

아크릴산 함량과 분자량에 따른 수계 아크릴 점착제의 점착성 변화

박명철 · 서인선 · 이명천[†] · 신현소 · 임중주

동국대학교 화학공학과

(1999년 3월 8일 접수)

Adhesive Property Changes of Water-based Pressure-Sensitive Acryl Adhesive with Acrylic Acid Contents and Molecular Weight

Myung Chul Park, In Seon Seo, Myung Cheon Lee[†], Hyun So Shin, and Jong Choo Lim

Department of Chemical Engineering, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

[†]e-mail : leemc@cakra.dongguk.ac.kr

(Received March 8, 1999)

요약: 기존 용제형 점착제는 여러 가지 환경문제를 발생시키기 때문에 수계 에멀전 점착제를 개발 하는데 관심과 연구가 점차 늘어가고 있는 추세이다. 그러나, 수계 에멀전 점착제는 용제형 점착제에 비해 내수성, 내열성 그리고 점착성 등 물성이 뒤지기 때문에 용제형 점착제 수준의 물성을 얻기 위해 많은 연구를 필요로 한다. 본 연구에서는 2-에틸헥실아크릴레이트 (2-ethylhexyl acrylate), *n*-부틸아크릴레이트 (*n*-butyl acrylate), 그리고 메타크릴산 (methacrylic acid) 단량체를 이용하여 에멀전 중합하였고, 점착성에 영향을 줄 수 있는 메타크릴산의 양과 분자량을 변화시켜 수계 아크릴 점착제를 제조하였다. 제조된 점착제를 이용하여 단량체 조성과 분자량 변화에 따른 초기점착력, 점착력 그리고 유지력을 측정함으로써 그 영향을 조사하였다. 실험결과 초기점착력과 점착력은 분자량과 메타크릴산의 농도가 감소할수록 증가하는 경향을 나타내었으며, 유지력은 분자량과 메타크릴산의 농도가 클수록 증가하였다.

ABSTRACT: Because the existing solvent based pressure-sensitive adhesives cause various environmental problems, water-based pressure-sensitive adhesives have been received gradually considerable attention. But, the water-based pressure-sensitive adhesives have less water-resistant, heat-resistant, and adhesive properties than the solvent based pressure-sensitive adhesives. In this study, the effects of acrylic acid contents and molecular weight on the adhesive properties were investigated. The effects were studied by measuring initial tackiness, peel strength, and holding strength. Experimental results show that the initial tackiness and peel strength were improved as the molecular weight and methacrylic acid decreased. In contrast, the holding strength was improved as the molecular weight of polymer and concentration of methacrylic acid increased.

Keywords: adhesive, acryl, water-based, pressure-sensitive.

서론

현재 점착테이프나 라벨 등에 쓰이는 감압성 점착제의 경우 대부분 용제형 제품이다. 그러나, 용제를 사용할 경우 대기오염과 인체에 미치는 나쁜 영향으

로 인하여 환경친화적 무용제 점착제 생산에 대한 관심과 연구가 활발히 진행되었으며, 그 결과 현재는 수계 점착제의 기술개발 및 제품생산이 어느정도 수준에 이르러 응용분야와 수요가 점차 늘어나고 있는 추세이다.^{1,2}

감압성 점착제에 사용되는 물질은 아크릴계가 많이 쓰이고 있으며 주로 에멀전 중합법에 의하여 합성되고 있다. 수계 에멀전 점착제는 오래 전부터 무용제형 점착제의 선두로 등장하였고 미국이나 일본에서는 환경규제 강화에 의해 용제형에서 수계 에멀전 점착제로 많이 대체되고 있다. 또한 유럽에서는 환경보호 관점에서 10여년전부터 점착 라벨은 수계 점착제로 변경하여 현재는 점착 라벨은 수계 점착제가 사용되고 있다. 수계 점착제의 경우 기존의 용제형 점착제와 점착물성을 비교하면 아직 내수성, 내열성 그리고 점착성 등의 물성이 뒤지기 때문에 용제형 점착제 수준의 물성을 내기 위해서는 아직도 많은 연구를 필요로 한다. 국내에서는 아직 환경규제가 본격적으로 적용되고 있지 않고 생산비가 기존 용제형 점착제에 비해 높기 때문에 시장성이 부족한 것이 현실이다.³

수계 에멀전 중합을 이용한 점착제의 점착물성에 영향을 줄 수 있는 인자들로써 단량체의 종류 및 조성, 분자량 및 분자량분포, 입자크기 및 크기분포 그리고 입자구조, 계면활성제의 종류 및 조성 등 수없이 많으며 이에 대한 이론적인 바탕은 아직 연구가 제대로 이루어져 있지 않은 상태이다.⁴⁻⁶

본 연구에서는 2-에틸헥실아크릴레이트(2-ethylhexyl acrylate), *n*-부틸아크릴레이트(*n*-butyl acrylate), 그리고 메타크릴산(methacrylic acid) 단량체를 이용하여 수계 에멀전 중합을 하였으며 단량체중 메타크릴산의 함량과 분자량을 변화시켜 점착물성에 어떤 영향을 주는지를 조사하여 보았다. 점착물성으로는 초기점착력, 점착력 그리고 유지력의 세 가지를 측정하였다.

실 험

실험물질. 본 실험에서 사용한 단량체는 Aldrich사의 2-에틸헥실아크릴레이트(2-ethylhexyl acrylate), *n*-부틸아크릴레이트(*n*-butyl acrylate)와 Junsei Chemical의 메타크릴산(methacrylic acid)를 사용하였으며, 계면활성제는 음이온 계면활성제인 dodecyl sulfate sodium salt (SDS, Aldrich사)와 POE (polyoxyethylene) 계통의 비이온 계면활성제를 함께 사용하였다. 개시제는 레독스 개시제인 과황산나트륨(NaHSO_3)과 중아황산나트륨

($(\text{NaH}_2\text{S}_2\text{O}_8)$)을 사용하였고 중화제는 중탄산나트륨(NaHCO_3), 연쇄이동제는 1-도데칸티올(1-dodecanethiol, Fluka)을 사용하였으며, 탈이온수(DDW)는 ELGA (England)사의 초순수 제조장치로 제조하였다. 또한, 전환율 측정시 반응의 진행을 억제하기 위하여 hydroquinone을 첨가하였다.

실험방법. 반응기안에 탈이온수, 계면활성제, 레독스 개시제를 넣고 질소기류하에서 교반시킨다. 그 다음 비이커에 탈이온수, 계면활성제, 레독스 개시제 그리고 중화제인 중탄산나트륨을 넣고 녹인 다음 단량체인 2-에틸헥실아크릴레이트, *n*-부틸아크릴레이트 그리고 메타크릴산을 넣고 교반시켜 프리에멀전(pre-emulsion)을 만든다. 이 때 반응기의 온도를 40 °C에 도달하도록 하고 미리 제조된 프리에멀전을 미량펌프를 통해 일정한 속도로 2시간 30분 동안 반응기에 투입시켰으며, 반응을 종결하기 위해 5시간 더 반응시켰다.

본 실험에서 사용한 기본적인 반응성분인 초기충전(initial charge) 및 프리에멀전 조성은 대한민국 특허 출원번호 6021을 기준으로 하였으며,⁷ 총 조성비는 Table 1에 나타내었다.

실험장치. 본 실험에서 사용된 유화 중합 장치는 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 항온순환수조, 미량펌프, 환류냉각기, 교반기, 질소탱크, 이중자켓반응기 및 500 mL 3구 플라스크 반응기를 사용하였다.

물성측정 방법.

고형분 농도: 5 mL 피펫을 사용하여 프리에멀전을 투입하는 시간에는 30분 간격으로 그리고 투입한 후에는 1시간 간격으로 약 1 mL 정도의 시료를 채취하여 10 mL 비이커에 담아 무게를 잰 다음 소량의 hydroquinone solution을 첨가하여 진공 오븐에서 하루동안 건조시켜 반응하지 않은 단량체와 불순물을 제거시킨 후 꺼내어 다시 80 °C 오븐에 넣어서 항량이 될 때까지 무게를 재어 고형분 농도를 중량법(gravimetric method)으로 계산하였다.⁸

분자량: 적당량의 중합물을 진공여과기(vacuum filtration aspirator)에 넣어 시료를 이소프로판올로 용집시킨 후 증류수로 깨끗이 세척한 다음 진공오븐에서 용매가 완전히 제거될 때까지 건조시킨 후 유리용기에 시료와 함께 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran : THF)을 넣어 시료의 농도를 0.5% (wt/vol-

Table 1. Basic Recipe for Emulsion Polymerization of Acryl Adhesives

component	amount(g)
dodecyl sulfate sodium salt	1.2
polyoxyethylene type	3.5
(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	1.0
NaHSO ₃	0.8
NaHCO ₃	3.0
deionized water	100
n-butyl acrylate	72
2-ethylhexyl acrylate	72
methacrylic acid	variable ^a
1-dodecanethiol	variable ^b

^a Methacrylic acid: 4, 5, 6, 7, 8 wt%. ^b 1-Dodecanethiol: 0.16, 0.32, 0.49, 0.66, 0.82 wt%.

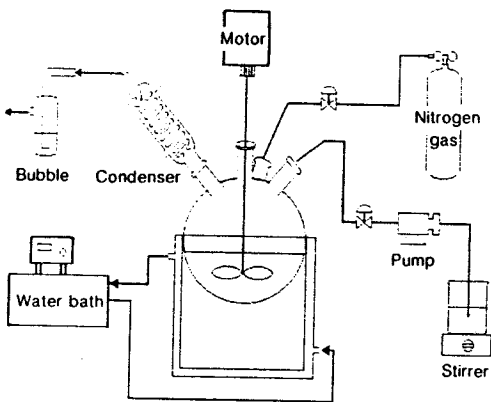


Figure 1. Process equipment for emulsion polymerization.

ume)로 만든 다음 시료를 녹였다. 분자량 측정은 Waters사의 model 410 겔투과크로마토그래피 (gel permeation chromatography)를 사용하였고 시료 10 μL를 주입하여 1.0 mL/min의 속도로 흘러 보내 측정하였다.

접착력 (Peel Strength): 한국산업규격 KS A1107에 의거하여 시험편은 크라프트지를 사용하여 너비와 길이가 각각 25 mm, 250 mm로 되게 절단하여 3매를 채취하였다. 시험편의 표면은 내수 연마지로 가볍게 연마한 다음 이소프로필알콜로 완전히 세척하였다. 세척된 시험편에 중합된 점착제를 사용하여 시험편에 도포하여 로울러로 왕복 5회 코팅한 다음 50 °C 조건에서 24시간 건조 후 만든 시험편의 점착면을

아래로 해서 붙여 자동식 압착 롤러 장치로 약 30 cm/min 속도로 왕복 1회 압착시켰다. 약 30분 후 180° peel test 기기를 사용하여 상온에서 300 ± 30 mm/min의 속도로 3매의 시험편에서 측정된 점착력의 평균치로 구하였다.⁹

유지력 (Holding Strength): 한국산업규격 KS A1107에 의거하여 시험편은 크라프트지를 사용하여 너비, 길이가 각각 25 mm, 250 mm²로 되게 절단하여 3매를 채취하였다. 중합된 점착제를 사용하여 시험편에 도포하여 로울러로 왕복 5회 코팅한 다음 50 °C에서 24시간 건조 후 만든 시험편을 세척한 시험편의 한 끝에 시험편의 25 × 25 mm²의 면적이 접하도록 붙여 자동식 압착 롤러 장치로 30 cm/min 속도로 왕복 1회 압착시킨 다음 약 30분 후 시험편의 한끝을 멈춤쇠로 고정시키고 시험편 및 시험편이 수직으로 매달리도록 접어 포갠 부분의 끝에 하중 1 kg의 추를 부착하여 시험편이 시험판에서 떨어질 때까지의 시간을 상온에서 측정하여 3매의 평균치로 유지력을 구하였다.⁹

초기점착력 (Initial Tackiness): 시험편의 치수는 너비 10~15 mm, 길이 300 mm의 것을 4매를 취하였고 불의 재질은 KS D 3525에서 규정하는 고탄소 크롬 배어링강 강재의 2종을 사용하였으며, 불의 크기는 KS B 2001에서 규정하는 불의 호칭의 1/16부터 1까지의 크기인 것을 사용하였고 경사판의 각도는 30°로 하였다. 중합된 점착제를 사용 시험편에 도포하여 로울러로 왕복 5회 코팅한 다음 50 °C 조건에서 24시간 건조 후 만든 시험편을 불 구름 시험장치 측정대 위에 설치한 다음 보조 주행로에는 폴리에스테르 필름을 시험편 점착면에 붙였고 불은 이소프로필알콜로 세척한 다음 불의 크기를 변경시켜 측정부 내에 완전히 정지(5초 이상 불이 움직이지 않을 것)하는 불 중의 제일 큰 것을 찾아내어 그 전후 크기의 불, 계 3개의 불을 1회씩 계 3회 굴려서 제일 큰 불을 찾아내었다. 측정은 상온에서 실시하였으며 초기점착력 (불 번호)은 그 불 호칭의 32배 수치로 계산하였고 3매의 시험편의 평균치를 구해 초기점착력을 구하였다.⁹

결과 및 고찰

본 실험에서는 연쇄이동제의 양과 메타크릴산

Table 2. The Changes of Properties According to the Polymerization Conditions

No.	CTA (wt%)	MAA (wt%)	solid conversion (%)	conversion (%)	T_g (°C)	molecular weight (M_w)
C-1	0.00	5	55.7	95.6	-62.5	265000
C-2	0.16	5	52.9	90.7	-61.3	149000
C-3	0.32	5	53.0	91.0	-60.7	113000
C-4	0.49	5	51.1	87.7	-60.8	78000
C-5	0.66	5	52.9	90.7	-57.7	65000
C-6	0.82	5	53.0	91.0	-58.5	54000
A-1	0.16	4	53.4	91.6	-60.7	203000
A-2	0.16	6	53.6	92.0	-60.4	156000
A-3	0.16	7	54.7	93.9	-59.3	140000
A-4	0.16	8	53.6	92.0	-53.5	156000

Table 3. The Adhesive Properties According to the Polymerization Conditions

No.	initial tackiness (ball number)	peel strength (kg _f)	holding strength (min)
C-1	4	2.2	above 1440
C-2	13	3.2	34.9
C-3	17	3.9	4.2
C-4	12	4.8	2.6
C-5	11	4.1	1.2
C-6	8	3.8	1.2
A-1	16	3.3	13.5
A-2	13	3.0	42.2
A-3	12	2.6	124.0
A-4	7	2.1	193.9

(MAA)의 양을 각각 총 단량체를 기준으로 0.16, 0.32, 0.49, 0.82 wt%와 4, 6, 7, 8 wt%로 바꾸어가며 실험하여 그 영향을 조사하였다. 이에 대한 시료 명칭과 중합 결과는 Table 2에 점착물성 측정결과는 Table 3에 각각 나타내었다.

고형분 농도에 대한 영향. Fig. 2는 분자량 조절제인 연쇄이동제의 농도를 프리에멀전에 총단량체 양을 기준으로 할 때 0.16, 0.32, 0.49, 0.66, 0.82 wt%로 첨가시키고, Fig. 3은 시료 C-2의 메타크릴산(MAA) 양을 총단량체 양 기준 5 wt%를 기본으로 하여 프리에멀전에 메타크릴산의 농도를 총단량체 양을 기준으로 4, 6, 7, 8 wt%까지 변화시키면서 중합 시간 별 고형분 농도를 측정하여 연쇄이동제와 메타크릴산이 고형분 농도에 미치는 영향을 나타낸 실험

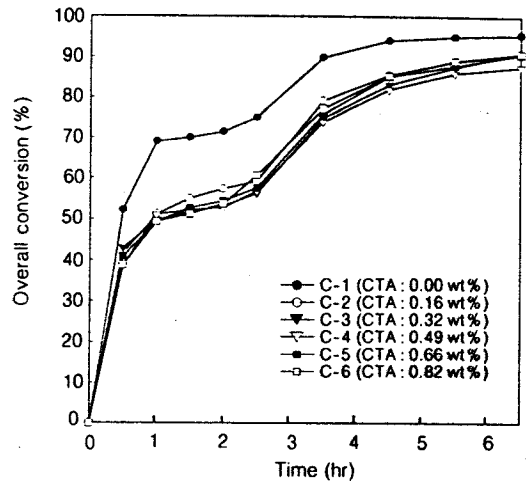


Figure 2. The changes of overall conversion with the concentration of chain transfer agent (CTA).

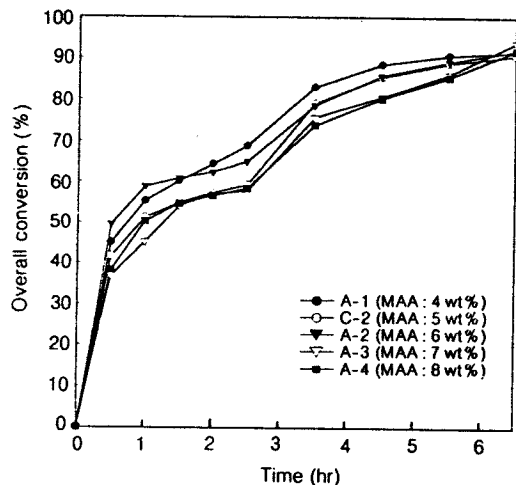


Figure 3. The changes of overall conversion with the concentration of methacrylic acid (MAA).

결과이다. Fig. 2와 3을 살펴보면 연쇄이동제와 메타크릴산의 농도에 관계없이 중합 반응초기에는 전환율이 급격히 증가하다가 반응후기에는 거의 일정한 값(약 91%)을 나타내었다.

점착력에 대한 영향. Fig. 4는 분자량 조절제인 연쇄이동제의 농도를 프리에멀전에 총단량체 기준 0.16, 0.32, 0.49, 0.66, 0.82 wt%로 첨가시키면서 점착력을 측정하여 분자량이 점착력에 미치는 영향을 나타낸 실험결과이다. 이 그림을 보면 연쇄이동제를 0.49 wt%

아크릴산 함량과 분자량에 따른 수계 아크릴 점착제의 점착성 변화

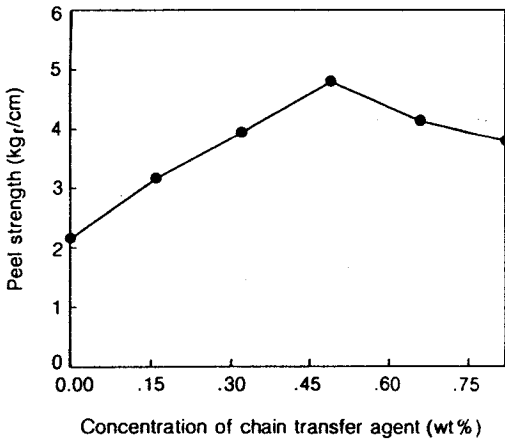


Figure 4. The changes of peel strength with the concentration of chain transfer agent. wt% is based on the total monomer weight.

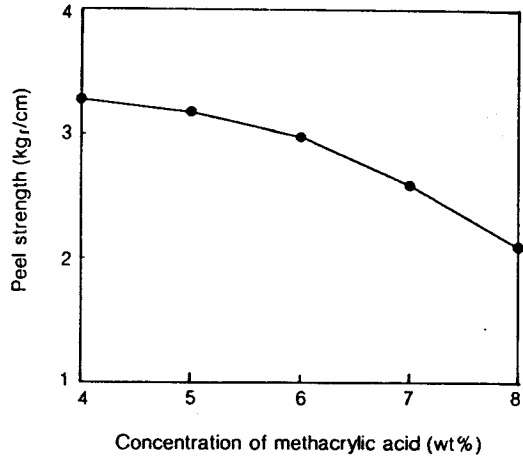


Figure 6. The changes of peel strength with the concentration of methacrylic acid. wt% is based on the total monomer weight.

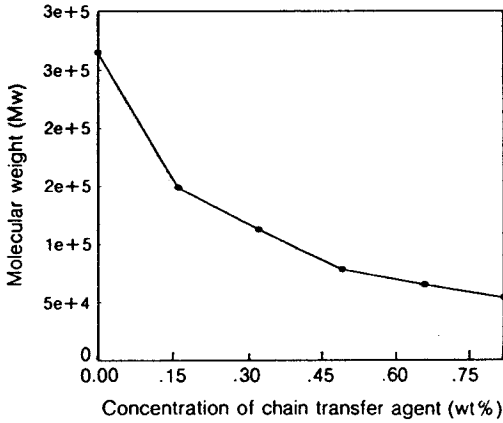


Figure 5. The changes of molecular weight with the concentration of chain transfer agent. wt% is based on the total monomer weight.

첨가할 때까지는 점착력이 약 4.8 kg_f/cm까지 증가하나 그 이상 첨가하면 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 분자량 조절제인 연쇄이동제 양이 증가하면 분자량이 감소하여 점착제내 분자운동이 용이하여 초기 점착력을 증가시켜 점착력을 증가시키지만, 연쇄이동제 양을 어느 수준 이상 첨가하면 분자량 감소에 따른 응집력 감소로 오히려 점착력을 감소시키기 때문으로 판단된다.

Fig. 5에서는 겔투과크로마토그래피를 이용하여

연쇄이동제를 0.16~0.82 wt%로 첨가량을 증가시키며 따라 증량평균 분자량이 감소함을 보이고 있다.

Fig. 6은 연쇄이동제 첨가에 따른 점착성 실험결과 물성이 가장 좋은 시료 C-2의 메타크릴산 5 wt%를 기본으로 프리에멀전에 메타크릴산을 4, 6, 7, 8 wt%까지 변화시키면서 점착력을 측정하여 메타크릴산이 점착력에 미치는 영향을 나타낸 실험결과이다. 이 그림을 보면 프리에멀전에 메타크릴산 첨가량을 늘리면 점착력이 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 메타크릴산을 증가시키면 수소결합에 의한 분자간의 결합력을 강화시켜 유연성을 떨어뜨리고 그 결과 점착성을 감소시키기 때문으로 판단된다.

메타크릴산이 증가함에 따른 유리전이온도의 변화는 Fig. 7에서 볼 수 있는데 메타크릴산을 4~8 wt%까지 증가시키며 따라 유리전이온도가 상승함을 나타내고 있다.

유지력에 대한 영향. Fig. 8은 분자량 조절제인 연쇄이동제의 농도를 프리에멀전에 총단량체 양을 기준으로 0.16, 0.32, 0.49, 0.66, 0.82 wt%로 첨가시키면서 유지력을 측정하여 분자량이 유지력에 미치는 영향을 나타낸 실험결과이다. 이 그림을 보면 분자량이 증가함에 따라 계속해서 유지력이 증가함을 알 수 있다. 일반적으로 유지력은 분자량이 클수록 증가하는데 분자량이 커지면 엉킴에 의해 분자의 운동이 제

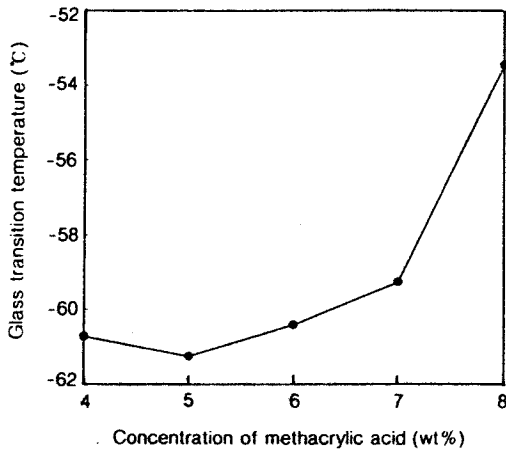


Figure 7. The changes of glass transition temperature with the concentration of methacrylic acid. wt% is based on the total monomer weight.

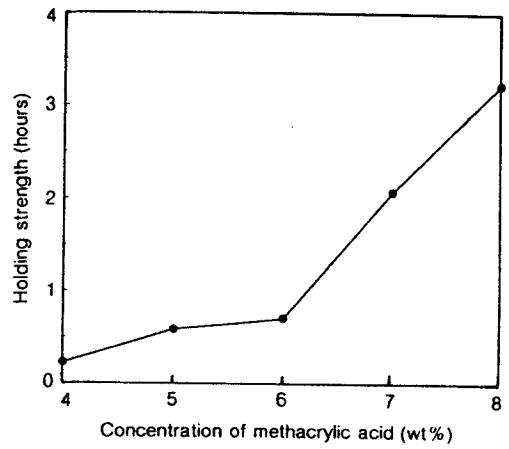


Figure 9. The changes of holding strength with the concentration of methacrylic acid. wt% is based on the total monomer weight.

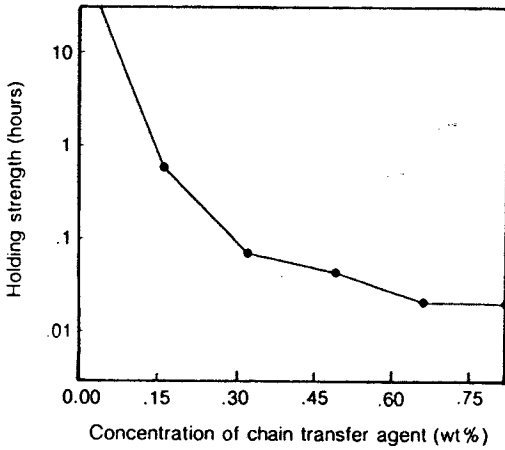


Figure 8. The changes of holding strength with the concentration of chain transfer agent. wt% is based on the total monomer weight.

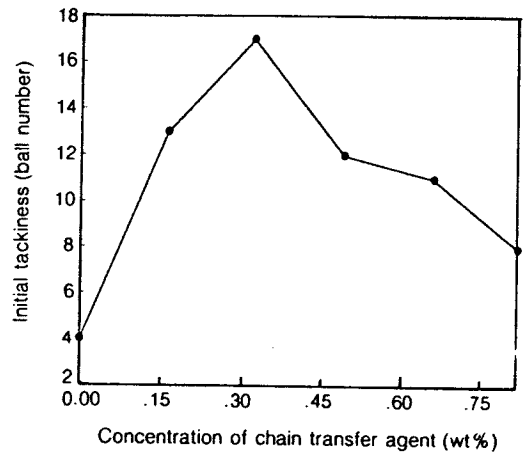


Figure 10. The changes of initial tackiness with the concentration of chain transfer agent. wt% is based on the total monomer weight.

약을 받아 초기점착력은 감소하지만 점착제 내부의 응집력이 증가하기 때문에 유지력이 증가하는 것으로 판단된다.

Fig. 9는 프리에멀전에 메타크릴산을 4, 5, 6, 7, 8 wt% 까지 증가시키면서 유지력을 측정하여 메타크릴산이 유지력에 미치는 영향을 나타낸 실험결과이다. 이 그림에서 보면 프리에멀전에 메타크릴산을 늘리면 유지력이 증가함을 볼 수 있다. 이는 메타크릴산이 증가하면 분자간의 응집력을 강화시켜 유지력이

상승하는 것으로 판단된다.

초기점착력에 대한 영향. Fig. 10은 분자량 조절제인 연쇄이동제의 농도를 프리에멀전에 총단량체 양을 기준으로 0.16, 0.32, 0.49, 0.66, 0.82 wt%로 첨가시키면서 초기점착력 변화를 측정하여 연쇄이동제가 초기점착력에 미치는 영향을 나타낸 실험결과이다. 이 그림을 보면 연쇄이동제 양이 0.32 wt%까지는 초기점착력이 증가하다가 다시 감소하는 경향을 나타내었는데 이것은 일반적으로 초기점착력은 분자량이

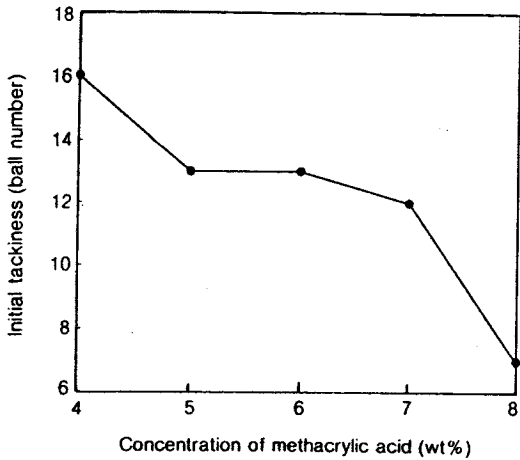


Figure 11. The changes of initial tackiness with the concentration of methacrylic acid. wt% is based on the total monomer weight.

작을수록 증가하지만 분자량이 너무 작아지면 분자간의 응집력이 감소하여 초기점착력이 오히려 저하되는 것으로 판단된다.

Fig. 11은 프리에멀전에 메타크릴산을 4, 5, 6, 7, 8 wt% 까지 증가시키면서 초기점착력을 측정하여 메타크릴산이 초기점착력에 미치는 영향을 나타낸 실험 결과이다. 이 그림을 보면 프리에멀전에 메타크릴산을 증가시키면 초기점착력이 감소함을 알 수 있는데 이는 메타크릴산을 증가시키면 분자간의 결합력을 강화시켜 분자의 유연성이 떨어짐으로 해서 초기점착력이 감소하는 것으로 판단된다.

결 론

수계 아크릴 점착제의 점착특성 즉 점착력, 유지력 그리고 초기점착력들은 분자량과 메타크릴산 농도에

의해 크게 영향을 받음을 알 수 있다. 분자량이 감소할 경우 분자내의 분자운동이 용이하여 점착력과 초기점착력이 증가하였으나 분자량이 커질 경우 분자의 유연성이 떨어지고 응집력이 너무 커져서 점착력과 초기점착력은 감소되었다. 메타크릴산의 농도가 증가할 경우 분자간의 수소결합력을 강화시키고, 유연성을 떨어뜨려 점착력과 초기점착력은 모두 감소하였고 반면 유지력은 증가하였다.

참 고 문 헌

1. "Korea Fine and Specialty Chemical General Book", p. 312, Chemical Information Service Seoul, 1998.
2. M. S. El-Aasser, "Emulsion Polymerization", p. 1, eds. by F. Candou and R. H. Ottewill, Kluwer Academic Publishers, New York, 1990.
3. K. Y. Bing and Y. I. Park, *Polymer Science and Technology*, 6(6), 585 (1995).
4. D. Satas, "Handbook of Pressure-Sensitive Adhesive Technology", p. 298, 1st Ed., Van Norstrand Reinhold Co., New York, 1982.
5. D. Satas, "Handbook of Pressure-Sensitive Adhesive Technology", p. 396, 2nd Ed., Van Norstrand Reinhold Co., New York, 1989.
6. I. Skeist, "Handbook of Adhesives", p. 528, 2nd Ed., Van Norstrand Reinhold Co., New York, 1984.
7. H. S. Shin and M. C. Lee, Korea Patent 98-6021 (1998).
8. J. I. Amalvy, *Journal of Applied Polymer Science*, 59, 339 (1996).
9. Korean Industrial Standards KS A 1107, "Testing Methods of Pressure-Sensitive Tapes and Sheets", 1992.