

일반 논문

공단량체의 화학적 구조에 따른 아크릴 접착제의 접착특성

최운진 · 김호겸 · 조광수 · 이동호 · 민경은[†]

경북대학교 공과대학 고분자공학과

(2007년 1월 18일 접수, 2007년 8월 30일 채택)

The Effect of Chemical Properties of Comonomer on Adhesion Properties of Acrylic Pressure Sensitive Adhesives

Woon-Jin Choi, Ho-Gyum Kim, Kwang-Soo Cho, Dong-Ho Lee, and Kyung-Eun Min[†]

Department of Polymer Science,

Kyungpook National University, Daegu 702–701, Korea

(Received January 18, 2007; Accepted August 30, 2007)

초록 : UV 조사에 의해 합성된 아크릴 공중합체를 주성분으로 하는 무용제형 접착제를 제조하고 이때 도입된 공단량체의 함량 및 결사슬 길이에 따른 접착특성의 변화를 연구하였다. 접착제의 초기 접착력(adhesive force)은 상대적으로 짧은 결사슬을 가진 공단량체의 함량에 비례하여 증가하였는데 이것은 긴 결사슬을 가진 공단량체가 도입된 접착제에 비해 상대적으로 높은 표면에너지에 기인하는 것으로 판단된다. 박리강도 및 전단강도를 확인해본 결과, ethyl 및 *n*-butyl acrylate가 공단량체로 도입된 접착제는 공단량체의 함량이 증가할수록 이들 접착물성이 대체로 향상되는 반면 hexyl 및 isooctyl acrylate가 도입된 접착제는 공단량체의 함량과 접착물성간의 뚜렷한 상관관계가 관찰되지 않았다. 이것은 공단량체의 결사슬의 길이가 증가할수록 융점의 감소로 인해 손실탄성률의 저하를 야기시켜 박리 및 전단강도와 같은 외부 응력에 대한 저항력을 약화시키게 되는 것으로 판단된다.

Abstract : In this study, solvent-free pressure sensitive adhesives (PSA) using acrylic copolymer was prepared by UV radiation to investigate the effect of comonomer on the adhesion properties. Adhesive force value of PSA was increased with the amount of comonomer having shorter side chain due to the enhanced intrinsic surface energy. Peel and shear strength were also influenced by chemical properties of comonomer. The addition of comonomer, ethyl and *n*-butyl acrylate allows PSA sample with high peel and shear strength. This may be explained in terms of correlation between loss modulus and glass transition temperature of PSA. As the addition of acrylic comonomers with long side chain length decreases the loss modulus of PSA, the deformation of PSA can not be inhibited.

Keywords : acrylic PSA, adhesive force, peel strength, UV cure, copolymer.

서론

감압성 접착제(pressure sensitive adhesives, PSA)란 통상적으로 접착제로 알려져 있으며 상온에서 지압 정도의 아주 작은 압력으로 피착제에 단시간 내에 접착이 가능하고 박리 시에는 응집 파괴를 일으키지 않으며 피착제 표면에 잔사를 남기지 않는 특성을 갖는다.¹ 이러한 PSA는 의료용 테이프, 라벨, 양면테이프, 메모지 등 일상용품에서부터 포장, 인쇄, 의료, 전자, 자동차 등 여러 산업 분야에서 단면, 양면, 전기 절연, 표면 보호 테이프같은 다양한 형태로 활용되고 있으며 점차 그 시장도 커지고 있다.^{2,3} 접착제는 용제형, 무용제형, 그리고 유화형으로 크게 나뉘며, 이중 용제형은 사용된 용제가

대부분 건조나 탈취 공정 중 배기 가스로 대기에 방출되어 환경적 문제를 수반한다. 최근에는 이러한 단점을 보완할 목적으로 수용성(water-borne) 접착제와 광경화형 접착제가 주목을 받고 있다.^{4,5} 광경화형의 장점은 100% 고형분이기 때문에 용제 휘발에 따른 환경 오염이 적으며 저온 경화가 가능하므로 열가소성 플라스틱, 목재, 종이 등 고온에서 경화가 곤란한 기재에도 사용할 수 있다. 또한 경화 속도가 빠르고 공정이 단순하여 기존의 열중합형에 비해 설비 및 생산성, 에너지 절감 등의 측면에서 크게 유리하다.⁶

접착제에 대해 선행된 많은 연구결과 가운데 접착제의 점탄성 거동과 접착제의 접착물성과의 상관관계를 해석하는 연구는 매우 흥미롭다. 박리강도(peel strength), 초기 접착력(adhesive force), 그리고 전단강도(shear strength)와 같은 접착제의 거동은 점탄성 특성에 크게 영향을 받는데 특히 William-Landel-Ferry의 시간과 온도간

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: minkyee@knu.ac.kr

의 superposition 과정은 접착 테스트를 이해하는데 큰 도움을 준다.⁷

접착제의 거동은 점도, 탄성률, 온도 및 변형 속도 등이 큰 영향을 미치며 동일한 조건에서 접착제의 주성분인 고분자의 화학적 특성 또한 고분자의 유동성과 끈적임과 연관되어 각종 접착물성에 영향을 줄 수 있기 때문에⁸⁻¹⁰ 이에 대한 연구는 필수적이라 하겠다.

본 연구에서는 UV 조사에 의한 광중합을 통해 무용제형 아크릴계 접착제를 제조하고 이때 결사슬의 화학적 구조가 서로 다른 공단량체를 함량별로 도입하여 공단량체의 화학적 특성이 접착물성에 미치는 영향을 조사하였다.

실 험

재료. 접착제의 합성을 위해 주단량체로 2-ethylhexyl acrylate (2-EHA)를, 공단량체로는 결사슬의 길이와 탄소 수에 따라 ethyl acrylate(EA), *n*-butyl acrylate(*n*-BA), hexyl acrylate(HA) 그리고 isooctyl acrylate(IOA)를 사용하였으며 모두 Aldrich Chemical로부터 제공받았다. 광 개시제로는 benzildimethylketal (BDK)을 미원상사로부터 구입하여 사용하였다.

접착제 제조. 주단량체인 2-EHA에 공단량체를 함량 비(wt%)로 각각 100/0, 90/10, 80/20, 그리고 70/30 그리고 60/40의 비율로 혼합하고 여기에 광 개시제를 단량체에 대해 0.1 wt% 비율로 첨가한 다음 기계식 교반기로 충분히 혼합하였다. UV조사는 크게 2 단계로 실시하였는데 우선 필름 위로의 코팅에 적합한 점도의 core-syrup을 얻기 위해 짧은 시간 동안 UV 조사를 실시하고 제조된 core-syrup을 두께 25 mm의 PET필름 위에서 bar-coater를 이용하여 역시 25 mm의 균일한 두께로 코팅하였다. 여기에 다시 UV조사를 실시하여 최종 접착제 시편을 얻었다. 사용된 UV램프는 중압 수은 램프(UVA spot 400/T, Dr. Hönle)로 최대 출력 파장대는 365 nm, UV 강도는 31 mW/cm²이다.

점도 및 표면에너지. Core-syrup의 점도는 brookfield viscometer (Model DV-II+)를 이용하여 상온에서 측정하였다. AH Tech사의 phoenix 300을 이용하여 물과 diodomethane에 대한 접촉각을 측정하여 표면에너지를 구하였다.

접착물성. 접착제의 초기 접착력은 probe tack tester(TE-6001, Sangyo Co.)를 이용하여 측정하였다. 상온에서 1 kg 추를 사용하여 일정압력을 접착제에 가한 다음 10초 동안 probe tip에 부착시키고 10 cm/s의 속도로 박리시켰을 때의 값으로 총 10회 측정 결과의 평균치를 취하였다. 박리강도는 ASTM D903-49 규정에 따라 우선 접착제를 25×250 mm의 크기로 절단하여 알루미늄 판 위에 부착한 다음 2 kg roller를 3회 왕복하여 균일하게 도포시켰다. 시편은 상온에서 24시간 동안 숙성시킨 다음 universal testing machine(UTM, Instron Co.)을 이용하여 305 mm/min의 박리속도로 180° peel test를 실시하여 결과를 얻었다. 시편의 동적 전단강도(dynamic shear strength)는 ASTM D1002-72 규정에 따라 측정하였다. 접착제를 25×13 mm의 면적으로 절단하여 알루미늄 판에 부착하고 2 kg roller를 3회 왕복하여 완전히 부착시켰다. 상온에서 24시간 숙성 후 역시 UTM을 이용하여 13 mm/min의 cross-head speed로 전단 변형을 가했을 때 얻어지는 최대 전단 강도를 측정하였다.

점탄성 거동. 접착제의 점탄성 거동은 Thermo Electron사의 HAAKE MARS rheometer를 사용하여 조사하였다. 20 mm parallel plate로 상온에서 주파수 변화 시험(frequency sweep test)을 통해 저장탄성률(G')과 손실탄성률(G'')을 측정하였다. 주파수 범위는 0.1~100 rad/s로 하였다.

결과 및 토론

점도. Figure 1은 공중합체의 주단량체와 공단량체의 함량 비(wt%)를 70/30으로 모두 고정하여 UV 조사시간에 따른 core-syrup의 점도를 나타낸 것이다. 조사시간이 길어질수록 core-syrup의 점도가 증가하며 특히 모든 core-syrup에 대해 조사 시간 40초까지 점도가 급증하다가 이후 서서히 일정해지는 경향을 볼 수 있다. 결과를 토대로 PET필름에 코팅하기 적당한 1500 cP의 점도를 가진 core-syrup을 얻기 위해 조사시간은 40초로 고정하였다. 접착제의 최종 조사시간은 최종 물성을 고려하여 7분으로 하였다.

접착력. Tse는^{11,12} 접착강도(adhesive strength, P)를 다음과 같은 식으로 설명하였다.

$$P = P_0 B D \quad (1)$$

여기서 P_0 는 접착 일(work of adhesion)로 결합 형성(bond formation)에서 추진력의 역할을 하며 접착제와 피착제의 표면에너지와 관련된 함수로 알려져 있다. B 는 결합(bonding term), 그리고 D 는 분리(debonding term)과정과 관련된 변수이다. 접착 일은 고유 표면 에너지(intrinsic surface energy, γ , dyne/cm)와 같으며 B 는 결합 시 탄성률이 Dahlquist가 주장한 3.3×10^5 Pa 보다 낮을 경우 일정한 값을 갖는 것으로 알려져 있다.

이 결과를 토대로 Yang은¹³ 분리 및 결합 시의 주파수에서의 탄성률과 접착강도와의 상관관계를 연구하여 다음과 같은 간단한 관계식을 제안하였다.

$$P \propto I \times G''(\omega_1) / G'(\omega_2) \quad (2)$$

여기서 I 는 분산력과 극성 결합과 같은 열역학적 상호인력의 결

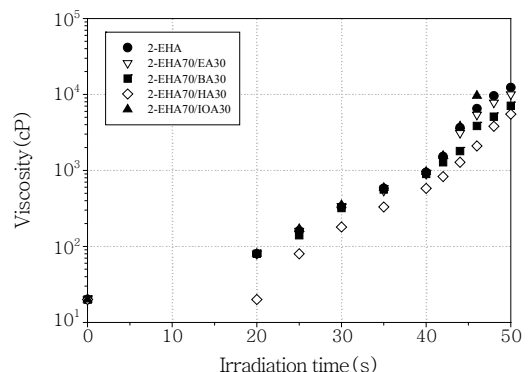


Figure 1. Core-syrup viscosity as a function of UV irradiation time.

과인 고유 표면에너지(intrinsic surface energy), $G''(\omega_1=100 \text{ rad/s})$ 는 분리 주파수(debonding frequency)에서 측정된 손실탄성률(loss modulus) 값이며 $G''(\omega_2=0.1 \text{ rad/s})$ 는 결합 주파수(bonding frequency)에서 측정된 저장탄성률을 의미한다. 분리는

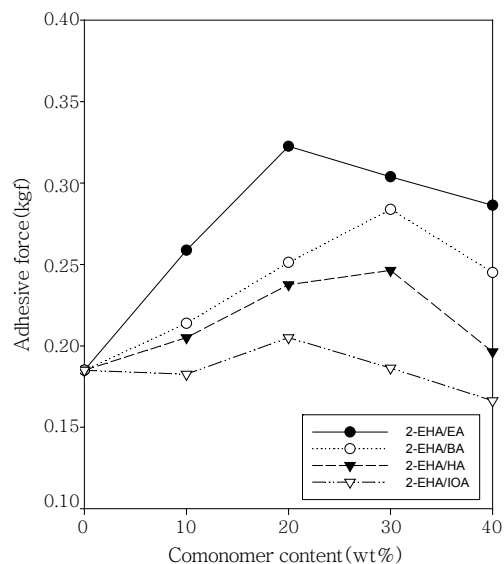


Figure 2. Adhesive force of acrylic PSA as a function of comonomer content.

변형 시 분산되는 에너지 즉 분리 주파수에서의 손실탄성률 G'' 과 관련이 있다.

공단량체의 결사슬의 길이에 따른 접착제의 접착력의 변화를 Figure 2에 나타내었다. 공단량체의 함량이 증가할수록 접착제의 초기접착력은 증가한 후 다시 감소하는 경향을 보였는데 특히 결사슬의 길이가 짧을수록 동일 함량에서 높은 초기접착력을 나타내는 것을 알 수 있다. 공단량체의 극성인 결사슬의 길이가 증가하게 되면 screen 효과로 인해 동역학적 인력이 상대적으로 감소하여 접착제의 표면에너지가 감소되고 이것이 피착제에 대한 초기접착력에 영향을 주는 것으로 추측된다.^{11,12} IOA가 공단량체로 도입된 접착제는 공단량체의 함량과 초기접착력간에 뚜렷한 상관관계가 없는 것으로 나타났다. IOA는 단독 혹은 공중합 시 결사슬에 의한 물리적 가교를 형성하는 것으로 알려져 있으며 이것은 초기접착력과 같은 접착물성에 영향을 미칠 것으로 판단된다.^{14,15}

점탄성 거동. Figure 3은 주파수 변환 시험에서 공단량체의 종류와 함량에 따른 접착제의 저장탄성률을, 그리고 Figure 4는 손실탄성률의 변화를 측정된 결과이다. 저장 및 손실탄성률 모두 주파수와 함께 증가하는 것을 알 수 있으며 특히 IOA가 공단량체로 도입된 접착제의 경우 저장 및 손실탄성률 모두 저주파수 영역에서 다른 접착제에 비해 높은 값을 가지는 것으로 나타났다. 이로부터 IOA를 함유한 접착제는 피착제와의 결합 시 낮은 유동성으로 인해 젖음성이 감소하여 효과적인 접착이 일어나기 어렵게 됨을 의미한다.

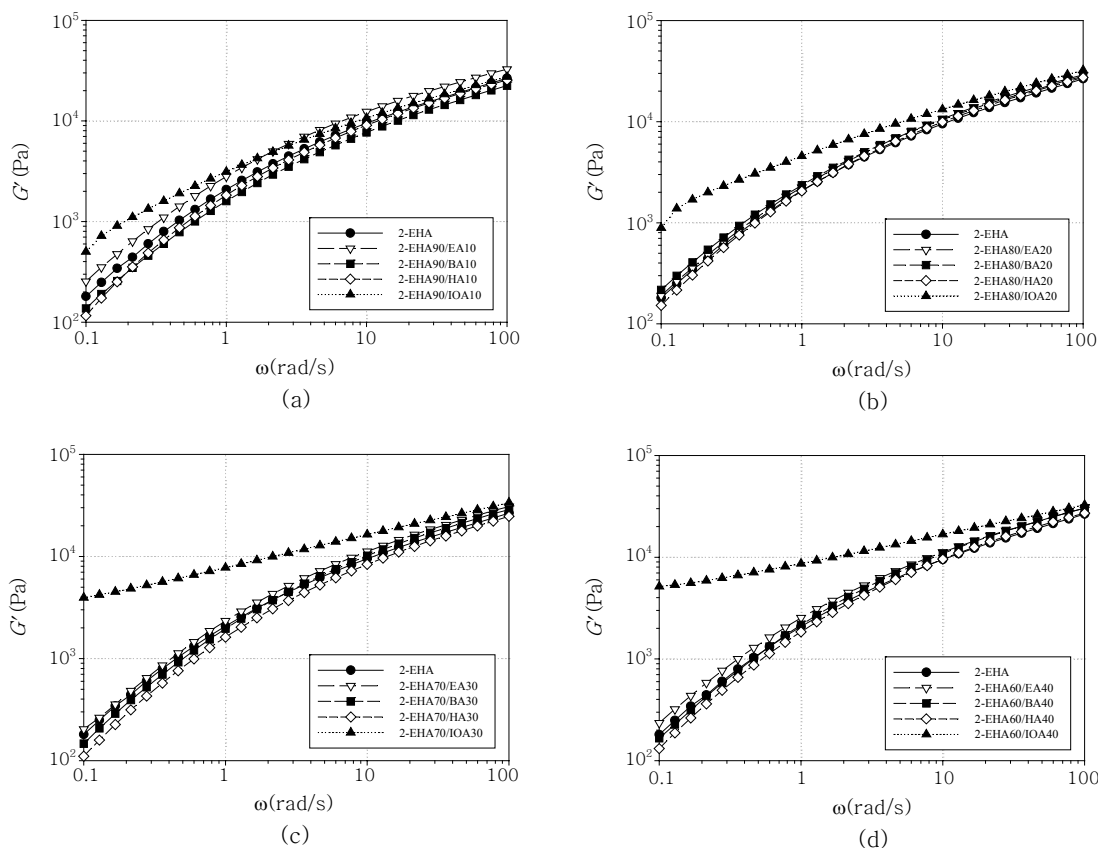


Figure 3. Storage modulus of acrylic PSA as a function of frequency : (a) 90/10, (b) 80/20, (c) 70/30, and (d) 60/40.

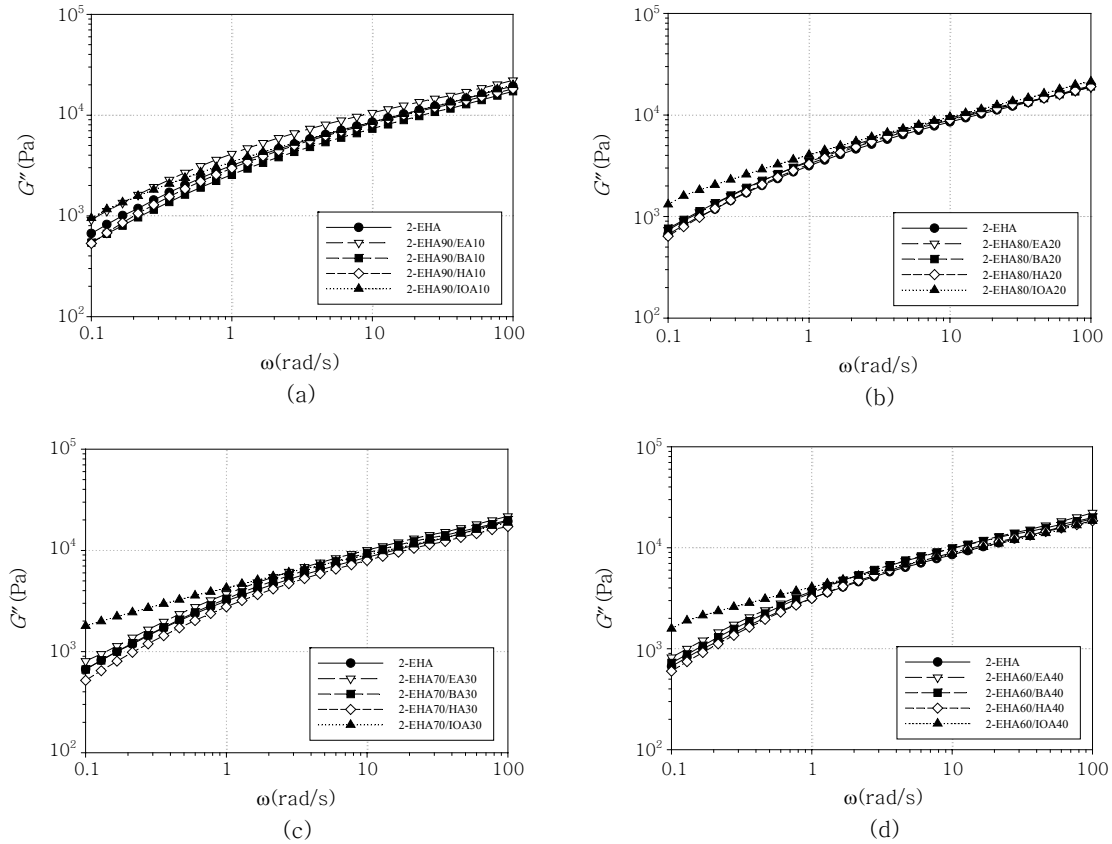


Figure 4. Loss modulus of acrylic PSA as a function of frequency : (a) 90/10, (b) 80/20, (c) 70/30, and (d) 60/40.

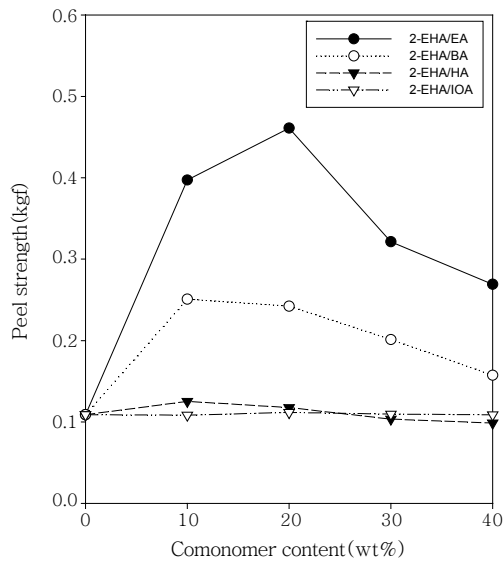


Figure 5. Peel strength of acrylic PSA as a function of comonomer content.

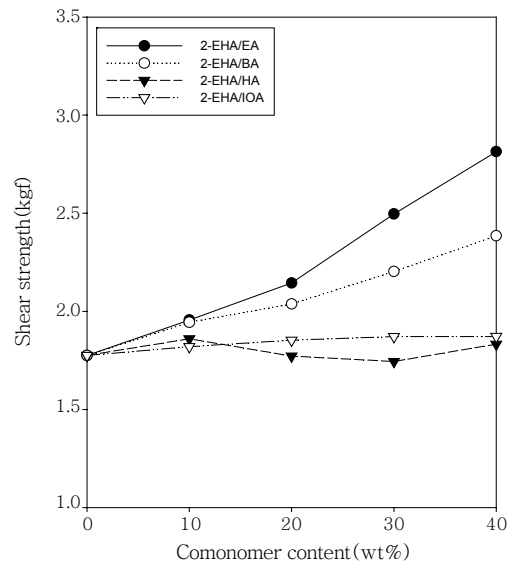


Figure 6. Shear strength of acrylic PSA as a function of comonomer content.

접착강도. Figures 5와 6은 공단량체의 결사슬의 길이에 따른 접착제의 박리 및 전단강도를 나타낸 것이다. 박리강도의 경우 결사슬의 길이가 짧은 ethyl 및 *n*-butyl acrylate가 공단량체로 도입된 접착제는 공단량체의 함량에 따라 박리강도가 증가한 후 다시

감소하는 경향을 보인 반면 결사슬의 길이가 긴 hexyl 및 isooctyl acrylate가 도입된 접착제의 경우 공단량체의 함량과 박리강도간에 뚜렷한 상관관계가 없는 것을 알 수 있다. 접착제의 전단강도 역시 박리강도와 유사한 거동을 보였는데 결사슬길이가 짧은 ethyl 및

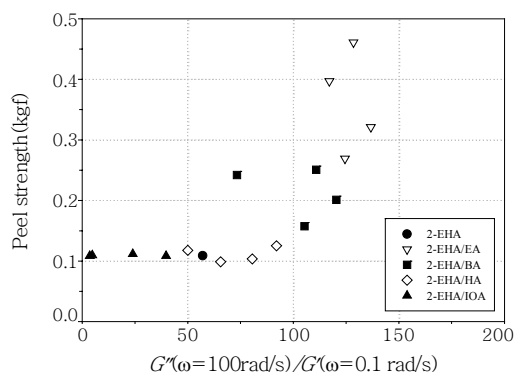


Figure 7. Peel strength of acrylic PSA as a function of G''/G' ratio.

n-butyl acrylate가 공단량체로 도입된 접착제는 공단량체의 함량에 비례하여 증가하는 반면 결사슬 길이가 긴 hexyl 및 isooctyl acrylate가 도입된 접착제는 공단량체의 함량이 증가해도 전단강도의 변화가 거의 없다는 것을 알 수 있다.

이를 설명하기 위해 주파수(100 rad/s) 및 저주파수(0.1 rad/s)에서 각각 측정한 저장 및 손실탄성률 값을 Yang의 관계식에 대입하여 전단 및 박리강도와 같은 접착강도와 탄성률의 비 G''/G' 과의 관계를 확인해 보았다. Figure 7은 접착제의 박리강도와 G''/G' 비와의 관계를 나타낸 것으로 둘 사이에 선형관계가 성립되지 않는다는 것을 알 수 있다. 즉 박리 및 전단강도와 같은 접착물성은 단순히 탄성률의 비로 설명하기는 어렵다는 것을 의미한다.

결론

UV 조사에 의해 합성된 아크릴 공중합체를 주성분으로 하는 무용제형 접착제를 제조하고 이때 공중합체의 공단량체의 함량과 결사슬의 길이가 접착제의 각종 접착물성에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

1) 접착제의 초기접착력은 공단량체의 결사슬 길이가 짧은 공단량체가 도입된 경우 긴 결사슬의 공단량체가 도입된 경우보다 초기접착력이 대체로 높은 것으로 확인되었다. 이것은 접착제의 표면에너지의 차이에 기인하는 것으로 상대적으로 결사슬의 길이가 짧은 공단량체가 도입된 경우 결사슬 길이가 긴 공단량체가 도입된 경우보다 높은 표면에너지를 갖는 것으로 생각된다.

2) 접착제의 박리강도와 전단강도 역시 결사슬 길이가 짧은 공단량체가 도입된 계의 경우 공단량체의 함량이 증가할수록 향상되는 반면 결사슬 길이가 긴 공단량체가 도입된 계의 경우에는 함량과 별다른 상관관계가 없는 것으로 확인되었다. 이것은 공단량체의 결사슬의 길이가 증가할수록 유동성의 감소로 인해 손실탄성률의 저하를 야기시켜 박리 및 전단강도와 같은 외부 응력에 대한 저항력을 약화시키게 되는 것으로 판단된다.

감사의 글 : 본 연구는 한국산업기술재단 지정 경북대학교 지역혁신 인력양성 사업(2005. 3~2007. 2)과 관련된 연구로서 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Istvan Benedek, *Pressure-Sensitive Adhesives and Applications*, 2nd ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 2004.
2. W. H. Shcut and H. H. Day, U. S. Patent 3, 965 (1845).
3. I. W. Levine, U. S. Patent 1, 537 (1926).
4. H. S. Park, *Polymer(Korea)*, **16**, 693 (1992).
5. J. S. Bae, E. K. Park, H. S. Park, and M. S. Pyun, *Polymer(Korea)*, **17**, 203 (1993).
6. J. H. Hong, *UV Radiation Curing*, Chosun University Press, 2002.
7. H. W. H. Yang and E. P. Chang, *Trends in Polymer Science*, **5**, 380 (1997).
8. K. E. Min, H. G. Kim, K. Y. Choi, and K. H. Kwak, *Polymer(Korea)*, **24**, 469 (2000).
9. A. Aymonier, E. Papon, J. J. Villenave, P. Tordjeman, R. Pirri, and P. Gerard, *Chem. Mater.*, **13**, 2562 (2001).
10. O. Ben-zion and A. Nussinovitch, *J. Adhesion. Sci. Tech.*, **16**, 227 (2002).
11. M. F. Tse, *J. Adhesion*, **48**, 149 (1995).
12. M. F. Tse and L. Jacob, *J. Adhesion*, **56**, 79 (1996).
13. H. W. H. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 645 (1995).
14. J. D. Nam and K. J. Ahn, *Polym. Sci. Tech(Korea)*, **6**, 459 (1995).
15. J. D. Tong, Ph. Leclere, C. Doneux, J. L. Bredas, R. Lazzaroni, and R. Jerome, *Polymer*, **41**, 4617 (2000).