

아크릴계 점착제의 합성과 그의 점착특성에 관한 연구 : 2. 이소시아네이트 가교에 의한 용액형 점착제

배 장 순* · 박 은 경 · 박 홍 수 · 편 무 실

* 단국대학교 공업화학과 · 명지대학교 화학공학과

(1993년 1월 25일 접수)

A Study on the Synthesis of Acrylic Pressure-Sensitive Adhesives and Its Adhesive Characteristics : 2. Solution Type by Isocyanate Crosslinking

Jang-Soon Bae*, Eun-Kyung Park, Hong-Soo Park, and Moo-Sil Pyoun

*Department of Industrial Chemistry, Dan Kook University, Cheonan, Chungnam 330-180, Korea

Department of Chemical Engineering, Myong Ji University, Seoul 120-728, Korea

(Received January 25, 1992)

요 약 : 아크릴계 용액형 점착제를 제조하기 위하여 아크릴계 4원공중합체(EBEA)를 선택하였고, EBEA에 폴리이소시아네이트 가교제로서 가교시켜 이소시아네이트 가교점착제(EBEAP)를 제조하였다. EBEAP를 폴리에스테르 필름에 도포하여 처리농도에 따른 물성변화를 살펴보았는데, 점착제 중 EBEAP-1은 점착력 330 g/inch width, 응집력 1300min, 점착성 5/32로서 나타나 재박리형 점착제임을 입증하였다. EBEAP-1은 여러가지 피착체의 재질에 양호한 점착력과 재박리성을 나타내어 넓은 용도범위에서 재박리형 점착제로 사용가능하였다. 또한 점착제 가교 전후의 반응메카니즘을 고찰하였고, SEM으로 가교 전후의 점착제 표면구조를 관찰하였다.

Abstract : In the preparation of acrylic solution type pressure-sensitive adhesives(PSA's), quaternary polymers(EBEA) were selected. Isocyanate crosslinked PSA's(EBEAP) were prepared by crosslinking of EBEA with polyisocyanate. The physical properties of polyester film coated with EBEAP were measured as a function of the treating concentration. As the result, EBEAP-1 showed peel adhesion of 330 g/inch width, shear adhesion of more than 1300 minutes, and tackiness of 5/32, which is suitable for removable PSA's. EBEAP-1 showed good peel adhesion and removability for several kinds of substrate, and it could be used as a wide range 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.

서론

점착제에 관한 연구는 1845년 Shecut 등¹이 고무계 점착제를 만창고에 처음 응용하였고, 1926년에는 Levine²이 지탄의 점착제와는 약간 다르지만 최초의 전기테이프를 생산하였다. 그 후 Drew 등^{3,4}이 고무에 산화아연과 coumarone-indene 수지를 가해 페인트 마스크테이프와 투명 필름테이프 등을 만든 것이 본격적인 연구의 시초가 되었으며, 많은 연구와 개발을 거듭하여 현재는 앨범, 벽지 및 수출용 포장시 등 각종 용도로서 널리 사용되고 있다.

점착제에 필요한 4가지 성질로서는 첫째 점착성^{5,6}을 들 수 있는데 이것은 초기점착력 즉, 순간적인 부착성을 뜻하며, 테이프를 부착시킬 때의 부착용이성에 관계되는 것이다. 둘째로, 점착력^{7,8}은 박리력이고 피착제와의 계면에서의 점탄성적 변형에너지의 크기가 관계되고, 테이프의 폭이 클수록 저항력이 커지며, 실용적으로는 점착테이프가 잘 떨어지는가 아닌가의 기준이 된다. 셋째로 응집력^{9,10}은 보지력으로서 점착제 자신의 내부응집력이고 점착제의 두께에 비례하며 분자간 힘, 가교, 분자의 서로 얽힘 및 분자량 등에 관계가 있다. 넷째로 투묘력¹¹인데, 이 힘은 점착제와 지지체 간의 결합력을 표시한다. 따라서 투묘력이 양호할 시는 점착테이프가 지지체에 잘 점착되어 떼어낼 때 흠집이 생기지 않고 깨끗하게 떨어지게 된다.

Dow 등¹¹은 앞의 4가지 성질의 크기가 투묘력 > 응집력 > 점착력 > 점착성의 순서가 될때 점착제로서 가장 이상적이며 상품가치가 있다고 하였다.

점착제를 제품의 형태에 따라 분류하면 유화형, 용액형 및 무용제형으로 나눌 수 있는데, 용액형 점착제는 분자량이 비교적 적은 중합체이기 때문에 반드시 가교제를 병용처리하는데, 가교제 종류도 부톡시메틸멜라민형, 폴리이소시아네이트형 및 알킬디클리시딜에테르형 등 여러가지가 있고, 또한 가교제가 모체수지에 미치는 영향이 커서 점도, 분자량에 변화를 줄은 물론 점착 3물성인 점착성, 응집력, 점착력에도 현저한 차이를 나타내어 영구형 내지 재박리

형 점착제를 결정짓는데 가교제의 역할이 크다.

전보¹²에서 이미 아크릴계의 용액형 점착제에 관한 최근 연구 문헌들을 소개하였으며, 또한 아크릴계 모노머들인 부틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 아크릴산 및 2-디에틸아미노에틸메타크릴레이트로서 4원공중합 용액형 합성계를 선택하여 합성한 후, 부톡시메틸멜라민형의 가교제를 사용하여 멜라민 유도체가교를 시켰으며, 제조된 점착제로서 공업적 응용면을 상세히 밝힌바 있다.

본 연구에서는 전보에서 합성한 4원공중합체들을 폴리이소시아네이트형의 가교제를 사용하여 이소시아네이트 가교를 시켰고, IR, NMR, GPC 등으로서 가교 전후의 화학구조를 비교검토하였으며, 중합체와 가교제와의 반응메카니즘도 고찰하였다.

한편 가교된 중합체를 폴리에스테르 필름에 직접 도포하여 점착제의 3물성인 점착성, 응집력 및 점착력과 기타 내열성, 재박리성 등을 측정하여 재박리형 점착제로서의 사용가능 여부를 비교검토하였으며, 또한 가교전 후의 점착제 표면구조를 SEM으로 관찰하였다.

실 험

약 품. Polyisocyanate(PTDI)는 일본 Polyurethane Kogyo사제 가교제 Colonate L을 그대로 사용하였다.

또한 전보에서 합성한 4원공중합체 중 EBEA-2, -3, -4, -5, -9를 선택하여 점착제의 가교전 모체수지로 각각 사용하였는데, 각각의 중합조건과 물성치들을 Table 1에 나타내었다.

EBEA의 가교. 200 ml의 4구 플라스크에 전보에서 합성한 EBEA-2, -3, -4, -5, -9 각 100 g씩을 넣고 트리메틸올프로판 1몰과 톨리렌다이소시아네이트 3몰을 반응시킨 가교제 PTDI 2g을 각각 가한 후 100°C에서 2시간 반응시켜 EBEA류를 일부 이소시아네이트 가교화하여 EBEP-2, -3, -4, -5, -9를 제조하였다.

분 석. IR, NMR, GPC 및 점도측정 등은 모두

Table 1. Polymerization Conditions and Physical Properties of EBEA

Products	Reaction materials					Reaction conditions		Conversion (%)	Viscosity ^{e)} (cps)	Mol. wt. ^{f)} (\bar{M}_n)	Solid content (wt%)
	2-DEA ^{a)} (mol)	BA ^{b)} (mol)	EA ^{c)} (mol)	AA ^{d)} (mol)	Initiator (mol/l)	Temp. (°C)	Time (hrs)				
EBEA-2	0.03	0.20	0.10	0.03	AIBN(1.5×10^{-2})	75	8	86	54,000	6,200	43
EBEA-3	0.03	0.15	0.15	0.03	AIBN(1.5×10^{-2})	75	8	88	55,000	6,200	40
EBEA-4	0.03	0.10	0.20	0.03	AIBN(1.5×10^{-2})	75	8	81	51,000	5,800	39
EBEA-5	0.03	0.20	0.10	0.06	AIBN(1.5×10^{-2})	75	8	84	60,000	6,500	45
EBEA-9	0.03	0.20	0.10	0.03	AIBN(1.5×10^{-2})	70	6	57	36,000	4,200	28

a) 2-DEA : 2-Diethylaminoethyl methacrylate
 b) BA : Butyl acrylate
 c) EA : Ethyl acrylate
 d) AA : Acrylic acid
 e) Measured by LV viscometer at 25°C
 f) Measured by vapor pressure osmometer method

전보에서와 같은 방법으로 하였다.

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

표준상태는 실내온도 23 \pm 1°C, 상대습도 65 \pm 2%로 하였으며, 30 μ m의 두께로 균일하게 도포시키는데 Doctor blade법(일본 Yasuda Seiki Seisakusho사제)을 사용하였으며, 두께는 Dial thickness gauge (일본 Mitutoyo사제, #7301)를 사용하여 측정하였다.

기타 접착력 시험, 응집력 시험, 점착성 시험, 내열성 시험 및 SEM 측정 등은 전보와 같은 방법으로 하였다. 재박리성 시험¹³은 일본 Toyorika사 Standard sunshine weather meter를 사용하여 black panel온도 60°C, 9 spray cycle/120 min의 조건으로 100시간 광조사 후의 재박리성을 검토하였다. 피착제로는 stainless steel판, ABS 판 아크릴판 등을 사용하였다.

결과 및 고찰

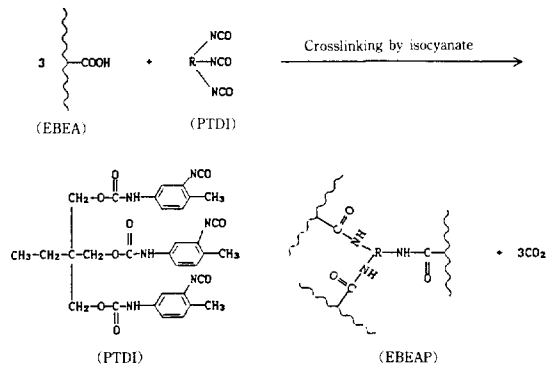
EBEA의 가교확인. EBEA를 PTDI 가교반응을

시켜 EBEAP를 합성하는 반응메카니즘을 Scheme 1에 나타내었다.

Scheme 1에서와 같이 EBEA와 PTDI가 이소시아네이트에 의한 가교반응을 일으키고 반응도중에 탈탄산되어 CO₂가 제거됨과 동시에 아미드 결합에 의해 가교화가 진행된다.¹⁴

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 PTDI로 부분가교화 되었음을 입증하는 것이다. 또한 EBEA와 전보의 가교제 butoxymethyl me-



Scheme 1. Crosslinking mechanism of EBEAP.

Table 2. Crosslinking Conditions and Solution Characteristics of EBEAP

Products	Reaction materials		Reaction conditions		Viscosity* (cps)	
	Quanternary polymer (g)	Crosslinking agent (g)	Temp. (°C)	Time (hrs)		
EBEAP-1	EBEA-2	100	2.0	100	2	59,000
EBEAP-2	EBEA-3	100	2.0	100	2	61,000
EBEAP-3	EBEA-4	100	2.0	100	2	55,000
EBEAP-4	EBEA-5	100	2.0	100	2	69,000
EBEAP-5	EBEA-9	100	2.0	100	2	42,000

* Measured by LV viscometer at 25°C

lamine(BMM)과 본 실험에서의 가교제 PTDI와의 반응성을 비교해 볼 때 PTDI보다 BMM 가교제쪽이 EBEA와 반응성이 좋음을 알 수 있었다.

EBEAP-1의 IR 스펙트럼을 Fig. 1에 표시하였는데, 전보에서의 가교전 EBEA-2의 피이크와 비교하여 1540 cm⁻¹에 제2급 아민의 C-NH 굽힘진동¹⁵과 1650 cm⁻¹에 제2급 아마이드의 C=O 신축진동¹⁵이 새로 나타남을 미루어 이소시아네이트 가교에 의한 가교반응이 진행되었음을 확인할 수가 있었다.

Fig. 2에 EBEAP-1의 NMR 스펙트럼을 표시하였는데, 가교전의 EBEA-2 피이크와 비슷해 보면 거의 비슷하였는데, EBEAP-1 구조내의 아마이드 가교를 나타내는 흡수피이크가 δ 1.3~1.6 ppm과 δ 2.0~2.3 ppm에 각각 나타났으나, EBEA-2의 지방족 알킬기 및 아크릴레이트의 에스테르기와 각각 중첩되어 EBEA-2보다 큰 피이크를 형성하고 있었다. 또한 82.9 ppm에 EBEA-2에서 없는 >CH-N<의 새로운 흡수피이크도 나타났다. 또한 Fig. 3의 EBEAP-1

의 GPC 측정결과에서 \bar{M}_w/\bar{M}_n 값이 4.06으로 나타나 가교후의 분자량 분포범위는 가교전의 3.94와 큰 차이가 없음을 알 수 있었다.

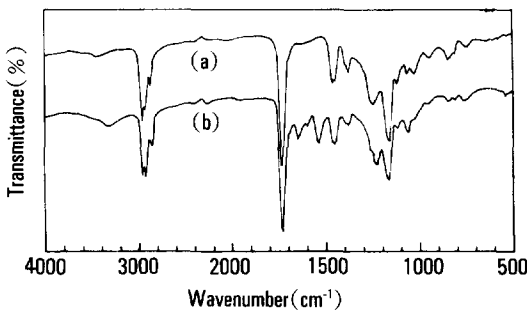


Fig. 1. IR spectra of (a) EBEA-2 and (b) EBEAP-1.

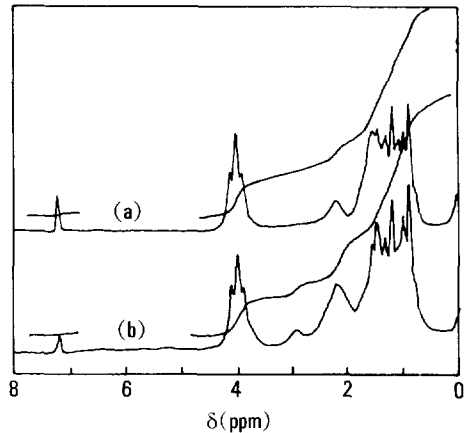


Fig. 2. NMR spectra of (a) EBEA-2 and (b) EBEAP-1.

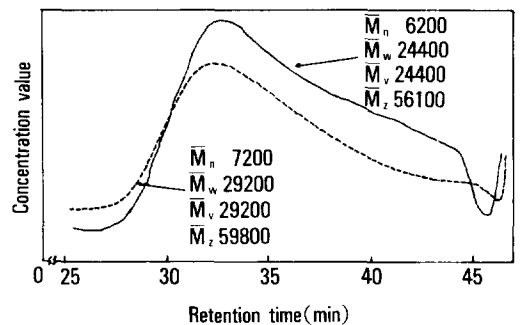


Fig. 3. Molecular weight distribution curves for EBEA-2 and EBEAP-1 determined by GPC : solid line (EBEA-2), dotted line (EBEAP-1).

고 폴리머 코팅의 중요성과 점착제 도포량과의 관계를 정립하였고, Dow¹⁹와 Fukuzawa²⁰는 점착제 3물성을 측정하여 점착제로서의 사용여부를 규명하였다. 또한 Satas²¹와 Brook 등²²은 점착제의 분자량이

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

점착제의 성능비교. Dobroski¹⁶, Park¹⁷ 및 Settinieri 등¹⁸은 아크릴계 공중합체의 점착제를 제조할수록 점착력과 점착성은 감소되고 응집력은 증가된다는 이론을 밝힌바 있다.

따라서 본 실험에서는 우선 가교제의 적정 사용농도를 규명하기 위하여 사용농도에 따른 점착력, 응집력, 점착성 및 내열성을 측정하였다.

Fig. 4는 가교제의 농도에 따른 EBEAP의 점착력의 변화를 플로트한 것인데, EBEAP-9의 점착력이 가장 높게, EBEAP-5가 가장 낮은 수치를 보였다. 이러한 현상은 Table 1에서와 같이 EBEA-9인 경우 \bar{M}_n 4200, EBEA-5인 경우 \bar{M}_n 6500으로서 결국 점착력은 분자량의 증가에 반비례함을 알았다. 그러나 가교전의 분자량이 건조과정을 통하여 일어나는 가

교반응의 가능성이 있고, 또한 가교전 수지의 모노머조성의 차이에 의한 T_g 의 변화도 점착력에 다소 영향을 끼칠수 있으므로 이에 대한 추후 지속적인 연구가 필요하다고 사료된다.

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

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

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

Fig. 7은 농도에 따른 내열성 변화를 표시한 것인데, 내열성은 EBEAP-5 > EBEAP-2 > EBEAP-9의 순서로 좋게 나타났으나 EBEAP-9는 내열성이 현저

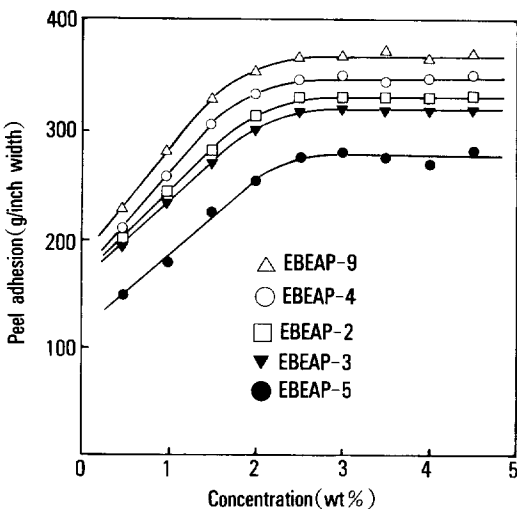


Fig. 4. Peel adhesion changes of EBEAP according to the concentration of crosslinking agent.

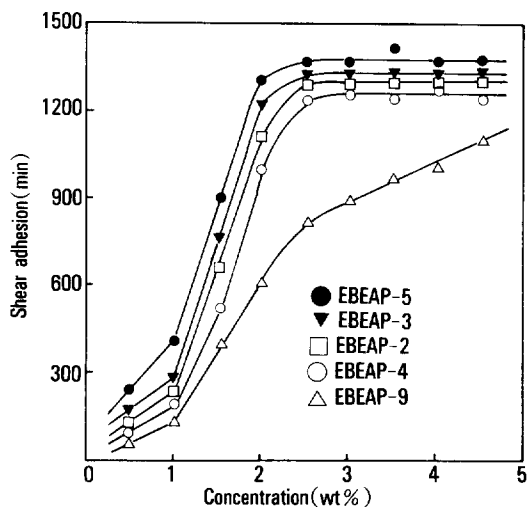


Fig. 5. Shear adhesion changes of EBEAP according to the concentration of crosslinking agent.

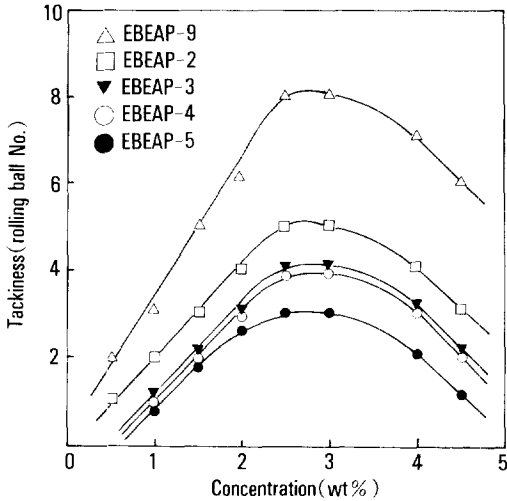


Fig. 6. Tackiness changes of EBEAP according to the concentration of crosslinking agent.

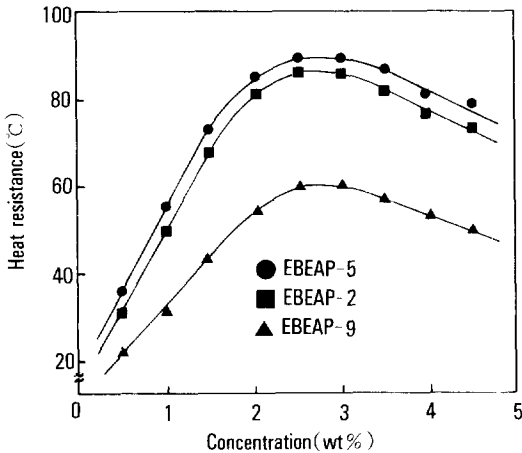


Fig. 7. Heat resistance changes of EBEAP according to the concentration of crosslinking agent.

히 저하되었으며, 가교제 농도 3wt% 이상에서는 점착력 감소로 인하여 오히려 내열성이 떨어졌다.

이상의 여러 조건에서 가교제의 적정 사용농도는 2~3wt% 였다.

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

측정한 결과를 Table 3에 나타내었다.

가교전 점착제 원액들은 점착력 480~560 g/inch width, 응집력 40~70 min, 점착성 6/32~13/32인데 대하여, 가교후 점착제는 점착력 310~400 g/inch width, 응집력 1080~1450 min, 점착성 3/32~9/32로서 각각 나타났다. 즉 가교 전에는 점착력과 점착성이 증가하였고 반면에 응집력은 크게 감소되었는데, 이러한 현상은 가교 전후의 분자량 크기에 좌우되는 것으로 생각되며, 특히 가교전의 극히 낮은 응집력 수치로 볼 때 가교전의 점착제 원액들은 점착제로서 사용 불가능함을 나타내었다.

가교 전후의 점착력과 응집력의 관계. 앞에서 응집력은 분자량 크기에 비례하고 점착력은 반비례함을 입증한 바 있고, 또한 가교 전후의 점착 3물성에 현저한 차이가 있음을 밝힌 바 있다.

Fig. 8은 가교전 EBEA-2와 가교후 EBEAP-1을 선택하여 점착제 내용물 속의 용제를 잘 조정하여 점도를 각각 측정하고 이에 따른 시료를 앞의 점착제의 성능시험 항에서와 같은 조작방법으로 각각의 시편을 만들고 점착력과 응집력을 측정하여 이들의 상관관계를 나타낸 것이다. EBEAP-1의 점도에 따른 점착력과 응집력의 상관관계는 점도 42,000 cps, 점착력 415 g/inch width 및 응집력 1020 min에서 교점을 이루어 최적조건을 나타내었으나, 가교전 EBEA-2는 상관관계를 이루지 못함을 알 수 있었다.

재박리성 점착제의 고찰. 점착제 EBEAP-1을 사용하여 각 피착체에 대한 점착력과 재박리성의 결과

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

Products	Peel	Shear	Tackiness
	adhesion (g/inch width)	adhesion (min)	(rolling ball No.)
EBEA-2	510	60	9
EBEAP-1	330	1300	5
EBEA-5	480	70	6
EBEAP-4	310	1450	3
EBEA-9	560	40	13
EBEAP-5	400	1080	9

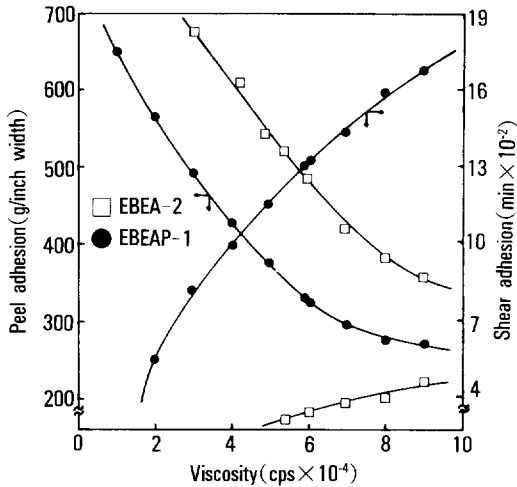


Fig. 8. Relationships between peel adhesion and shear adhesion according to the viscosity changes for PSA's.

를 Table 4에 나타내었다.

Table 4에서와 같이 각 피착체 재질에 따라 점착력과 재박리성이 다소 차이가 있음을 알 수 있고, 대체적으로 양호한 수치를 나타내어 여러가지 용도의 재박리형 점착제로 사용 가능함을 알 수 있었다.

Table 4. Peel Adhesion and Removability of EBEAP-1 against Substrate

Test specimen	Peel adhesion (g/inch width)	Removability*
PET film	340	○
kraft paper(No. 1)	330	○
stainless steel plate	300	○
glass plate	210	○
ABS plate	350	○
acryl plate	400	○
Beckelite plate	230	○
melamine plate	200	○
aluminum plate	260	○
styrene plate	520	×
PVC plate	500	◎
polycarbonate plate	540	◎
PP plate	200	○

* ○ : Excellent
 ◎ : Suitable
 × : Partial glue-residue onto the test plate

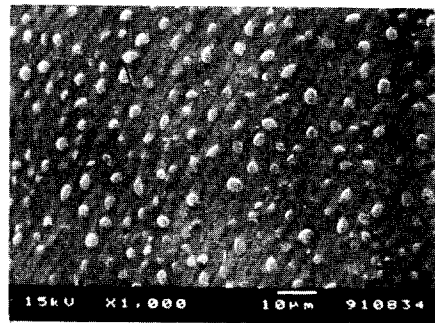
한편 점착제 중 영구형 점착제는 점착력 1000±500 g/inch width, 응집력 24시간 이상, 점착성 14/32~18/32 범위이고,²³ 재박리형 점착제는 점착력 50~400 g/inch width, 응집력 24시간 이상, 점착성 1/32~6/32 범위¹⁷로 알려져 있다.

앞에서 제조된 EBEAP-1, -2, -3 등은 재박리형 점착제의 3물성 범위에 들뿐만 아니라 Fig. 4~8에서의 실험결과 등을 미루어 볼 때 EBEAP-1은 양호한 재박리형 점착제임이 입증되었다.

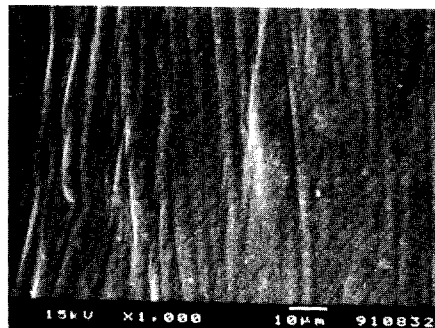
SEM에 의한 형태학적 고찰. Fig. 9, 10은 가교전과 후의 점착제 제조 3일후와 제조 30일후의 표면을 SEM 사진으로 각각 나타낸 것이다.

Fig. 9의 (a)와 Fig. 10의 (a)사진설명은 이미 전보에서 설명했으므로 여기서는 생략하였다.

Fig. 9의 (b)는 EBEAP-1의 표면인데 가교화 반응으로 보이는 주름살 무늬로 덮혀있어 표면이 다소 거칠게 보였다. 그러나 제조 30일후의 Fig. 10의 (b)



(a)



(b)

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

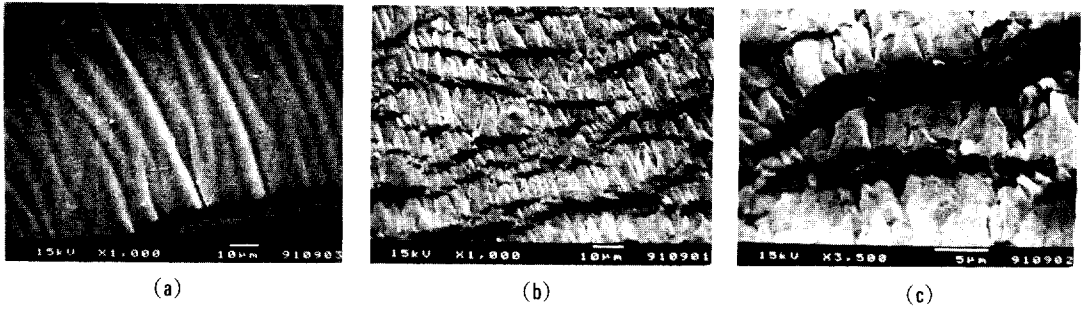


Fig. 10. Scanning electron micrographs of the surface of PSA's after 30 days prepared : (a) EBEA-2 (×1000), (b) EBEAP-1 (×1000), (c) EBEAP-1 (×3500).

에서는 앞과는 판이하게 표면이 아주 거칠게 나타났고, 특히 (b)의 굴곡점들을 확대시킨 (c)의 사진에서는 굴곡점들이 심하게 패어진 상태로 나타났다.

결국 점착제 제조후 장시간이 경과하면 점착제 내부형태가 서서히 일부 유동을 일으킴을 알았고, 또한 전보와 종합해 볼때 가교제 종류에 따라 가교후의 점착제 표면형태를 각각 달리함을 알 수 있었다.

결 론

전보에서 합성된 아크릴계 4원공중합체(EBEA)를 폴리이소시아네이트형의 가교제를 사용하여 이소시아네이트 가교 점착제(EBEAP)를 합성한 후, 점착제의 3물성인 점착력, 응집력, 점착성과 기타 내열성, 재박리성 시험을 거쳐 그 점착성능을 비교검토함으로써 다음의 결론을 얻었다.

점착제 중 EBEAP-1은 점착력 330 g/inch width, 응집력 1300 min, 점착성 5/32로서 재박리형 점착제의 물성을 지녔고, 여러가지 피착체의 재질에 양호한 점착력과 재박리성을 나타내어 넓은 온도범위에서 재박리형 점착제로 사용가능하였다.

EBEAP-1의 점도에 따른 점착력과 응집력의 상관관계는 점도 42,000 cps, 점착력 415 g/inch width 및 응집력 1020 min에서 교점을 이루어 최적조건을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. W. H. Shecut and H. H. Day, U. S. Patent 3,965 (1845).
2. I. W. Levine, U. S. Patent 1,573,978 (1926).
3. R. G. Drew, U. S. Patent 2,177,627 (1939).
4. O. J. Hendricks and C. A. Dahlquist, "Pressure-Sensitive Adhesive Tapes", 1st ed., Vol. 2, pp. 387-408, Elsevier Publishing Co., Amsterdam, 1967.
5. H. Mizumachi, *J. Appl. Poly. Sci.*, **30**, 2675(1985).
6. A. Zosel, *Adhesion*, **3**, 14 (1986).
7. D. W. Aubrey and S. J. Ginosatis, *Adhesion*, **12**, 189 (1981).
8. F. Shoraka, "Adhesion and Heat of Peeling of Pressure-Sensitive Tapes", Ph. D. Thesis, State Univ. of New York at Buffalo, May, 1979.
9. A. Sarkar, *J. Indian Chem.*, **56**, 1157 (1979).
10. G. Kraus, K. W. Rollman, and R. A. Gray, *J. Adhesion*, **10**(3), 221 (1979).
11. J. Dow and M. Gainsly, "Adhesion and Adhesives Fundamentals and Practice", 1st ed., p. 127, New York, 1954.
12. H. S. Park, *Polymer(Korea)*, **16**(6), 693 (1992).
13. D. H. Kaelble, *Adhesives Age*, **3**(5), 37 (1960).
14. P. K. T. Oldring and G. Hayward, "Resins for Surface Coatings Vol. II", 1st ed., pp. 183-184, Selective Industrial Training Associates Ltd., London, 1987.
15. L. J. Bellamy, "The Infra-red Spectra of Complex Molecules", 4th ed., p. 205, Methuen and Co. Ltd., London, 1966.
16. W. C. Dobroski, U. S. Patent 3,285,771 (1966).

17. H. S. Park, *Polymer(Korea)*, **9**(4), 277 (1985).
18. R. A. Settineri and J. T. O'Brien, U. S. Patent 3, 928,690 (1975).
19. J. Dow, *Proc. Inst. Rubber Ind.*, **1**, 105 (1954).
20. K. Fukuzawa, *Jpn. Adhesives*, **16**(6), 230 (1980).
21. D. Satas, *Adhesive Age*, **15**(10), 19 (1972).
22. 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.
23. H. S. Park, *Polymer(Korea)*, **7**(3), 191 (1983).