz) NMR spectrometer로 분석하였다.

삼투압법에 의한 분자량 측정은 미국 Hewlett Packard사의 Vapor pressure osmometer(302, B형)를 사용하여 분자량을 측정하였다. 온도는 45°C에서 2분 간격으로 시험하였으며, calibration standard로 tetrabromobisphenol A(MW 544)를 사용하였고 톨루엔을 용매로 하였다.

GPC에 의한 분자량 측정은 미국 Waters사제 GPC-150C를 사용하고 용매는 톨루엔을 사용하였으며, 사용한 column은  $\mu$ -styragel column G10<sup>3</sup>, G10<sup>4</sup>, G10<sup>5</sup>Å의 다공성을 갖는 3개를 연결하여 톨루엔에 시료 0.2 wt %로 하여 80°C에서 측정하였으며, 유속은 5 ml/min으로 하였다.

점도측정은 25°C 항온수조에 합성한 EBEA와 EBEAB를 30분간 유지시킨 후 미국 Brookfield Engineering Lab. Inc.의 Brookfield 점도계(LV형)를 사용하여(spindle #4, 6 rpm) 측정하였다.

고형분 측정은 합성한 시료 각 1g씩을 진공건조기 속에서 40°C, 5 mmHg에서 48시간 유지하여 용제를 충분히 제거하여 건조시킨 후 고형분의 무게를 측정하였다.

#### 점착제의 성능시험

지지체로 폴리에스테르 필름(일본 Toyo Rayon 루미나 #25)을 사용하여 이 필름에 시료인 EBEA와 EBEAB를 직접 30 $\mu$ m의 두께로 도포하여 100°C에서 3분간 건조시켜 표준상태에서 24시간 방치한 것을 시료로 하였다.

표준상태는 실내온도  $23 \pm 1^\circ C$ , 상대습도  $65 \pm 2\%$ 로 하였으며, 30 $\mu$ m의 두께로 균일하게 도포시키는데 Doctor blade법(일본 Yasuda Seiki Seisakusho사제)을 사용하였으며, 두께는 Dial thickness gauge(일본 Mitutoyo사제, #7 11)을 사용하여 측정하였다.

점착력 시험<sup>20</sup>은 표준시료(30 $\mu$ m)을 두께 1.5~2.0 mm, 폭 50 mm, 길이 125 mm의 냉간압연 스텐레스강판(KS D360)에 부착시키고 Automatic pressing roll test machine의 2kg 고무 로올러(KS

M6518)로 5 mm/sec 속도로 8왕복 압착시켰다. 30 분후 Autograph(일본 Shimadzu사, P-100형)를 사용하여 표준상태에서 180도의 방향으로 300 mm/min의 속도로 박리강도를 측정하였다.

응집력 시험<sup>21</sup>은 시료를 접착력 시험에서와 같은 크기의 냉간압연 스텐레스강판(KS D3698)에 접촉 면적 25×25 mm되게 부착시키고 2kg의 고무 로울러로 8왕복 압착시킨 후 표준상태에서 1시간 방치시키고 난 다음 각도를 0도로 유지하여 하단에 1kg의 하중을 걸어 70°C에서 자연낙하하는 시간을 측정하였다. 이때 사용한 측정기는 일본 Yasuda Seiki Seisakusho의 YSS #145-LCT였다.

점착성 시험<sup>22,23</sup>은 Dow법인 경사식 Ball tack 측정법으로, 일본 Yasuda Seiki Seisakusho의 YSS #274 측정기를 사용하였다. 경사판은 플로우트 판 유리(KS L2)에 두께 5 mm, 불의 주행길이는 100 mm 및 각도 30도로 표준상태에서 측정하였으며, 불의 재질은 고탄소크롬 베어링강재(KS D3525)이었다.

내열성 시험은 일본 Yasuda Seiki Seisakusho의 내열성 시험기 YSS #106(KS M7016)을 사용하였

고, 응집력 시험과 같은 방법으로 시편을 만들어 25°C에서 45분, 40°C에서 15분 방치한 후 2°C/min의 속도로 40°C에서 100°C까지 승온할 때의 낙하온도를 측정하였다.

SEM에 의한 표면관찰은 4원공중합체의 가교전 후의 시료의 표면을 영국 Bio-Rad사의 Coater(E 50 00M sputter)를 사용하여 금피막을 입힌뒤 Jeol사의 JSM 5200으로 관찰하였으며 주사시간은 35초로 하였다.

### 결과 및 고찰

#### EBEA의 합성조건 변화

아크릴계 점착제의 주성분으로 사용되는 모노머는 비교적 T<sub>g</sub>가 낮고 유연한 모노머가 적합하며, 여기에 T<sub>g</sub>가 높고 딱딱한 모노머를 소량 첨가하여 공중합시키면 점착성과 응집력의 균형<sup>24</sup>을 이룰 수 있다.

본 연구에서 선택한 모노머 단중합체의 T<sub>g</sub>는 2-DEA가 16~24°C,<sup>25</sup> BA -54°C,<sup>26</sup> EA -22°C<sup>27</sup> 및 AA 106°C<sup>26</sup>로서 BA와 EA는 점착성을 부여할 목적으로, 가교화 작용기를 가진 AA는 접착력과 응집력

Table 1. Polymerization Conditions and Physical Properties of EBEA

| Products | Reaction materials |             |             |            |                             | Reaction conditions |            | Conversion (%) | Viscosity <sup>a)</sup> (cps) | Mol. wt. <sup>b)</sup> (M <sub>n</sub> ) | Solid content (wt%) |
|----------|--------------------|-------------|-------------|------------|-----------------------------|---------------------|------------|----------------|-------------------------------|--|---------------------|
|          | 2-DEA g(mol)       | BA g(mol)   | EA g(mol)   | AA g(mol)  | Initiator (mol/l)           | Temp (°C)           | Time (hrs) |                |                               |  |                     |
| EBEA-1   | 5.55(0.03)         | 28.40(0.20) | 10.00(0.10) | 2.16(0.03) | BPO(1.5×10 <sup>-2</sup> )  | 75                  | 8          | 75             | 43,000                        | 5,000                                    | 36                  |
| EBEA-2   | 5.55(0.03)         | 28.40(0.20) | 10.00(0.10) | 2.16(0.03) | AIBN(1.5×10 <sup>-2</sup> ) | 75                  | 8          | 86             | 54,000                        | 6,200                                    | 43                  |
| EBEA-3   | 5.55(0.03)         | 21.30(0.15) | 15.00(0.15) | 2.16(0.03) | AIBN(1.5×10 <sup>-2</sup> ) | 75                  | 8          | 88             | 55,000                        | 6,200                                    | 40                  |
| EBEA-4   | 5.55(0.03)         | 14.20(0.10) | 20.00(0.20) | 2.16(0.03) | AIBN(1.5×10 <sup>-2</sup> ) | 75                  | 8          | 81             | 51,000                        | 5,800                                    | 39                  |
| EBEA-5   | 5.55(0.03)         | 28.40(0.20) | 10.00(0.10) | 4.32(0.06) | AIBN(1.5×10 <sup>-2</sup> ) | 75                  | 8          | 84             | 60,000                        | 6,500                                    | 45                  |
| EBEA-6   | 5.55(0.03)         | 28.40(0.20) | 10.00(0.10) | 7.20(0.10) | AIBN(1.5×10 <sup>-2</sup> ) | 75                  | 8          | -              | -                             | -  | -                   |
| EBEA-7   | 18.50(0.10)        | 28.40(0.20) | 10.00(0.10) | 2.16(0.03) | AIBN(1.5×10 <sup>-2</sup> ) | 75                  | 8          | 85             | 54,000                        | 6,200                                    | 53                  |
| EBEA-8   | 18.50(0.10)        | 28.40(0.20) | 10.00(0.10) | 7.20(0.10) | AIBN(1.5×10 <sup>-2</sup> ) | 75                  | 8          | -              | -                             | -  | -                   |
| EBEA-9   | 5.55(0.03)         | 28.40(0.20) | 10.00(0.10) | 2.16(0.03) | AIBN(1.5×10 <sup>-2</sup> ) | 70                  | 6          | 57             | 36,000                        | 4,200                                    | 28                  |
| EBEA-10  | 5.55(0.03)         | 28.40(0.20) | 10.00(0.10) | 2.16(0.03) | AIBN(1.5×10 <sup>-2</sup> ) | 80                  | 7          | 83             | 51,000                        | 5,800                                    | 41                  |
| EBEA-11  | 5.55(0.03)         | 28.40(0.20) | 10.00(0.10) | 2.16(0.03) | AIBN(1.5×10 <sup>-2</sup> ) | 90                  | 8          | 86             | 71,000                        | -  | 42                  |
| EBEA-12  | 5.55(0.03)         | 28.40(0.20) | 10.00(0.10) | 2.16(0.03) | AIBN(1.5×10 <sup>-2</sup> ) | 100                 | 8          | -              | -                             | -  | -                   |

a) Measured by LV viscometer at 25°C

b) Measured by vapor pressure osmometer method

및 반응성의 필요성에 의해서, 또한 2-DEA는 양쪽 물성의 균형을 취하기 위하여 각각 사용하였다.<sup>28</sup>

Table 1에 EBEA 합성에 있어서의 반응조건에 따른 결과를 나타내었다.

표에서와 같이 EBEA-1과 -2는 개시제 종류에 따른 변화인데, 개시제 BPO를 사용한 EBEA-1보다 AIBN을 사용한 EBEA-2쪽이 전화율, 점성도, 수평균분자량 및 고형분 값이 높게 나타나 본 합성에서는 BPO보다 AIBN 개시제가 적당함을 알았다. EBEA-2를 기준으로 정했을때, EBEA-3은 BA와 EA의 반응물 몰비를 같게 취한 것인데 전화율과 점도값이 상승하였으나  $\bar{M}_n$  값은 EBEA-2와 비슷하였다. EBEA-4는 BA와 EA의 몰비를 EBEA-2와 반대로 취한 것인데 EBEA-2보다 물성치가 저하되었다.

또한 EBEA-5와 -6은 EBEA-2와 비교하여 AA의 몰비를 과잉으로 취한 것인데 EBEA-5는 -2보다 물성치가 증가하였으나 EBEA-6은 톨루엔에 용해되지 않고 또한 합성도중 급격한 점도증가로 교반이 불가능하였다.

이러한 현상은 AA가 가교화작용기를 가진 높은 반응성의 모노머이기 때문에 AA의 몰비를 EBEA-5에서 보다 과잉으로 취하면 4원공중합체 제조가 거의 불가능하게 됨을 알 수 있었다.

EBEA-7은 -2와 비교하여 2-DEA를 과잉으로 취한 것인데, 대체적으로 EBEA-2와 비슷한 결과를 보였고, EBEA-8은 2-DEA와 AA량을 많이 가한 경우도 역시 -6과 거의 같은 결과를 나타내었다.

한편 EBEA-9에서 -12까지는 반응온도와 반응시간을 변화시킨 결과인데, EBEA-9는 적정반응조건에 도달하지 못하였고, EBEA-10은 물성치가 -2와 거의 비슷하게 나타났다. EBEA-11과 -12는 고온에서 반응시킨 것인데, EBEA-11은 내용물 상태가 불안정하여 합성후 72시간내에 일부 경화가 일어났고, EBEA-12는 즉시 경화되어 점착제 원액으로 사용 불가능하였다.

이상의 결과로서 4원공중합체인 EBEA-2, -3, -4, -5, -9를 점착제 원액으로 선택하였으며, 적정 반응조건은 75°C에서 8시간 반응시키는 것이 적당함

을 알 수 있었다.

한편 Fig. 1에 EBEA-2의 IR 스펙트럼을 나타냈는데, 2960  $cm^{-1}$ 와 2870  $cm^{-1}$ 에 알킬기의  $CH_3$  신축진동<sup>29</sup>과 1450  $cm^{-1}$  부근에  $-CH_2-$  변각진동<sup>29</sup>이 각각 존재하고, 1250  $cm^{-1}$ 와 1160  $cm^{-1}$ 에 아크릴레이트의  $C=O$  신축진동<sup>30</sup>이 각각 나타나는 것으로 보아 아크릴의 에스테르가 존재함을 알았다. 또한 1738  $cm^{-1}$ 에 카르복시산의  $C=O$  신축진동<sup>30</sup>이 나타나 AA의 카르복시산이 EBEA내에 들어있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 EBEA-2의 NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.  $\delta$  0.9~1.6ppm에서 지방족계의 메틸기 및 에틸기에 기인된 다중선파이크와,  $\delta$  2.0~2.5ppm에 아크릴레이트의 에스테르기, 또한  $\delta$  4.0ppm에 2-

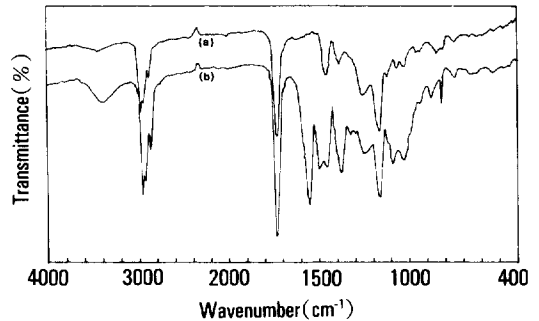


Fig. 1. IR spectra of (a) EBEA-2 and (b) EBEAB-1.

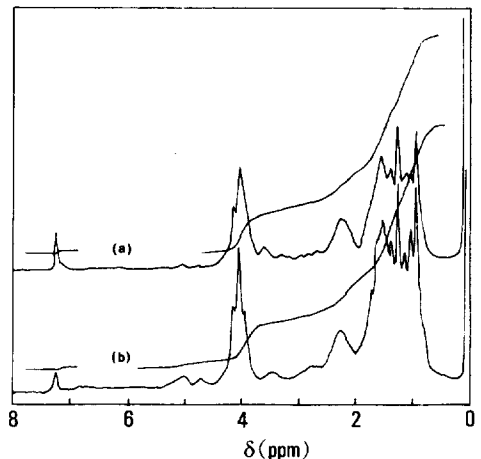


Fig. 2. NMR spectra of (a) EBEA-2 and (b) EBEAB-1.

DEA, BA 및 EA구조내의 =C-CH<sub>2</sub>-O-의 흡수피크 등으로 4원공중합체를 확인할 수가 있었다.

Fig. 3은 합성된 4원공중합체중 EBEA-2의 GPC 측정 결과인데,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 값은 3.94이었다.

일반적으로  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 값이 큰 폴리머일수록 분자량 분포가 넓고, 라디칼 부가중합이나 중축합에 의해서 얻어지는 폴리머의  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 값이 1.5~2.5인 점으로 보아, EBEA-2의 분포는 넓게 나타난 것이다.

이러한 현상은 모노머 4개로서 이루어지고 구조가 복잡한 4원공중합시켰기 때문인 것으로 생각된다.

또한 Table 1의 삼투압법에 의한 EBEA-2의  $\bar{M}_n$ 은 6,200이었는데, GPC로도 6,200으로 나타나  $\bar{M}_n$ 값의 측정치는 거의 일치하였다.

### EBEA의 가교확인

EBEA를 BMM 가교반응을 시켜 EBEAB를 합성하는 반응메카니즘을 Scheme 1에 나타내었다.

Scheme 1에서와 같이 EBEA와 BMM이 가교반응

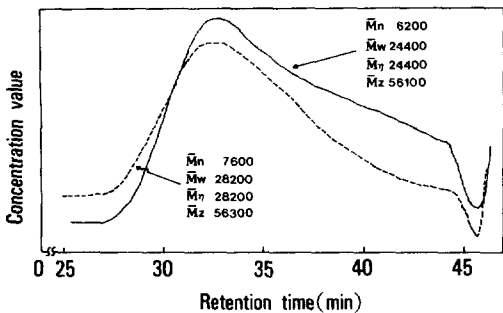


Fig. 3. Molecular weight distribution curves for EBEA-2 and EBEAB-1 determined by GPC : solid line(EBEA-2), dotted line(EBEA-1).

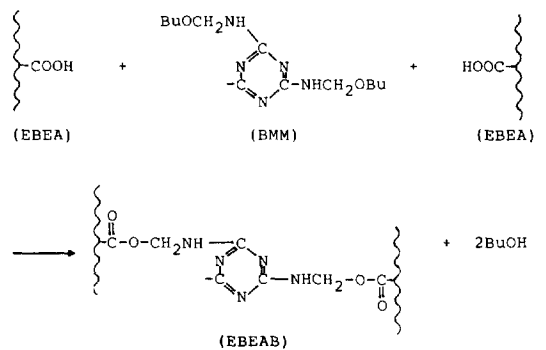
을 일으켜 에스테르 결합으로 가교화 되며 부탄올이 생성된다.

또한 가교화에 관한 반응조건과 점도 등을 일괄해서 Table 2에 표시하였다.

Table 2에서 점도값은 Table 1의 EBEA 즉, 가교전의 점도값에 비해 큰 수치를 나타내었는데, 이것은 가교제 BMM으로 부분가교화 되었음을 입증하는 것이다.

EBEAB-1의 IR스펙트럼을 앞의 Fig. 1에 표시하였는데, EBEA-2의 피이크와 비교하여 1550 cm<sup>-1</sup>에 제 2급아민의 NH 변각진동<sup>31</sup>이 새로이 나타남을 미루어 멜라민 유도체에 의한 가교반응이 진행되었음을 확인할 수 있었고, 1738 cm<sup>-1</sup>에 카르복실산의 C=O신축진동<sup>30</sup>과 에스테르 가교에 의한 에스테르 신축진동<sup>30</sup>이 서로 중복되었음을 알았다.

앞의 Fig. 2에 EBEAB-1의 NMR 스펙트럼을 표시하였는데, 가교전의 EBEA-2 피이크와 비교해보



Scheme 1. Crosslinking mechanism of EBEAB.

Table 2. Crosslinking Conditions and Solution Characteristics of EBEAB

| Products | Reaction materials     |                       | Reaction Conditions |            | Viscosity* (cps) |        |
|----------|------------------------|-----------------------|---------------------|------------|------------------|--------|
|          | Quanternary polymer(g) | Crosslinking agent(g) | Temp. (°C)          | Time (hrs) |                  |        |
| EBEAB-1  | EBEA-2                 | 100                   | 2.0                 | 100        | 2                | 61,000 |
| EBEAB-2  | EBEA-3                 | 100                   | 2.0                 | 100        | 2                | 63,000 |
| EBEAB-3  | EBEA-4                 | 100                   | 2.0                 | 100        | 2                | 58,000 |
| EBEAB-4  | EBEA-5                 | 100                   | 2.0                 | 100        | 2                | 72,000 |
| EBEAB-5  | EBEA-9                 | 100                   | 2.0                 | 100        | 2                | 44,000 |

\* Measured by LV viscometer at 25°C

면 거의 비슷하였는데, EBEAB-1 구조내 멜라민 유도체의 NH의 프로톤을 나타내는 흡수피이크가 EBEA-2의 =C-CH<sub>2</sub>-O- 피이크와 중복되어 δ 4ppm 부근에 큰 다중선피이크를 형성하고 있었다.

또한 앞의 Fig. 3의 EBEAB-1의 GPC 측정결과에서  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  값이 3.71로 나타나 가교후의 분자량 분포범위는 가교전의 3.94와 큰 변화는 없었으나 가교전 보다 오히려 분자량 분포곡선이 좁아짐을 알 수 있었다. 이는 가교제로 가교화 시킴으로서 저분자량 부분이 고분자량화가 많이 되어 결국 총체적으로 볼 때 분자량 분포곡선이 좁아졌다고 생각되어진다.

한편 EBEAB-1을 지지체에 도포시킨 후 100°C에서 3분간 건조시키면 용제가 증발되면서 가교가 촉진되어 분자량이 크게 증가됨을 알 수가 있었으나, 이러한 상태의 EBEAB-1은 용제성이 불량하여 분자량 등을 측정하기 곤란하였다.

### 점착제의 성능비교

Dow<sup>22</sup>와 Fukuzawa<sup>18</sup>는 점착제 성능시험에서 점착제의 3물성인 점착력, 응집력 및 점착성을 측정하여 점착제로서의 사용여부를 규명한 바 있다. 또한 Satas<sup>32</sup>와 Brooks 등<sup>33</sup>은 점착제의 분자량이 증가할 수록 점착력과 점착성은 감소되고 응집력은 증가된다는 이론을 밝힌 바 있다.

따라서 본 실험에서는 합성된 점착제가 점착제로서 적당한가를 알아보고 위의 이론과 일치하는가를 규명하기 위하여 여러 물성값들을 측정하였는데, 우선 가교제의 적정 사용농도를 규명하기 위하여 농도에 따른 점착력, 응집력, 점착성 및 내열성을 측정하였다.

Fig. 4는 가교제의 농도에 따른 EBEA의 점착력의 변화를 plot한 것인데, EBEA-9의 점착력이 가장 높게, EBEA-5가 가장 낮은 수치를 보였다. 이러한 현상은 Table 1에서와 같이 EBEA-9인 경우  $\bar{M}_n$  4200, EBEA-5는  $\bar{M}_n$  6500으로서 결국 점착력은 분자량의 증가에 반비례함을 알았다.

Fig. 5는 가교제의 농도와 응집력의 관계를 plot한 것인데, Fig. 4의 점착력의 결과와 반대로 응집력은 분자량의 증가에 거의 비례함을 알 수 있었다.

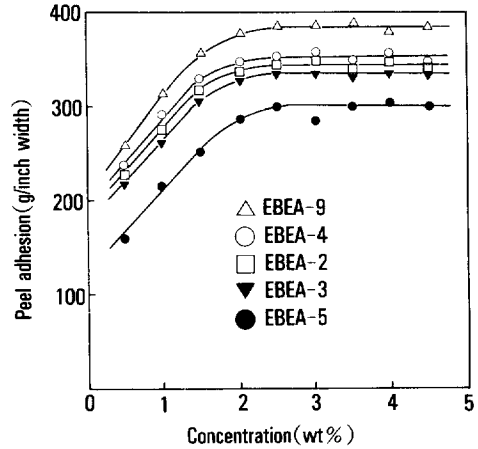


Fig. 4. Peel adhesion changes of EBEA according to the concentration of crosslinking agent.

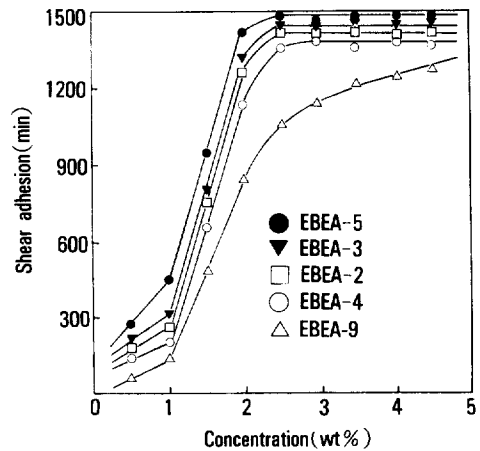


Fig. 5. Shear adhesion changes of EBEA according to the concentration of crosslinking agent.

Fig. 6은 농도에 따른 점착성의 변화를 표시한 것인데, 앞의 응집력 수치와는 반대로 점착성은 EBEA-9가 가장 높게, EBEA-5가 가장 낮은 값을 나타내어 점착성은 분자량이 커질수록 감소되었으며, 농도 3 wt% 이상에서는 점착성이 오히려 떨어지는 현상을 보였다. 이러한 현상은 가교제 량을 증가시키면 점착제가 고중합도를 나타내어 내부응집력이 증가되면서, 반면에 순간의 부착성인 점착성이 저하되는 것으로 생각된다.

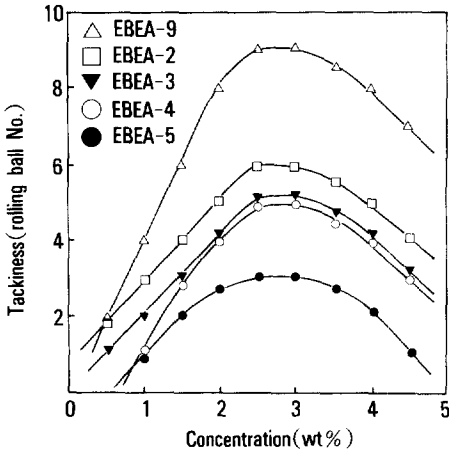


Fig. 6. Tackiness changes of EBEA according to the concentration of crosslinking agent.

한편 EBEA-2와 -4의 점착성을 비교해 보면, EBEA-2쪽이 분자량이 크에도 불구하고 오히려 점착성이 향상되었는데, 이는 위에서 Satas 등<sup>32</sup>이 밝힌 점착성이 분자량의 크기에 반비례한다는 이론과 대치되는 것이다. 이러한 현상은 EBEA-2의 구조단위인 BA에서의  $T_g$ 값의 저하로 인한 특성변화로 보여져, 점착제의  $\bar{M}_n$  4000~7000 범위에서는  $T_g$ 값이 낮아질수록 점착성이 향상된다는 사실을 발견하였다.

이상의 Fig. 4~6의 실험결과에서 평균적으로 분자량이 증가될수록 응집력이 증가되고 반대로 점착력과 점착성은 감소되었는데, 위에서 밝힌 Satas와 Brooks 등의 이론과 일치하였다.

Fig. 7은 농도에 따른 내열성변화를 표시한 것인데, 가교제 농도 3wt% 이상에서는 점착력 감소로 인하여 오히려 내열성이 저하되었고, 내열성은 EBEA-5>EBEA-2>EBEA-9의 순서로 좋게 나타났으나 EBEA-5와 -2는 거의 비슷한 양상을 보였다.

이상의 여러 조건에서 가교제의 적정 사용농도는 2~3wt%이었다.

한편 가교제 사용전 후의 물성변화를 살펴보기 위하여 가교제 사용전의 EBEA-2, -5, -9 점착제 원액과 각각에 대응해서 가교제 사용후의 EBEAB-1, -4, -5 점착제를 선택하여 가교전 후의 점착 3물성을

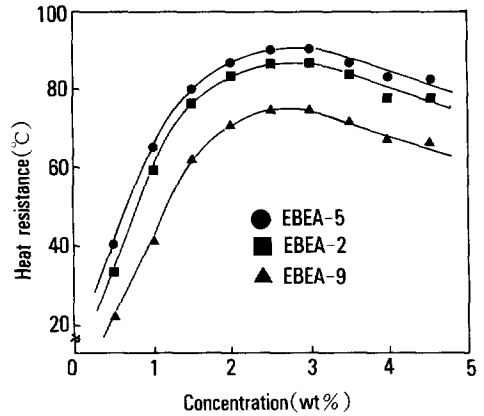


Fig. 7. Heat resistance changes of EBEA according to the concentration of crosslinking agent.

Table 3. Changes of Physical Properties before and after using of Crosslinking Agents

| Products | Peel adhesion  | Shear adhesion | Tackiness          |
|----------|----------------|----------------|--------------------|
|          | (g/inch width) | (min)          | (rolling ball No.) |
| EBEA-2   | 520            | 60             | 9                  |
| EBEAB-1  | 340            | 1400           | 6                  |
| EBEA-5   | 480            | 70             | 6                  |
| EBEAB-4  | 300            | 1490           | 3                  |
| EBEA-9   | 540            | 40             | 13                 |
| EBEAB-5  | 380            | 1100           | 9                  |

측정한 결과를 Table 3에 나타내었다.

가교전 점착제 원액들은 점착력 480~540g/inch width, 응집력 40~70min, 점착성 6/32~13/32인데 대하여, 가교후 점착제는 점착력 300~380g/inch width, 응집력 1100~1490min, 점착성 3/32~9/32로서 각각 나타났다. 즉 가교전에는 점착력과 점착성이 증가하였고 반면에 응집력은 크게 감소되었는데, 이러한 현상은 가교전 후의 분자량 크기에 좌우되는 것으로 생각되며, 특히 가교전의 극히 낮은 응집력 수치로 볼 때 가교전의 점착제 원액들은 점착제로서 사용 불가능함을 나타내었다.

#### 가교전 후의 점착력과 응집력의 관계

앞에서 응집력은 분자량 크기에 비례하고 점착력



아크릴계 점착제의 합성과 그의 점착특성에 관한 연구 : 1.

은 반비례함을 입증한 바 있고, 또한 가교전 후의 점착 3물성에 현격한 차이가 있음을 밝힌 바 있다.

Fig. 8은 가교전 EBEA-2와 가교후 EBEAB-1을 선택하여 점착제 내용물속의 용제를 잘 조정하여 점도를 각각 측정하고 이에 다른 점착력과 응집력의 상관관계를 나타낸 것이다.

EBEAB-1의 점도에 따른 점착력과 응집력의 상관관계는 점도 42,000cps, 점착력 440g/inch width 및 응집력 1100min에서 교점을 이루어 최적조건을 나타내었으나, 가교전 EBEA-2는 상관관계를 이루지 못함을 알 수 있었다.

### SEM에 의한 형태학적 고찰

Fig. 9는 가교전 후 점착제의 제조 3일후의 표면을 SEM 사진으로 나타낸 것이다.

EBEA-2의 표면은 깨끗하고 일부 기포가 생겼는데, 이것은 EBEA-2 정제후 진공건조 과정에서 용제가 빠져나간 자리로 보여지며, 함몰되지 않고 동공으로 남아 있는 것은 EBEA-2의 점성이 커서 내부유동이 느리고 또한 내부응집력이 큰 때문인 것으로 믿어진다. EBEAB-1의 표면은 가교화반응으로 보이는 주름살 무늬로 덮혀있어 표면이 다소 거칠게 보였다.

Fig. 10은 제조 30일후의 사진인데, EBEA-2에서는 표면이 비교적 평활하게 나타났으며 Fig. 9의 (a)의 기포가 제조 30일후에는 없어졌다. 이러한 현상은 오랜 시간이 경과되어 기포가 내부유동으로 서서히 표면위로 부유해서 휘발된 것이 아닌가 여겨진다. EBEAB-1의 사진은 Fig. 9의 (b)와 거의 비슷하였으나 굴곡에 마디점이 조금씩 나타났으며, 굴곡점들을 확대시킨 (c)에서는 마디점들이 선명하게 나타났다.

따라서 점착제 제조후 장시간이 경과하면 점착제 내부형태가 서서히 일부 유동을 일으킴을 확인할 수가 있었다.

### 결 론

아크릴계 용액형 점착제를 제조하기 위하여 2-디

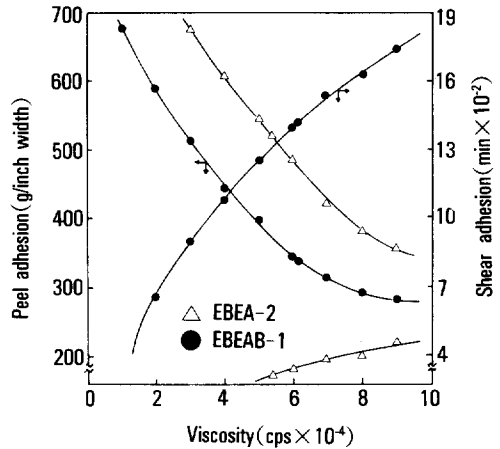
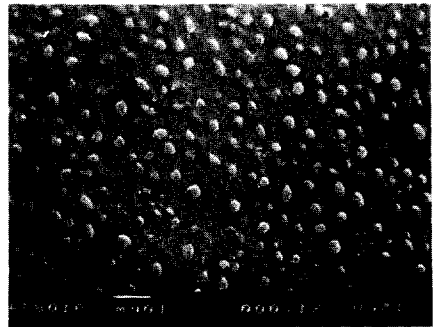
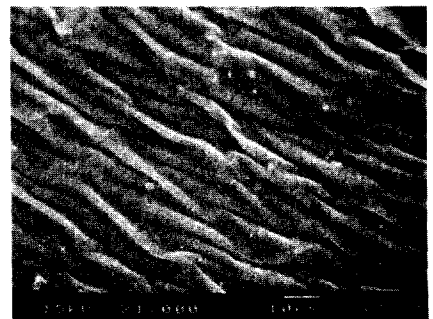


Fig. 8. Relations between peel adhesion and shear adhesion according to the viscosity changes for PSA's.



(a)



(b)

Fig. 9. Scanning electron micrographs of the surface of PSA's, after 3 days prepared ; (a) EBEA-2(×1000), (b) EBEAB-1(×1000).

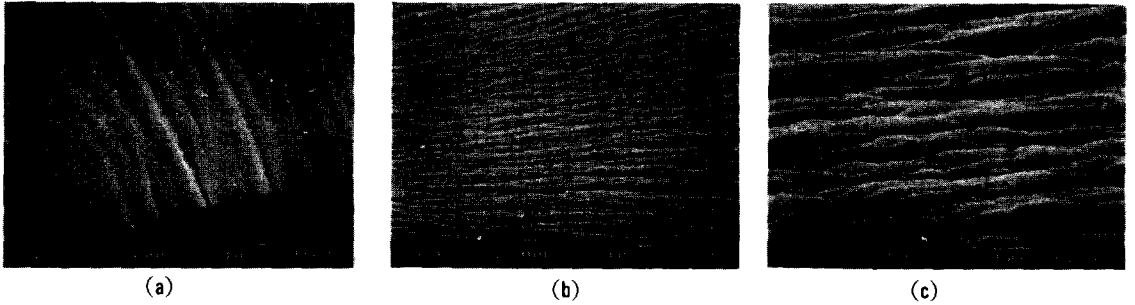


Fig. 10. Scanning electron micrographs of the surface of PSA's, after 30 days prepared : (a) EBEA-2( $\times 1000$ ), (b) EBEAB-1( $\times 1000$ ), (c) EBEAB-1( $\times 3500$ ).

에틸아미노에틸메타크릴레이트, 부틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트 및 아크릴산 모노머로서 4원공중합체(EBEA)를 얻고, EBEA를 부톡시메틸멜라민 가교제로서 가교시켜 멜라민 유도체가교 점착제(EBEAB)를 합성한 후, 점착제의 3물성인 접착력, 응집력, 점착성과 내열성 시험을 거쳐 그 점착성능을 비교검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

용액형 점착제용 4원공중합체 합성시 모노머의 적정 사용량은 2-디에틸아미노에틸메타크릴레이트 8.3mol%, 부틸아크릴레이트 55.6mol%, 에틸아크릴레이트 27.8mol% 및 아크릴산 8.3mol%였고, 75°C에서 8시간 반응시키는 것이 이상적이었다.

점착제 중 EBEAB-1, -2, -3은 점착력 320~350 g/inch width, 응집력은 23시간 이상, 점착성은 5/32~6/32로서 재박리형 점착제로 충분히 사용할 수 있는 물성을 지니고 있었다

### 참 고 문 헌

1. R. G. Drew, U. S. Patent 2,177,627 (1939).
2. O. J. Hendricks and C. A. Dahlquist, "Pressure-Sensitive Adhesive Tapes", 1st ed., Vol. 2, pp. 387-408, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1967.
3. C. Bartell, U. S. Patent 3,197,330 (1965).
4. W. C. Collins, U. S. Patent 3,012,913 (1961).
5. T. D. Benson, *Gas Ind.*, **16**, 11 (1972).
6. D. Satas, "Labels and Decals. Plastics Finishing and Decoration", 2nd ed., pp. 372-385, Van Nostrand Reinhold, New York, 1986.
7. J. T. Hayes, *Adhesives Age*, **22**(3), 34 (1979).
8. S. Kimata, *Jpn. Adhesives*, **15**(5), 187 (1979).
9. D. J. St. Clair, *Adhesives Age*, **23**(3), 30 (1980).
10. F. T. Sanderson, *Adhesives Age*, **26**(12), 26 (1983).
11. S. Sasaki, Y. Hori, T. Sugiki, and K. Ohta, *Jpn. Adhesives*, **15**(10), 405 (1979).
12. S. Huie, P. F. Schmit, and J. S. Warren, *Adhesives Age*, **28**(8), 30 (1985).
13. W. J. Sparks, *Adhesives Age*, **25**(3), 38 (1982).
14. M. Okkotsu and M. Hamamoto, *Jpn. Adhesives*, **24**(12), 487 (1988).
15. H. S. Park, *Polymer(Korea)*, **7**(3), 191 (1983).
16. S. M. Heilmann and H. K. Smith, *J. Appl. Poly. Sci.*, **24**, 1551 (1979).
17. M. W. Uffner, *Adhesives Age*, **10**(12), 30 (1967).
18. F. Fukuzawa, *Jpn. Adhesives*, **16**(6), 230 (1980).
19. R. D. Mair and A. J. Graupner, *Anal. Chem.*, **36**, 194 (1964).
20. G. R. Hamed, *J. Adhesion*, **13**, 101 (1981).
21. Standard Test Method for Holding Power of Pressure Sensitive Tapes, ASTM D3654-78.
22. J. Dow, *Proc. Inst. Rubber Ind.*, **1**, 105 (1954).
23. K. Kamagata, T. Saito, and M. Toyama, *J. Adhe-*

- sion*, 2, 279 (1970).
24. L. E. Winslow, R. E. Bennett, and T. S. Overstreet, U. S. Patent 4,645,711 (1987).
  25. J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook", 2nd ed., p. III-147, John Wiley & Sons, New York, 1975.
  26. P. K. T. Oldring and G. Hayward, "Resins for Surface Coating", Vol. II, 1st ed., p. 163, Selective Industrial Training Associates Ltd., London, 1987.
  27. W. Druschke, "Adhesion and Tack of Pressure-Sensitive Adhesives, Presented at the AFERA Meeting", Edinburgh, Scotland, October 1-4, 1986.
  28. I. Skeist, "Handbook of Adhesives", 2nd ed., p. 532, Van Nostrand Reinhold Co., New York, 1984.
  29. L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 4th ed., p. 13, Methuen & Co. Ltd., London, 1966.
  30. *Ibid.*, p. 179, Methuen & Co. Ltd., London, 1966.
  31. *Ibid.*, p. 249, Methuen & Co. Ltd., London, 1966.
  32. D. Satas, *Adhesive Age*, 15(10), 19 (1972).
  33. T. W. Brooks, R. M. Kell, L. G. Boss, and D. E. Nordhaus, "Analysis of Factors Important in Emulsion Acrylic Pressure Sensitive Adhesive Design, in Proc. TAPPI polymer, Laminations and Coatings Conference", pp. 469-477, September 24-26, Boston, 1984.