

아크릴계 4원공중합체 및 이들과 염화비닐-초산비닐 공중합체와의 블렌드의 점착물성

서관호[†] · 고영철* · 이석기

경북대학교 공과대학 고분자공학과, *동양폴리에스터(주)

(1997년 4월 3일 접수)

Pressure Sensitive Adhesive Properties of Acrylic Quarternary Copolymers and Their Blends with Poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate)

Kwan-Ho Seo[†], Young-Cheol Ko*, and Suk-Kee Lee

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

*Production Team, Kumi 1st Plant, Tongyang Polyester Co., Ltd., Korea

[†]e-mail : khseo@bh.kyungpook.ac.kr

(Received April 3, 1997)

요약: 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA)와 *n*-부틸아크릴레이트(BA)를 주단량체로 하고, 에틸아크릴레이트(EA)와 비닐아세테이트(VAc)를 공단량체로 하는 4원공중합체(PEBEVs)를 제조한 뒤 이들의 점착물성을 조사하였다. 또한 PEBEVs와 염화비닐-VAc 공중합체(PVCVAc)와의 블렌드의 점착물성도 함께 조사하였다. PEBEVs의 유리전이온도(T_g)는 주단량체의 함량에 따라 감소하였다. 또한 주단량체의 함량이 증가할수록 tack은 증가하였지만 유지력은 오히려 감소하였다. 한편, 박리력의 경우에는 주단량체의 함량이 15 wt%일 때까지 증가하다가 그 이후는 감소하였다. 블렌드의 점착물성 시험결과 PVCVAc의 함량증가에 따라 점착성은 감소하였으며 유지력과 박리력은 증가하다가 다시 감소하는 것으로 나타났다. 또한 이들의 박리후 파괴모드는 모두 계면 파괴의 형태임을 알았다.

ABSTRACT: Quarternary polymers (PEBEVs) of 2-ethylhexyl acrylate (2-EHA), *n*-butylacrylate (BA) and ethyl acrylate (EA), vinyl acetate (VAc) were synthesized. The blend of PEBEVs and poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate) (PVCVAc) were prepared by solution blending. Pressure sensitive adhesion properties of acrylic solution type quarternary polymers and their blends with PVCVAc were investigated. Glass transition temperature (T_g) of PEBEVs decreased with increasing the contents of main monomer (2-EHA and BA). In adhesive properties of PEBEVs, tackiness increased and holding power decreased with increasing the contents of main monomer. On the other hands, peel strength increased with increasing the contents of main monomer up to 15 wt% and then decreased at further higher contents of main monomer. Tackiness of blends decreased with increasing the contents of PVCVAc. Holding power and peel strength increased with increasing the contents of PVCVAc up to 15 wt% and 5 wt%, respectively and then gradually decreased at further higher contents of PVCVAc. In peel test, interfacial failure was occurred in each blends.

Keywords: PEBEV, PVCVAc, blend, tackiness, peel strength.

서 론

점착제 (Pressure sensitive adhesive : PSA)의 시초는 점착테이프나 고약(plaster) 등과 같은 의약품 점착물질이었다. 따라서 점착제의 역사는 의료산업이 시작되면서 부터 그 자취를 찾을 수 있다.¹ 초기의 점착제는 현재 사용되고 있는 점착제와는 달리 천연물질을 이용하여 만들어졌으며, 19세기 중엽 이전까지는 송진이나 밀랍을 종이나 직물에 도포하여 사용하는 것이 대부분이었다. 19세기 중엽, Day가 기존에 사용되어온 점착물질에 천연고무를 첨가한 최초의 고무계 점착제를 개발하였으며,² 1845년에 Shecut와 함께 고무계 점착제를 반창고에 적용시켜 미국특허에 출원하면서부터 본격적인 점착제 연구가 시작되었다.³

적용조건하에서 사용목적에 맞는 점착제의 최적물성을 찾기 위해서는 크게 네 가지의 점착물성을 고려해야 한다.⁴ 첫째, 점착력(adhesion)은 점착제-피착체 계면간의 결합력으로 적용온도가 동일한 경우, 점착면적, 점착압력, 점착시간 및 두 계면간의 계면성질에 의해 크기가 좌우된다.^{5,6} 위의 인자 중 점착면적, 점착압력 및 점착시간은 적용조건에 의해 결정되는 것들이며, 일반적으로 점착면적이 넓고 점착압력이 클수록, 또 점착시간이 길수록 큰 점착력을 나타낸다. 둘째, 유지력(holding power)은 점착제 자체의 내부응집력, 즉 강도를 의미하며 일종의 creep특성이다. 일반적으로 고분자는 분자량이 클수록 사슬간의 분자간력에 의해 큰 강도를 가지는데, 점착제의 경우 역시 분자량이 클수록 큰 유지력을 보이며 T_g 가 높을수록 높은 유지력을 보여준다.^{7,8} 셋째, tack은 초기 정착성 또는 순간 부착성을 의미하며^{9,10} 이러한 초기점착력은 적용조건이 동일한 경우, 점착제의 적습성(wettability)에 영향을 받는다. 점착제는 적습(wetting)이 유리할수록 상대적으로 넓은 초기점착면적을 가지게 되어 높은 점착성을 띤다. 점착제의 적습성에 영향을 미치는 인자에는 관능기성질, T_g , 및 분자량 등이 있다. 즉, 피착체와의 친화력이 큰 관능기를 가질수록 T_g 가 낮을수록, 분자량이 낮을수록 높은 적습성을 보여준다. 넷째, 투묘력(keying strength)은 지지체-점착제간의 결합력이다.¹¹ 일반적으로 투묘력을 제외한 점착력, 유지력 및 초기점착

력을 점착 3물성이라 하며, 이 세 가지 물성으로 점착제의 성능을 판단한다. 따라서 점착제 연구의 대부분은 점착 3물성의 변화를 조사하거나, 점착 3물성의 균형을 통해 적용조건에 맞는 점착제의 물성을 찾는 것이다.

점착제를 성분적으로 분류하면 고무계(rubber type), 실리콘계(silicon type) 및 아크릴계(acrylic type) 점착제 등으로 나눌 수 있다.¹²⁻¹⁵ 고무계 점착제는 가장 오랫동안 사용되어져 온 형으로 천연고무 및 합성고무를 주성분으로 한다. 기존에는 점착력과 tack이 뛰어난 천연고무를 주성분으로 많이 사용했지만, 나쁜 내열성으로 인하여 최근에는 SBR, BR, NBR, thermoplastic rubber (TPR) 등의 합성고무를 주성분으로 하는 점착제 연구가 활발히 진행되고 있다. 실리콘계 점착제는 내후성 및 내수성이 뛰어나고 적용온도 범위가 넓다는 장점은 있으나, 가격이 다른 점착제에 비해 상대적으로 높다는 단점이 있다. 전술한 고무계 및 실리콘계 점착제는 이미 상당한 연구가 진행되어져온 반면, 아크릴계 점착제는 최근에서야 비로소 선진 각국에서 활발한 연구가 진행되고 있는 점착제이다.

본 연구에서는 아크릴계 단량체로서 T_g 가 낮고, 높은 tack을 부여하는 2-에틸헥실아크릴레이트와 *n*-부틸아크릴레이트를 주단량체(main monomer)로 하고, 상대적으로 T_g 가 높고 큰 응집력을 부여하는 에틸아크릴레이트와 비닐아세테이트를 공단량체로 사용하여 4원공중합체를 제조하였으며, 주단량체의 함량변화에 따른 T_g , 변화 및 각각의 점착 3물성을 조사하였다. 또한, 중합한 4원공중합체와 염화비닐-초산비닐공중합체를 여러 조성으로 블렌드하여 상용성(miscibility) 및 점착 3물성을 비교검토하였다.

실 험

재 료. 주단량체로 사용된 2-ethylhexyl acrylate (2-EHA)와 *n*-butyl acrylate (BA) 및 공단량체로 사용된 ethyl acrylate (EA)와 vinyl acetate (VAc)는 엘지화학(주) 제품을 사용하였다. 개시제인 azobisisobutyronitrile (AIBN)은 Aldrich시약을 그대로 사용하였으며, 중합 및 블렌드에 사용된 용매인 ethyl acetate (EAc)와 acetone은 덕산화학(주)

의 시약을 정제하지 않고 사용하였다. 아크릴 4원공중합체와의 블렌드 물질로 사용된 염화비닐 공중합체 (PVCVc)는 한양화학(주)에서 생산하는 상품명 CP-427로 VAc의 함량이 14-15%이다.

아크릴 4원공중합체의 합성. 2L의 4구 플라스크에 교반기, 온도계 및 아르곤가스 도입관을 연결한 환류 냉각기를 장착하였다. 전체 단량체를 5M 농도로 하여 여러 종류의 단량체를 여러 농도로 투입하였으며 투입순서는 VAc, EA, BA, 2-EHA, 개시제 용액 및 용매의 순으로 하였으며 이때 개시제 용액의 농도는 단량체 농도의 1/500로 하였다. 투입이 완료됨과 동시에 200 rpm의 교반속도로 60 °C에서 12시간동안 중합시켰으며, 15 °C의 냉각수로 중합조를 냉각시켜 중합을 종결시켰다. 그 결과 무색 투명한 아크릴 4원공중합체 (PEBEVs)를 얻을 수 있었으며 이들을 메탄올에 침전시키고 저온에서 감압건조하였다.

블렌드의 제조. 제조되어진 4원공중합체중 상대적으로 VAc의 함량이 가장 많은 PEBEV와 PVCVAc를 각각 용액블렌드 (solution blending)하였다. 먼저 전 조성에서의 상용성을 조사하기 위해 아크릴 4원공중합체와 염화비닐 공중합체를 50 mL vial에 각각의 비를 90/10-10/90 wt%로 변화시키면서 투입한 후, acetone을 용매로 48시간동안 교반하면서 블렌드하였다. 점착물성 측정을 위한 블렌드는 아크릴 4원공중합체와 염화비닐공중합체를 200 mL 바이커에 각각의 비들 95/5, 90/10, 85/15 및 80/20 wt%로 변화시키면서 투입한 후, acetone을 용매로 48시간동안 제조하였다. 점착물성 측정을 위한 블렌드에서 염화비닐 공중합체의 투입비를 20 wt%이하로 제한한 이유는 30 wt% 이상에서는 나쁜 점착성으로 인하여 도포 후 실리콘 종이로 도포 표면을 보호하기가 어려웠기 때문이다.

기기본성. 아크릴 4원공중합체 및 블렌드계의 T_g 변화는 differential scanning calorimeter (DSC SEIKO DSC 220)를 사용하여 조사하였다. 측정방법은 20 °C/min의 승온속도로 상온에서 100 °C까지 1차 가열한 후 (1st run), 액체질소를 사용하여 -100 °C로 냉각시켰고, T_g 는 2차 가열시 (2nd run) 접선의 mid point로 조사하였다. 아크릴 4원공중합체의 분자량은 gel permeation chromatography (GPC Waters GPS-150C)를 사용하여 측정하였다. 측정방

법은 용매인 tetrahydrofuran (THF)에 아크릴 4원공중합체를 0.2 wt% 용해시킨 후, 상온에서 1 cc/min의 주입속도로 주사하였을 때의 retention time을 측정하였다.

물성측정. 물성측정용 시료의 제조에 사용된 지지체는 두께가 25 μm 로 한쪽 면이 코로나 처리된 폴리에스터 필름 (PET film : SKC사제)을 사용하였으며, 시료의 제조순서는 다음과 같다. 먼저 지지체인 PET필름을 테이블 상부에 고정시키고 4원공중합체 시료 및 블렌드시료를 필름 상단부에 부은 다음 유리 봉으로 floating해서 25 μm 의 두께로 직접도포 (direct coating)하였다. 도포된 필름을 90 °C의 항온조에서 300초동안 건조시킨 후 후도계를 사용하여 두께를 확인하였다. 두께가 확인된 필름의 도포표면을 실리콘 (silicon)으로 처리된 종이로 보호하였으며, 제조가 완료된 필름을 상온에서 24시간동안 숙성시킨 후 물성측정용 시료로 사용하였다.

Tack시험은 J. Dow법인 경사식 ball tack측정법에 의거하여 일본의 Yasuda Seiki SeisakuSho YSS #274를 사용해서 측정하였다.^{16,17} 먼저 도포필름을 30×120 mm 크기로 절단하여 측정시료를 만든 다음 경사각도 30°, steel ball도주거리 50 mm, 측정거리 100 mm인 ball tack측정기에 점착체가 도포된 면이 상향으로 되게 시료를 고정시켰다.

시험에 사용된 steel ball은 재질이 고탄소 크롬베아링강재 (Ks D3525)로 지름이 1/32 inch (No. 1)에서부터 32/32 inch (No. 32)까지의 것을 사용하였으며, tack은 시험 온도 22±2 °C, 상대습도 65±5%의 정상상태에서 공을 굴렸을 때, 부착되는 가장 큰 ball의 번호로 정하였다.

유지력 시험은 JIS Z 0237에 나와있는 유지력 시험법에 의거하여 행하였으며,^{18,19} 시험방법은 다음과 같다. 먼저 도포 필름을 25×55 mm 크기로 절단하여 측정시료를 만들었다. 연마지 (sand paper #280)를 사용해서 피착체로 사용되는 스테인레스강판 (sus 304)의 표면을 균일한 방향으로 20회 연마 후 세척하여 건조시켰다. 건조된 SUS판에 시료를 25×25 mm 크기로 부착시킨 후 2 Kg의 고무롤러로 3회 왕복 압착시켰다. 한시간 후 시료의 하단에 1 Kg의 고정하중을 걸고 시료가 SUS판에서 떨어지는데 걸리는 시간을 측정하였다.

Table 1. Monomer Feed Ratios and Molecular Weights of Acrylic Quarternary Polymers

code of polymer	monomer feed ratios (mole ratio)				conversion (%)	average molecular weight ($\times 10^{-5}$)			polydispersity index ($\bar{M}_w/\bar{M}_n$)
	2-EHA	BA	EA	VAc		$\bar{M}_n$	$\bar{M}_w$	$\bar{M}_z$	
PEBEV1	1	1	1	1	76	4.1	8.2	14	2.00
PEBEV2	2	1	1	1	82	3.2	8.0	16	2.46
PEBEV3	3	1	1	1	77	3.6	8.1	16	2.23
PEBEV4	4	1	1	1	81	4.0	9.1	17	2.26
PEBEV5	1	2	1	1	77	3.6	8.0	15	2.20
PEBEV6	1	3	1	1	80	2.9	7.4	15	2.48
PEBEV7	1	4	1	1	79	4.0	9.0	16	2.21
PEBEV8	2.5	2.5	1	1	76	3.7	8.0	15	2.18

점착력은 JIS Z 0237의 박리력 시험으로 측정하였고, 시험 방법은 다음과 같다.^{19,20} 먼저 도포필름을 일정크기로 절단한 뒤 연마지 (sand paper #280)를 사용해서 피착체로 사용되는 SUS판의 표면을 균일한 방향으로 20회 연마한 후 세척하고 완전히 건조하였다. 건조된 SUS판에 시료를 부착시킨 다음 2 Kg의 고무로울러로 3회 왕복압착시켰다. 부착 20분 후 온도 $22 \pm 2^\circ\text{C}$, 상대습도 $65 \pm 5\%$ 의 정상상태에서 박리각도 180° , 박리속도 300 mm/min로 시료를 박리시킬 때의 박리강도를 측정하였다.

결과 및 고찰

4원공중합체의 중합. 아크릴계 점착제 제조에 사용되는 단량체는, 상온에서 부드럽고 낮은 T_g 의 고분자를 생성시키는 아크릴산 에스테르 (acrylic ester)로 현재 가장 보편적으로 사용되는 아크릴계 점착제의 주단량체는 2-EHA, BA 및 iso-octyl acrylate (2-EHA의 isomer) 세가지이다. 하지만 위 세가지 단량체의 단독중합체는 극성기를 가진 긴 관능기와 낮은 T_g 로 인해 상온에서 tack은 높지만, 유지력과 점착력이 작다는 단점을 안고 있어서 사실상 점착제로 사용하기 어렵다. 그래서 상대적으로 T_g 가 높고 딱딱한 (rigid) 공단량체와의 공중합이 불가피하며, 아크릴계 점착제의 공단량체로는 VAc, EA, methacrylic acid (MA), methyl methacrylate (MMA) 및 acrylic acid (AA) 등이 많이 사용된다. 본 연구에서는 2-EHA와 *n*-BA를 주단량체로, EA와 VAc를 공단량체로 사용하여, 동일한 중합조

건에서 주단량체의 함량을 변화시켜 모두 10개의 아크릴 4원공중합체를 중합하였으며 Table 1에 단량체의 투입비와 함께 중합하였다.

Table 1의 결과에서 중합한 아크릴 4원공중합체가 거의 동일한 수율, 분자량 및 분자량분포를 가진 것으로 나타났다. 이는 중합한 10개의 아크릴 4원공중합체의 점착물성의 변화가 주단량체의 함량 변화에 의한 효과때문으로 설명되어질 수 있는 근거를 제시하고 있다.

4원공중합체의 열분석. T_g 는 점착제의 점착 3물성에 영향을 미치는 주요인자 중의 하나이며, 전술한 것과 마찬가지로 tack과 유지력에 서로 상반되게 영향을 미친다. 따라서 적용조건에 맞는 점착제의 최적 물성을 위해서는 적절한 T_g 의 조절이 필수적이며, 이러한 T_g 의 조절은 공중합, 가교 및 블렌드에 의해 가능하다. T_g 조절의 방법중 공중합은 아크릴계 점착제 제조에 가장 보편적으로 사용되는 방법이며, 대부분의 아크릴계 점착제는 랜덤공중합체로 제조된다. 일반적으로 공중합에 의해 완벽한 랜덤공중합체가 얻어질 때, 공중합체의 T_g 는 Fox식을 이용해서 이론적으로 계산할 수 있다.²¹ 물론 Fox식은 이성분계에서 제안된 식이지만 3성분계에서도 사용된 예가 있으며²² 여기서는 4성분계까지 확장시켜 적용하여 보았다. Figs. 1~3에서는 DSC를 사용해서 조사한 4원공중합체 각각의 T_g 값과 Fox식(식 (1))에서 계산한 이론적 T_g 값을 비교하여 도식화하였다.

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} + \frac{W_3}{T_{g3}} + \frac{W_4}{T_{g4}} \quad (1)$$

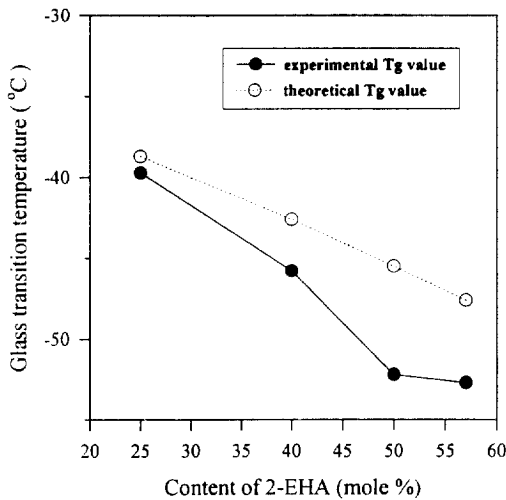


Figure 1. Experimental and theoretical T_g values of PEBEVs as a function of 2-EHA content; [2-EHA]:[BA]:[EA]:[VAc] = 1:1:1:1, 2:1:1:1, 3:1:1:1 and 4:1:1:1 (mole ratios).

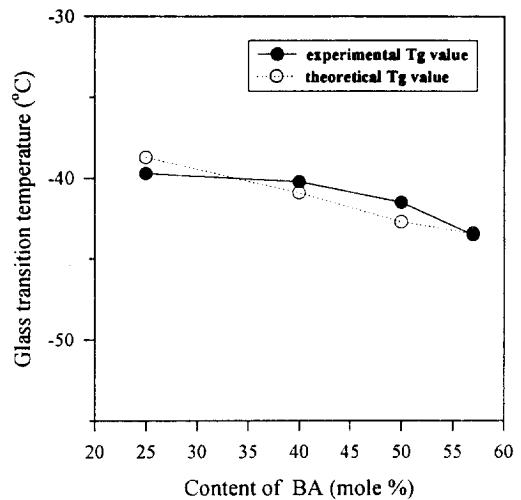


Figure 2. Experimental and theoretical T_g values of PEBEVs as a function of BA content; [BA]:[2-EHA]:[EA]:[VAc] = 1:1:1:1, 2:1:1:1, 3:1:1:1 and 4:1:1:1 (mole ratios).

T_g : 공중합체의 유리전이온도

T_{g1} , T_{g2} , T_{g3} , T_{g4} : n -BA(-54 °C), 2-EHA(-50 °C), EA(-24 °C), 및 VAc(32 °C) 단독 중합체의 유리전이온도

W_1 , W_2 , W_3 , W_4 : 각 조성의 무게분율

Figs. 1~3의 결과에서 살펴보면, 주단량체로 사용한 2-EHA 및 BA의 함량이 증가함에 따라 T_g 가 감소하는 경향을 보여주고 있다. 또한, Fig. 1과 Fig. 2를 비교하면, T_g 의 감소폭은 2-EHA의 함량을 증가시킬 때가 BA의 함량을 증가시킬 때보다 크게 나타났다. 이는 BA의 단독중합체 T_g 값에 비해 2-EHA의 단독중합체 T_g 값이 상대적으로 낮고, BA에 비해 2-EHA가 더욱 긴 관능기를 가지고 있어서, 2-EHA의 함량을 증가시킬 경우 4원공중합체에 보다 큰 유연성과 낮은 T_g 를 부여하기 때문이다. 한편, 아크릴 4원공중합체의 실험적 T_g 값이, 2-EHA의 함량만 증가하는 Fig. 1의 결과에서 다소 차이를 보이는 것을 제외하면, Fox식에 의해 계산된 이론적 T_g 값과 잘 일치하였다. 위 결과들로 미루어 볼 때, 본 연구에서 중합한 아크릴 4원공중합체는 무질서공중합체임을 알 수 있으며, 단량체의 투입비를 변화시킬

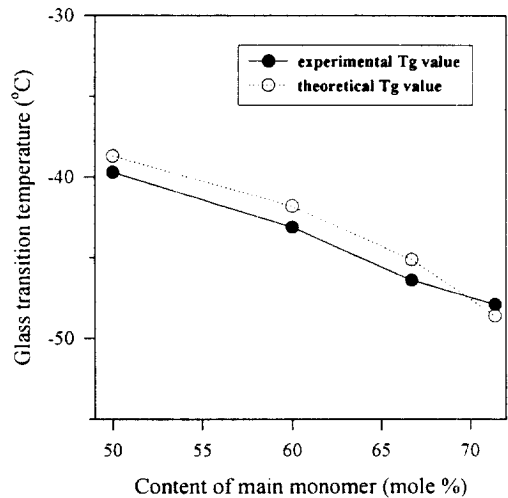


Figure 3. Experimental and theoretical T_g values of PEBEVs as a function of 2-EHA and BA content; [2-EHA]:[BA]:[EA]:[VAc] = 1:1:1:1, 1.5:1.5:1:1, 2:2:1:1 and 2.5:2.5:1:1 (mole ratios).

으로써 T_g 를 임의로 조절할 수 있고, 또한 이론적 계산만으로도 원하는 적용 온도 범위에서의 점착제를 설계할 수 있음을 알 수 있었다.

블렌드의 열분석. 고분자 블렌드의 상용성은 블렌

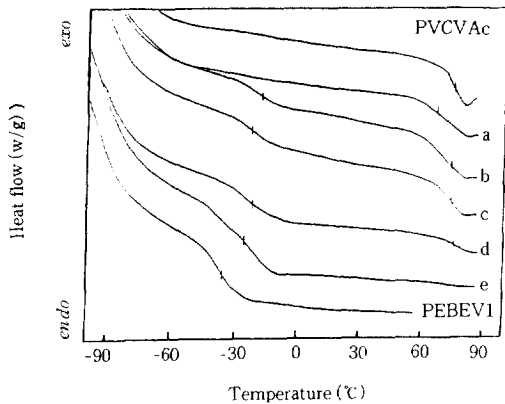


Figure 4. DSC Thermograms of PEBEV/PVCVAc blend systems with heating rate 20 °C/min at second heating run, PEBEV/PVCVAc ratios (a) 1:9, (b) 3:7, (c) 5:5, (d) 7:3, (e) 9:1.

드의 기계적 물성에 크게 영향을 미친다. 따라서 아크릴 4원공중합체-염화비닐공중합체 블렌드계의 상용성을 확인하는 것이 필요하다. 블렌드 물질로 사용된 PVCVAc는 염화비닐과 VAc를 공중합하여 얻어진 제품으로 염화비닐공중합체의 성분중 VAc부분이 아크릴 4원공중합체와의 상용성을 부여할 것으로 기대하여 이를 선택하였다

Fig. 4는 PEBEV/PVCVAc 블렌드계의 DSC thermogram이다. 이 그림을 살펴볼 때, 전조성에서 두개의 T_g 를 보이고 있으므로 이 블렌드계는 상용성이 없는 계로 판단된다.

4원공중합체의 점착물성.

Tack: Fig 5에 J. Dow ball tack시험기를 사용하여 공단량체의 함량을 고정시킨 상태에서 주단량체중 2-EHA의 함량만을 증가시켰을 경우와 BA의 함량만을 증가시켰을 경우 및 2-EHA와 BA의 함량을 동일하게 증가시켰을 경우의 tack을 각각 도식화하였다. 여기서 ball number가 클수록 높은 tack을 나타내고 있음을 의미한다. 주 단량체의 함량이 증가함에 따라 최종적으로 얻어지는 점착체의 유연성은 증가하며, 이러한 유연성으로 인하여 점착체는 큰 적심성을 가지게 되어 높은 tack을 가진다.

Fig. 5의 결과 역시, 주단량체의 함량이 증가함에 따라 tack이 증가하는 경향을 보여주고 있다. 또한 그 증가폭은 2-EHA의 함량만을 증가시켰을 경우와

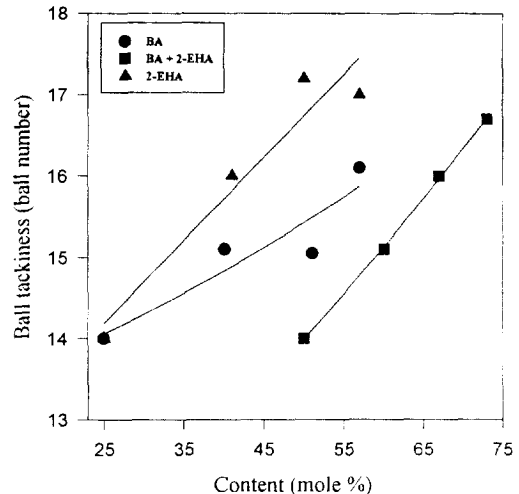


Figure 5. Ball tackiness of PEBEVs as a function of acryl monomers content. (▲); [2-EHA]:[BA]:[EA]:[VAc]=1:1:1:1, 2:1:1:1, 3:1:1:1 and 4:1:1:1. (●); [BA]:[2-EHA]:[EA]:[VAc] = 1:1:1:1, 2:1:1:1, 3:1:1:1 and 4:1:1:1. (■); [2-EHA]:[BA]:[EA]:[VAc] = 1:1:1:1, 1.5:1.5:1:1, 2:2:1:1 and 2.5:2.5:1:1.

2-EHA와 BA의 함량을 동일하게 증가시켰을 경우에 비슷하게 나타났으며, BA의 함량만을 증가시켰을 경우는 작게 나타났다. 이는 Figs. 1~3에서 고찰한 바와 마찬가지로, 2-EHA의 함량증가에 따라 점착체의 유연성이 증가하기 때문으로 설명할 수 있다.

유지력: 유지력(holding power)은 전단점착(shear adhesion)이라고도 하며, 투묘력과 점착력이 충분히 크다는 전제 하에서 미끄럼 방향으로 일정한 하중을 받을 때, 점착체 내부 계면간(interlayer)의 결합력인 응집력에 의해 가늠되어 진다. 따라서 유지력의 측정수치로 응집력의 대소를 판단할 수 있다. 공단량체의 함량을 고정시킨 상태에서 주단량체중 2-EHA의 함량만을 증가시켰을 경우, BA의 함량만을 증가시켰을 경우 그리고 2-EHA와 *n*-BA의 함량을 동일하게 증가시켰을 경우의 유지력 측정치를 Fig. 6에 각각 도식화하였다.

Fig. 6의 결과에서 주단량체의 함량이 증가함에 따라 유지력이 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이는 주단량체의 함량증가로 인한 점착체의 유연성 증가가 분자간력 약화의 원인이 되기 때문이다. 그림에서 보

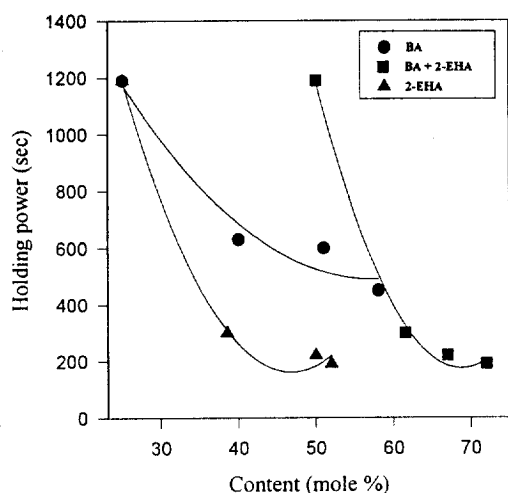


Figure 6. Holding power of PEBEVs as a function of acryl monomers content. (▲); [2-EHA]:[BA]:[EA]:[VAc] = 1:1:1:1, 2:1:1:1, 3:1:1:1 and 4:1:1:1. (●); [BA]:[2-EHA]:[EA]:[VAc] = 1:1:1:1, 2:1:1:1, 3:1:1:1 and 4:1:1:1. (■); [2-EHA]:[BA]:[EA]:[VAc] = 1:1:1:1, 1.5:1.5:1:1, 2:2:1:1 and 2.5:2.5:1:1.

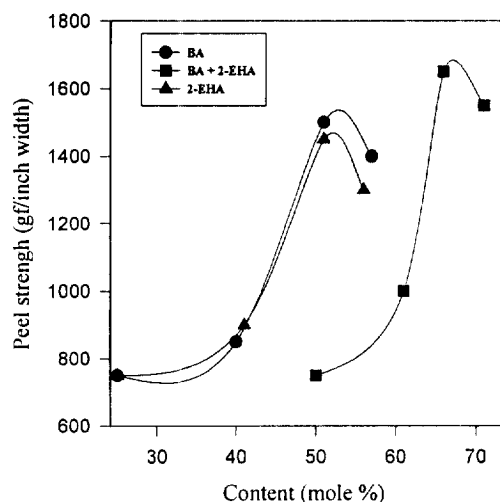


Figure 7. Peel strength of PEBEVs as a function of acryl monomers content. (▲); [2-EHA]:[BA]:[EA]:[VAc] = 1:1:1:1, 2:1:1:1, 3:1:1:1 and 4:1:1:1. (●); [BA]:[2-EHA]:[EA]:[VAc] = 1:1:1:1, 2:1:1:1, 3:1:1:1 and 4:1:1:1. (■); [2-EHA]:[BA]:[EA]:[VAc] = 1:1:1:1, 1.5:1.5:1:1, 2:2:1:1 and 2.5:2.5:1:1.

는 것처럼 유지력의 감소폭은 2-EHA의 함량만을 증가시켰을 경우와 2-EHA와 BA의 함량을 동일하게 증가시켰을 경우가 유사하게 나타났으며 BA의 함량만을 증가시켰을 경우가 가장 작은 것으로 나타났다. 이 결과 역시 2-EHA의 경우가 BA에 비해 유연성이 더욱 크기 때문에 접착제 사슬간의 분자간력 약화폭이 크게 나타나는 것으로 설명할 수 있다.

접착력: 일반적으로 박리력을 접착력과 혼돈하여 동일하게 생각하는 경우가 많지만 엄밀히 말해서 박리력과 접착력은 동일한 개념이라 볼 수 없다.²⁰ 접착력은 접착하는 두 계면에서 생성되는 결합력인 반면, 박리력은 접착후 두 계면을 분리하는데 필요한 힘이며, 접착제의 접착력 뿐만 아니라 유지력에도 영향을 받는 물성이기 때문이다. 박리는 접착된 전체 계면 중 가장 약한 계면에서 발생한다. 만약 박리가 접착 계면에서만 발생한다면 접착력보다는 유지력이 크을 의미하며 그때의 박리력은 접착력에 가장 큰 영향을 받는다. 그러나 박리가 접착제 내부에서 발생한다면 유지력보다는 접착력이 크을 의미하며, 그때의 박리력은 유지력에 큰 영향을 받는다. 따라서 박리시험에

서의 박리강도와 박리후 파괴유형으로부터 정성적인 접착력의 대소 및 접착력과 유지력의 대소를 판단할 수 있다. 그리고 접착력은 각종 표준에서 규정된 박리시험의 박리력 (강도)으로도 평가된다.

Fig 7은 공단량체의 함량을 고정시킨 상태에서 주 단량체중 2-EHA의 함량만을 증가시켰을 경우, BA의 함량만을 증가시켰을 경우 그리고 2-EHA와 BA의 함량을 동일하게 증가시켰을 경우의 박리력을 각각 도식화한 것이다.

이 그림의 결과를 살펴보면, 아크릴 4원공중합체의 박리력 크기는 모두 증가하다 감소하는 경향을 보이고 있으며, 이를 접착제의 접착력 증가폭과 유지력 감소폭의 상관관계로 설명할 수 있다 즉, 최대점 이전에 박리력이 증가하는 원인은 주단량체의 함량증가로 인한 접착력의 증가폭이 유지력의 감소폭보다 크기 때문이며, 최대점 이후 다시 감소하는 원인은 유지력의 감소폭이 접착력의 증가폭보다 크기 때문이다. 박리시험후 파괴체표면에 나타난 파괴유형으로 접착력과 유지력의 대소를 판단할 수 있는데 응집 파괴 (cohesive failure)의 유형은 접착력이 응집력보

다 클 때 나타나며 박리후 피착체의 점착부위 전면에 걸쳐 점착체가 도포되어 있는 형태로 나타난다. 또한 계면파괴 (interfacial failure)의 유형은 유지력이 점착력보다 클 때 나타나며 이 경우는 박리후 피착체의 점착부위에서 점착체의 도포흔적을 찾을 수 없다. 한편 점착력과 유지력의 크기가 비슷할 때 나타나는 부분응집파괴 (partially cohesive failure)의 경우는 박리후 피착체의 점착부위 전면에서 점착체의 부분적인 도포흔적을 볼 수 있다.

본 연구에서 제조한 아크릴 4원공중합체의 박리시험후 파괴유형을 조사한 결과, 10개의 4원공중합체 모두 응집파괴의 유형을 따르고 있었다. 이는 제조한 아크릴 4원공중합체가 유지력에 비해 점착력이 크며, 점착 3물성의 균형 (유지력 > 점착력 > tack)을 이루고 있지 않는 것으로 판단할 수 있다.

아크릴 4원공중합체의 점착물성시험 결과, 본 연구에서 중합한 아크릴 4원공중합체가 상온에서 높은 tack과 박리력을 보이고는 있으나, 유지력이 점착력에 비해 상당히 낮음을 알 수 있었다. 이는 전술하였던 점착제의 정의에 위배되는 것이며, 상온에서 점착제로서의 사용가치가 없음을 의미한다. 따라서 아크릴 4원공중합체의 점착 3물성의 균형을 맞추는 목적으로 딱딱하고 T_g 가 높은 고분자 중 상용성이 있을 것으로 기대되는 염화비닐공중합체와 블렌드실험을 행하였으며, 이들의 점착물성 변화를 살펴보았다.

블렌드의 점착물성.

Tack: PEBEV/PVCVAc 블렌드계의 tack을 Fig. 8에 도식화하였다. Fig. 8의 결과에서 살펴보면, 염화비닐공중합체의 함량이 증가함에 따라 tack은 감소하고 있다. 이는 블렌드계의 부분적인 상용성으로 인한 T_g 의 상승과, 상대적으로 딱딱한 계가 블렌드됨에 따른 rigidity증가로 인하여 블렌드계의 적접성이 나빠지기 때문으로 설명할 수 있다.

유지력: PEBEV/PVCVAc 블렌드계의 유지력 측정값을 도식화하여 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 PEBEV/PVCVAc계는 PVCVAc 함량이 증가함에 따라 유지력의 수치가 증가하다 감소하는 경향을 보이고 있다. 이들 계에서 PVCVAc의 함량이 20%인 블렌드를 제외하면, 염화비닐공중합체의 함량이 증가함에 따라 유지력이 증가할 것이라 예상과 일치한다. PVCVAc의 함량이 20%이상인

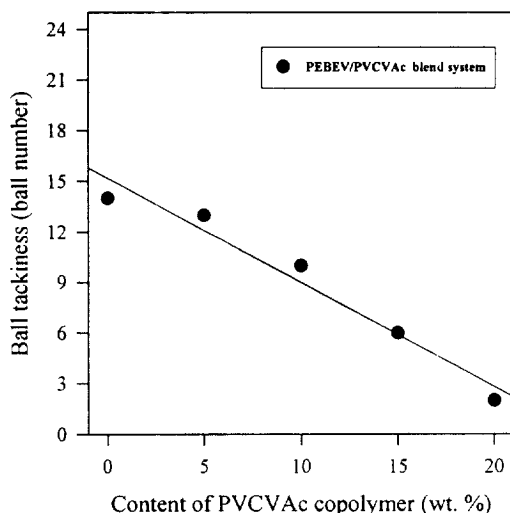


Figure 8. Ball tackiness of PEBEV/PVCVAc blend systems as a function of PVCVAc copolymer content.

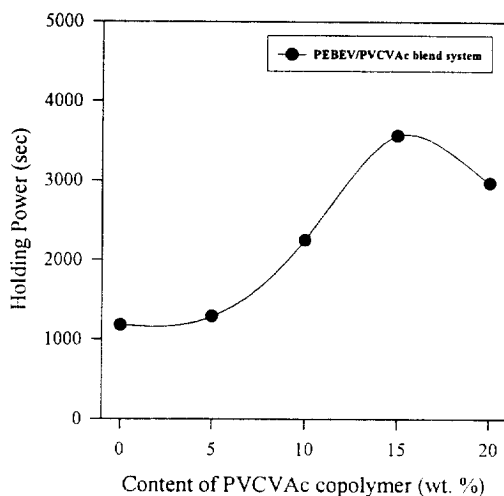


Figure 9. Holding power of PEBEV/PVCVAc blend systems as a function of PVCVAc copolymer content.

블렌드에서 유지력이 다시 감소하는 이유를 명확히 규명하기 어렵지만, 두가지 경우로 설명이 가능하다. 첫째, 블렌드계에 있어서 상용성은 두 계의 친화력과 관계되므로 상용성이 없는 계는 상분리가 예상된다. 앞의 DSC조사에서 이 계는 상용성을 보여주지 못하였고 눈으로 관찰하기에도 이들 블렌드는 전조성에서 불투명하였다. 따라서 PVCVAc의 함량이 20%이상

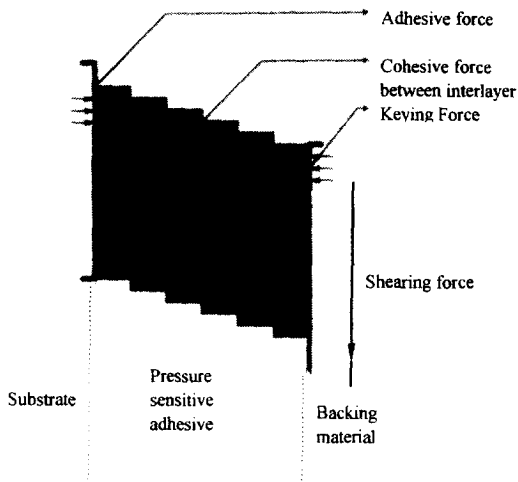


Figure 10. Mechanism of shear adhesion for PSA.

에서 유지력이 감소하는 이유는 나쁜 상용성으로 인한 점착제 계면간의 상분리에 의한 것으로 생각할 수 있다.

물체, 전단점착의 메카니즘을 나타낸 Fig. 10에서 보는 바와 같이 유지력은 점착제와 피착체간의 점착력이 충분하다는 전제하에서 점착제 자신의 응집력에 의해 가늠되어지는 수치이다.¹¹ 하지만 점착력이 충분하지 않을 경우 유지력의 수치로 응집력을 판단할 수 없으며, 그때 나타나는 유지력의 측정수치는 응집력과 점착력의 합력으로 나타나게 된다.

PVCVAc의 함량이 20%인 블렌드의 경우, 점착성 시험에서 상당히 낮은 측정값을 보이고 있는데, 이는 다른 블렌드와 비교했을 때 동일한 점착시간 동안 충분한 점착이 상대적으로 이루어지지 않았음을 의미한다.

점착력: PEBEV/PVCVAc계의 박리력 측정값을 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11에서 살펴보면, 염화비닐공중합체의 함량이 증가함에 따라 박리경향이 초기에 증가하다 서서히 감소하고 있다. 박리력이 초기에 증가하는 이유는 염화비닐공중합체가 블렌드됨에 따른 유지력의 증가폭이 점착력의 감소폭보다 훨씬 크기 때문이며, 그 후 서서히 감소하는 이유는 염화비닐공중합체의 함량 증가로 인한 점착력의 감소폭이 점착로 커지기 때문으로 설명할 수 있다. 또한 조사되어진 점착 3물성을 비교해 보면 이들 블렌드계는 아크릴 4원 공중합체와는 달리 계면과피의 유형을

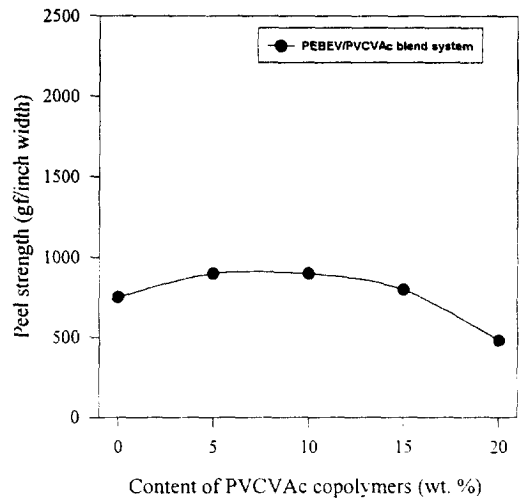


Figure 11. Peel strength of PEBEV/PVCVAc blend systems as a function of PVCVAc copolymer content.

따르고 있다. 따라서 본 연구에서 실험한 모든 블렌드계는 점착력과 유지력의 균형을 잘 이루고 있으며, 상온에서 점착제로서의 사용 가능성을 기대할 수 있는 계로 생각된다.

결론

GPC를 사용한 아크릴 4원공중합체의 분자량 측정에서 10개의 4원공중합체가 모두 비슷한 분자량 및 분자량분포를 가지고 있었다. DSC를 이용한 열분석 결과에서, 주단량체의 함량이 증가함에 따라 T_g 가 감소하는 경향을 보였으며, 그중 2-EHA의 함량만이 증가할 경우 T_g 의 감소폭이 가장 컸다. 또한, 아크릴 4원공중합체의 실험적 T_g 값이 Fox식에서 계산한 이론적 T_g 값과 잘 일치함을 확인하였다. J. Dow ball tack 측정의 결과에서, 주단량체의 함량이 증가함에 따라 초기점착력이 증가하는 경향을 보였으며, 그중 2-EHA의 함량이 증가할 경우가 BA함량 증가의 경우보다 초기점착력의 증가폭이 컸다. 유지력은 초기 점착력과는 달리 주단량체의 함량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였으며, 그중 BA의 함량만을 증가시켰을 경우 유지력의 감소폭이 가장 작았다. 박리력 시험결과, 주단량체의 함량이 증가함에 따라 박리력이 증가하다 감소하는 경향을 보였으며, 박리시 파

괴유형이 모두 응집파괴의 형태로 나타났다.

블렌드계의 열분석에서 PEBEV/PVCVAc 블렌드계는 거의 상용성을 보여주지 못하고 있으나 블렌드계의 초기점착력 시험결과, 염화비닐공중합체의 함량이 증가함에 따라 초기점착력이 감소하는 경향을 보여주었다. 유지력 시험에서는 염화비닐공중합체의 함량이 증가함에 따라 유지력이 증가하는 경향을 보여주었지만 PVCVAc의 함량이 20%인 블렌드는 유지력이 다시 감소하였다. 블렌드계의 박리력 시험결과, 염화비닐공중합체의 함량이 증가함에 따라 박리력이 초기에 증가하다 서서히 감소하는 경향을 보였으며 이들의 박리유형은 계면파괴의 형태를 보였다.

아크릴 4원공중합체의 물성시험의 결과로 미루어 볼 때, 중합한 10개의 아크릴 4원공중합체는 상온에서 점착 3물성의 균형이 잘 이루어지지 않았으며, 점착제로서의 사용가능성이 없음을 판단할 수 있었다. 반면 아크릴 4원공중합체-염화비닐공중합체 블렌드계의 물성시험 결과에서는 모든 계가 상온에서 점착 3물성의 균형을 잘 이루고 있었으며, 점착제로서의 사용가능성이 있을 것으로 판단되었다.

참 고 문 헌

1. D. Satas, "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology", 2nd Ed., Ch 2-3, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
2. C. W. Bemmels, "Pressure Sensitive Tapes and Labels Handbook of Adhesives", Van Nostand Reinhold, New York, 1977.
3. W. H. Shecut and H. H. Day, U.S. Patent 3, 965 (1845).
4. J. S. Bae, E. K. Park, H. S. Park, and M. S. Pyoun, *Polymer(Korea)*, **17**, 203 (1993).
5. D. W. Aubrey and S. J. Ginosatis, *Adhesion*, **12**, 189 (1981).
6. F. Shoraka, "Adhesion and Heat of Peeling of Pressure Sensitive Tapes", Ph.D. Thesis, State Univ. of New York at Buffalo, May (1979).
7. A. Sarka, *J. Indian Chem.*, **56**, 1157 (1979).
8. G. Krus, K. W. Rollman, and R. A. Gray, *J. Adhesion*, **10**, 221 (1979).
9. H. Mizumachi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2675 (1985).
10. A. Zosel, *Adhesion*, **3**, 14 (1986).
11. J. Dow and M. Gainsly, "Adhesion and Adhesives Fundamentals and Practice", 1st Ed., p. 127, New York, 1954.
12. D. J. St. Clair, *Adhesive Age*, **17**, 30 (1980).
13. D. M. Fity Genanta, *Paint Tech.*, **29**, 26 (1965).
14. J. Greenman and R. H. Montgomery, *Adhesive Age*, **12**, 28 (1969).
15. R. E. Duncan and J. E. Bergerhouse, *Adhesive Age*, **17**, 37 (1980).
16. J. Dow, *Proc. Inst. Rubber Ind.*, **1**, 105 (1954).
17. K. Kamagata, T. Saito, and M. Toyama, *J. Adhesion*, **2**, 279 (1970).
18. Tackiness Tape, Test method for Tackiness sheet, JIS Z 0237 (1980).
19. "Standard Test Method for Holding Power of Pressure Sensitive Tapes", Annual Book of ASTM Standards, ASTM, Philadelphia, PA, 1991, vol. 15, ASTM D3654.
20. D. Satas, "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology", 2nd Ed., p. 61, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
21. O. Olabisi, L. H. Robeson, and M. T. Shaw, "Polymer-Polymer Miscibility", p. 235, Academic Press, New York, 1979.
22. K. E. Min, J. C. Lim, W. Y. See, and H. K. Kwon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1521 (1994).