

고분자 유화제를 이용한 수성 아크릴 에멀션 점착제의 점착 물성

박명철 · 이명천*†

(주) 유진폴리텍 기술연구소, *동국대학교 공과대학 생명·화학공학과

(2003년 7월 31일 접수, 2003년 11월 5일 채택)

Adhesive Properties of Acrylic Emulsion Pressure Sensitive Adhesives with Polymeric Emulsifier

Myung-Chul Park and Myung-Cheon Lee*†

R&D Center, Yujin Polytech, Ltd., 15, Phil Dong, Choong Gu, Seoul 100-273, Korea

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

†e-mail: leemc@dongguk.edu

(Received July 31, 2003; accepted November 5, 2003)

초록 : 고분자 유화제를 2-에틸헥실 아크릴레이트와 *n*-부틸 아크릴레이트 그리고 아크릴산 단량체를 사용하여 단량체 조성과 분자량을 변화시켜 용액중합에 의해서 합성하였다. 합성된 고분자 유화제를 이용하여 반연속식 유화중합을 통해 수성 아크릴 에멀션 점착제를 제조하였다. 그 결과, 입자크기는 약 145 nm 정도로 전형적인 유화제에 비해 상대적으로 작게 나타났고, 입자크기분포도는 단분산적 형태를 보였다. 에멀션을 이용한 동결-해빙 시험결과 기존 유화제를 사용한 경우 2회 반복 후 응집이 발견되었으나, 고분자 유화제의 경우 7회 반복 후에도 응집이 보이지 않아 저장안정성이 매우 우수함을 나타냈다. 점착시험 결과 초기점착력과 점착력은 고분자 유화제의 분자량이 증가함에 따라 또한 아크릴산 함량이 높을수록 감소하는 경향을 나타내었고, 반면 유지력은 증가하였다.

ABSTRACT : A polymeric emulsifier was synthesized by solution polymerization with 2-ethylhexyl acrylate, *n*-butyl acrylate, and acrylic acid. A series of polymeric emulsifier have been used in the emulsion copolymerization of 2-ethylhexyl acrylate and *n*-butyl acrylate. The size of the synthesized latex particles was around 145 nm and its distribution was very narrow. Emulsion with polymeric emulsifier showed no coagulum after 7 cycles of freeze-thaw test, while the emulsion with traditional emulsifier exhibited coagulum after 2 cycles. The adhesion tests showed that the initial tackiness and peel strength decreased as the molecular weight and acrylic acid content of polymeric emulsifier increased, whereas the holding power increased.

Keywords : pressure sensitive adhesive, polymeric emulsifier, tack, holding power, peel.

1. 서론

대부분의 아크릴계 점착제는 아직까지도 용제형 점착제이다. 그 이유는 무용제형 수계 점착제에 비해 내수성, 내열성, 내한성, 그리고 점착물성 등이 우수하기 때문이다. 그러나 최근에는 전 세계적으로 지구차원의 환경보호를 위해 모든 산업은 무독성 내지 저독성의 환경 친화적인 제품을 만들기 위해 노력하고 있다.¹

수계 에멀션 중합에서는 입자크기와 입자의 안정성

을 위해 유화제가 반드시 사용된다.²⁻⁵ 그러나 수계 점착제의 점착물성을 높이기 위해서는 기존의 전형적인 유화제를 이용한 중합법으로는 한계가 있다. 그 이유는 전형적인 유화제 (traditional emulsifier)는 저분자량이고, 수용성 관능기를 지니고 있으며, 고분자수지와 친화력이 좋지 않으며, 필름 형성시 유화제가 표면으로 이동 (migration)되어 나와 주위의 수분이나 습기를 흡수하여 가장 흔하게는 백화 (whitening) 현상을 보여 내수성이 나빠지고 시간이 지날수록 점착물성이 현저히 저하되기 때

문이다. 따라서 최근에는 전형적인 유화제의 미셀과 같이 에멀션 중합 장소를 제공할 수 있는 저분자량 고분자 유화제를 이용하여 중합할 경우 점착력, 내수성, 내열성, 경시변화, 그리고 저장 안정성 등을 크게 높일 수 있다.^{6,9} 본 연구에서는 기존의 저분자량의 전형적인 유화제를 이용한 중합법 대신에 유화제 역할을 하는 효과적인 고분자 유화제를 합성한 후 이를 이용하여 수계 아크릴 에멀션 점착제를 제조하여 전환율, 점착물성, 입자크기 및 입자크기 분포도, 그리고 저장안정성 등을 실험을 통해 분석하여 고분자 유화제가 아크릴 에멀션 점착제의 물성에 미치는 영향을 체계적으로 연구하였다.

2. 실험

시약 및 재료. 저분자량 고분자 유화제를 합성하기 위해, 단량체로는 2-에틸헥실 아크릴레이트 (2-EHA, Aldrich), *n*-부틸 아크릴레이트 (*n*-BA, Aldrich), 그리고 아크릴산 (AA, Aldrich)를 정제하지 않고 그대로 사용하였으며, 용매는 톨루엔 (Aldrich)을 사용하였다. 개시제는 *tert*-butyl peroxybenzoate (t-BPB, Aldrich)을 사용하였고 연쇄이동제는 1-dodecanethiol (Fluka)을 사용하였다.

2단계로 아크릴 에멀션 점착제를 중합하기 위한 단량체는 Aldrich사에서 제조한 2-에틸헥실 아크릴레이트 (2-EHA)와 *n*-부틸 아크릴레이트 (*n*-BA)를 사용하였고, 고분자 유화제는 본 실험실의 고압반응장치를 이용하여 1

단계에서 직접 제조한 것을 정제한 후 사용하였으며, 개시제는 수용성 개시제로 potassium persulfate ($K_2S_2O_8$), pH 조절제로는 수산화칼륨 (KOH)을 사용하였다. 유화 중합에 사용되는 물은 ELGA (England)사의 초순수 제조장치를 사용하여 불순물 및 이온을 제거한 탈이온수를 사용하였다.

고분자 유화제의 합성 [Poly(2-EHA/*n*-BA/AA)]. 저분자량 수지인 고분자 유화제는 고압 반응기에서 회분식 용액 중합으로 제조되며, 반응기안에 단량체, 용매 그리고 연쇄이동제를 넣고, 투입용 용기에 개시제를 넣은 다음 반응 온도에 도달하면 개시제를 반응기내로 투입한다. 이때 반응온도는 180 °C 이고 반응시간은 20 분간이며 반응을 종결하기위해 상온까지 냉각시켰다. 고분자 유화제를 합성하기 위한 반응장치는 Figure 1에 나타내었고, 대표적 반응 조성물은 대한민국 특허 출원 번호 2002-0081883를 기준으로 하였다.¹⁰

고분자 유화제를 이용한 아크릴 점착제의 제조. 반응기안에 1단계에서 합성한 고분자 유화제, 탈이온수, 수산화칼슘 (KOH), 그리고 수용성 개시제 (potassium persulfate)를 첨가한 후 질소 기류하에서 80 °C 반응온도에서 30분간 반응시켰다. 그 다음 비이커에 탈이온수, 수산화칼슘, 고분자 유화제, 그리고 개시제를 넣고 완전히 녹인 다음 단량체를 넣고 교반시켜 프리에멀션 (pre-emulsion)을 만든다. 이때 제조된 프리에멀션을 미량펌프를 통해 일정한 속도로 3시간 동안 반응기안에 투입시켰으

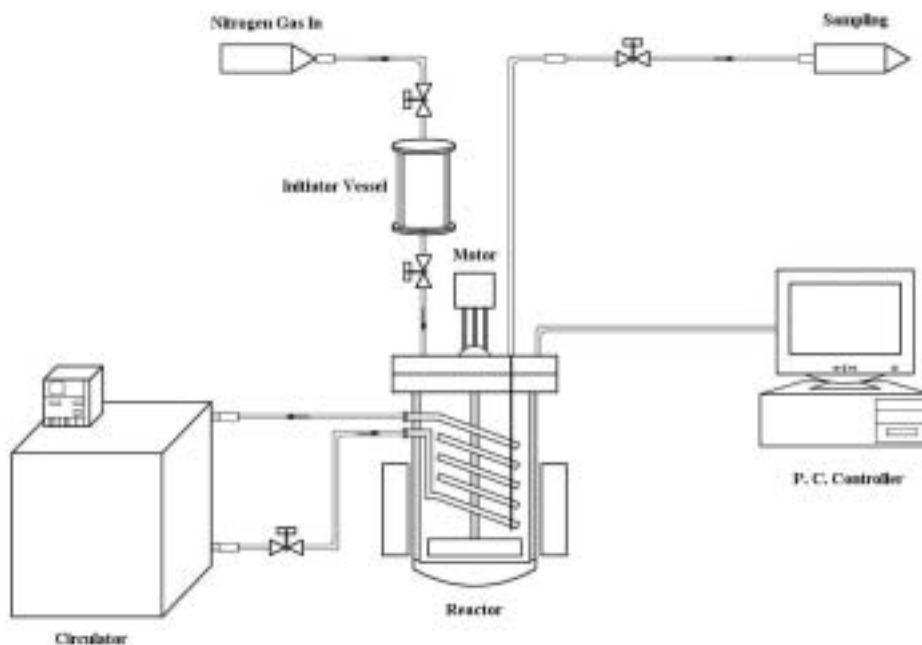


Figure 1. Schematic diagram of experimental apparatus for preparing polymeric emulsifier.

며, 중합도중 pH를 조절하기 위해 1.2 M의 수산화칼륨 용액을 정량펌프를 사용하여 투입하였고, 반응을 종결하기 위해 3시간 더 반응시켰다. 전환율을 측정하기 위해 중합 시간별 시료를 채취한 후 고형분 함량을 측정하였다. 대표적 반응 조성물은 대한민국 특허 출원번호 2002-0081883를 기준으로 하였다.¹⁰

고분자 유화제의 물성 분석. 1단계 중합에서 합성된 고분자 유화제의 물성 특성을 확인하기 위해 다음과 같이 분석하였다.

산가 (acid number). 고분자 유화제의 산가는 ASTM에 의거하여 측정하였다.¹¹

유리 전이 온도 (Glass Transition Temperature, T_g). 적당량의 고분자 유화제를 채취한 다음 진공오븐에서 용매가 완전히 제거될 때까지 건조시킨 후 10~15 mg의 시료를 달아 시차주사열량계 (differential scanning calorimeter 2910, TA Instrument Co.)를 사용하여 측정하였다.

분자량 및 분자량분포. 고분자 유화제의 수평균 분자량 ($\overline{M}_n$), 중량평균 분자량 ($\overline{M}_w$), 그리고 분자량 분포도 ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$)는 Guard column이 장착된 ultrahydrogel column (Waters, U.S.A)을 가지고 겔투과크로마토그래피 (gel permeation chromatography, Waters 486 HPLC pump system)를 이용하여 측정하였다. 이때 사용된 이동상 (mobile phase)은 0.1 M의 수산화칼륨 용액으로 제조하였다.

아크릴 점착제의 물성 분석 방법. 유화 중합으로 제조된 아크릴 점착제의 물성 특성을 확인하기 위해 다음과 같이 분석하였다.

유리 전이 온도 (T_g). 적당량의 중합물을 진공여과기 (vacuum filtration aspirator)에 넣어 시료를 에탄올로 응집시킨 후 탈이온수로 세척한 다음 진공오븐에서 용매가 완전히 제거될 때까지 건조시킨 후 10~15 mg의 시료를 달아 시차주사열량계 (differential scanning calorimeter 2910, TA Instrument Co.)를 사용하여 측정하였다.

입자크기 및 분포도. 수평균입자크기 ($\overline{D}_n$), 중량평균입자크기 ($\overline{D}_w$), 그리고 입자크기분포도 ($\overline{D}_w/\overline{D}_n$)는 Model BI-DCP dynamic light scattering (Brookhaven Instrument Co.)를 사용하여 측정하였다. 적당한 양의 시료를 채취하여 탈이온수로 0.2 wt%로 희석한 후 상온에서 5000 rpm으로 입자크기 및 분포도를 측정하였다.

저장 안정성 (freeze-thaw stability). 제조된 에멀션의 저장안정성을 확인하기 위해 동결-해빙 (freeze-thaw) 실험을 하였다. 동결-해빙 테스트 방법은 저온 항온수조에 시료를 담근 다음 -10 °C에서 12시간 방치한 후 다시 25 °C에서 12시간 방치시켰다. 이와 같은 방법으로 7번 반복 실험하여 상분리 또는 에멀션의 응집을 육

안으로 관찰하여 안정성을 판단하였다.¹²

점착 물성. 본 실험에서 점착테이프를 제조하기 위한 피착재는 크라프트지를 사용하였다. 아크릴 점착제를 크라프트지에 코팅하기 위해 83.3 μm 금속 어플리케이터를 사용하여 자동코터기로 일정하게 코팅한 후 50 °C 건조 오븐에서 30분 동안 건조시켜 점착제 시편을 제조하여 다음과 같이 점착 물성을 측정하였다.¹³⁻¹⁹

초기점착력. 점착테이프의 초기점착력은 ASTM에 의거하여 제조된 시편을 15 mm×25 mm의 크기로 절단하여 수평인 바닥에 고정시킨 후 21°30' 기울어진 경사면을 갖는 구름판을 설치한 후 11.1 mm 지름의 스테인레스 볼을 굴러서 볼이 구른 거리 (cm)를 측정하여 초기점착력을 구하였다. 이때, 볼이 구른 거리가 클수록 초기점착력은 작은 것을 의미한다.

점착력. ASTM에 의한 방법으로 시험편의 표면을 연마지로 가볍게 연마한 후 이소프로필알콜로 완전히 세척한 다음 자동 코팅기를 이용하여 시험편을 25 mm×30 mm의 크기로 절단하여 3매를 채취하여 시험편의 점착면을 아래로 향하도록 붙여 자동식 압착 롤러 장치로 300 mm/min 속도로 왕복 1회 압착시켰다. 30분 후 180° 박리 강도기 (peel tester, Mecmesin Ltd., England)를 사용하여 시험편이 박리하면서 걸리는 하중을 측정하여 평균치로 점착력을 구하였다.

유지력. ASTM에 의거하여 시험편의 표면을 이소프로필알콜로 완전히 세척한 다음 자동 코팅기를 사용하여 만든 시험편을 25 mm×30 mm의 크기로 절단하여 3매를 채취하여 스테인레스 시험판에 25 mm×25 mm의 점착 면적을 갖도록 부착한 후 자동식 압착 롤러 장치로 300 mm/min 속도로 왕복 1회 압착시킨 다음 30분 후 유지력 시험기 (shear tester, Chem Instrument, USA)를 사용하여 수직에서 2° 기울인 패널에서 하중 1 kg의 추를 매달아 시편이 시험판에서 떨어질 때까지의 시간을 측정하여 평균치로 유지력을 구하였다.

3. 결과 및 토론

수계 아크릴 에멀션 점착제를 제조하기 위해 두 단계로 진행하였다. 첫 번째 단계에서는 용액 중합으로부터 고분자 유화제를 합성하였고 두 번째 단계에서는 합성된 고분자 유화제를 유화 중합에 사용하여 아크릴 에멀션 점착제를 제조하였다. 따라서 실험 결과 및 고찰을 중합 단계별로 나타내었다.

고분자 유화제의 합성. 고분자 유화제는 전형적인 유화제의 미셀과 같이 회합을 형성하고 입자의 안정성을 주기위해 친수성기와 소수성기를 동시에 가지고 있다.

수계 아크릴계 접착제용 수용성 수지인 고분자 유화제를 합성하기 위해 아크릴계 단량체 중 소수성 단량체인 *n*-부틸 아크릴레이트 (*n*-BA)와 2-에틸헥실 아크릴레이트 (2-EHA)를 그리고 친수성 단량체인 아크릴산 (AA)을 사용하였다. 또한 단량체 중 아크릴산의 함량과 분자량을 변화시켜 고분자 유화제에 미치는 영향을 조사하여 Table 1에 나타내었다.

아크릴산 함량이 산가에 미치는 영향. 접착제용 고분자 유화제는 일반적으로 산가값이 140~300 정도의 알칼리용해성 수지 (alkali-soluble resin)가 주로 사용된다.^{20,21} 아크릴산 함량이 증가하면 산가 값은 대략 195, 235, 280 정도로 증가하였다. 이는 공중합체내에 함유되어 있는 아크릴산이 증가하면 카르복실기가 증가하여 중화하는데 필요한 수산화칼륨의 양이 증가하기 때문이다. 본 실험 범위내에서 아크릴산 함량을 변화시켜 적정법으로 고분자 유화제의 산가를 측정한 결과는 대략 190~290 정도 범위의 산가 값을 나타내었다.

연쇄 이동제 첨가량에 의한 고분자 유화제의 분자량 조절. 수계 타입의 잉크, 접착제, 그리고 도료용 등의 사용되는 스티렌/아크릴계 수용성수지의 수평균 분자량은 대략 500~20000 정도 범위이다.^{20,21} 분자량 조절제인 연쇄이동제의 첨가량이 증가하면 분자량과 분자량 분포

도가 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 연쇄이동제에 의한 반응의 종결 때문에 사슬의 성장이 멈추기 때문이라 판단된다. 분자량을 측정한 결과를 Table 1에서 보면 약 4000~7000 정도 범위의 수평균 분자량을 가짐을 알 수 있다.

고분자 유화제를 이용한 수계 아크릴 접착제 제조. 1단계 중합에서 단량체 조성과 분자량을 변화시켜 용액 중합으로 합성된 고분자 유화제를 이용하여 2단계 유화 중합에서 2-에틸헥실 아크릴레이트 (2-EHA)와 *n*-부틸 아크릴레이트 (*n*-BA) 단량체를 사용하여 수계 아크릴 에멀션 접착제를 제조하여, 고분자 유화제 종류에 따라 최종 물성에 미치는 영향을 조사하여 Table 2에 나타내었다.

수용액상에서의 고분자 유화제의 회합. 일반적으로 친수성과 소수성을 동시에 같이 가지고 있는 고분자는 수용액상에서 회합을 형성할 수 있는 능력을 가지고 있다. 전형적인 유화제가 수용액상에서 중합장소를 제공할 수 있는 미셀을 형성하는 것처럼 합성된 공중합체인 고분자 유화제가 수용액상에서 회합을 형성할 수 있는지 여부를 확인하기 위해 surface tensiometer를 사용하여 고분자 유화제 농도의 변화에 따른 표면장력 (surface ten-

Table 1. Various Polymerization Conditions and Corresponding Physical Properties of Polymeric Emulsifier

sample	composition profile			acid value ^d	M_n^e (g/mol)	M_w^f (g/mol)	PDI (M_w/M_n)
	2-EHA ^a	<i>n</i> -BA ^b	AA ^c				
A30-0	13.9	40.2	45.9	198	7,076	25,078	3.54
A30-1	13.9	40.2	45.9	193	5,581	16,909	3.03
A30-2	13.9	40.2	45.9	196	5,024	12,957	2.58
A30-3	13.9	40.2	45.9	196	4,839	12,731	2.63
A30-4	13.9	40.2	45.9	190	4,662	12,375	2.65
A40-0	11.2	32.0	56.7	239	6,269	27,214	4.34
A40-1	11.2	32.0	56.7	230	5,390	16,607	3.08
A40-2	11.2	32.0	56.7	240	5,050	13,683	2.71
A40-3	11.2	32.0	56.7	231	4,779	12,416	2.60
A40-4	11.2	32.0	56.7	235	4,354	11,848	2.72
A50-0	8.7	24.9	66.4	284	6,528	37,510	5.74
A50-1	8.7	24.9	66.4	279	6,287	32,487	5.16
A50-2	8.7	24.9	66.4	279	5,715	18,774	3.29
A50-3	8.7	24.9	66.4	270	4,607	13,906	3.01
A50-4	8.7	24.9	66.4	280	4,097	13,356	3.26

^a 2-EHA : 2-ethylhexyl acrylate, mol% based on monomer

^b *n*-BA : *n*-butyl acrylate, mol% based on monomer.

^c AA : acrylic acid, mol% based on monomer.

^d Acid value is the number of milligrams of potassium hydroxide required to neutralize the alkali reactive groups in 1 gram of material.

^e Number average molecular weight of polymeric emulsifier.

^f Weight average molecular weight of polymeric emulsifier.

Table 2. The Change of Material Properties of Acrylic Emulsion PSA Depending on Molecular Weight and Acrylic Acid Content of Polymeric Emulsifier

run	emulsifier used	conversion (%)	D_n^a (nm)	T_g^b (°C)	stability ^c	initial tackiness (cm)	holding power (hr)	peel strength (kg/in)
PSA	Traditional emulsifier	95.3	262	-47.5	very poor ^d	5.3	0.58	0.83
PA30-0	A30-0	97.6	149	-51.47	poor ^e	1.3	3.2	2.03
PA30-1	A30-1	96.5	155	-51.97	good ^f	1.2	4.1	2.29
PA30-2	A30-2	97.6	150	-51.85	good	1.7	2.7	2.32
PA30-3	A30-3	97.4	152	-52.10	good	2.0	2.3	2.08
PA30-4	A30-4	96.8	148	-52.99	good	3.1	1.8	1.74
PA40-0	A40-0	94.2	153	-51.83	poor	3.2	3.6	1.39
PA40-1	A40-1	97.4	153	-51.87	good	1.8	3.1	1.62
PA40-2	A40-2	97.3	146	-51.42	good	0.7	2.1	2.06
PA40-3	A40-3	97.4	150	-52.33	good	0.2	2.0	2.20
PA40-4	A40-4	96.2	146	-52.11	good	2.3	1.2	1.84
PA50-0	A50-0	94.2	144	-53.11	good	4.9	4.1	1.34
PA50-1	A50-1	94.5	144	-51.57	good	4.3	2.8	1.44
PA50-2	A50-2	97.2	144	-53.37	good	3.4	2.8	1.47
PA50-3	A50-3	95.7	146	-52.29	good	2.6	2.7	1.68
PA50-4	A50-4	95.4	147	-53.01	good	2.2	1.7	1.52

^a Number-average particle size of acrylic emulsion PSA.

^b Glass transition temperature of acrylic emulsion PSA.

^c Freeze-thaw test method. ^d Exist coagulum after 1 day.

^e Exist coagulum after 2 day. ^f No coagulum after 7 days.

sion)을 측정하였다.

Figure 2는 단량체 대비 56.7 mol%인 아크릴산 함량에 연쇄이동제의 첨가량을 변화시켜 합성한 다음 고분자 유화제의 농도에 따른 고분자 유화제 용액의 표면장력을 측정한 결과이다. 이 그림을 살펴보면 고분자 유화제의 특정농도 이상에서 표면장력이 급격히 감소하는 지점이 있는데, 이는 수상에서 미셀과 같이 고분자 유화제가 회합이 형성됨을 나타내는 것으로 판단된다. 또한 아크릴산 함량을 단량체 대비 각각 45.9, 66.4 mol%로 변화시킨 경우에도 같은 경향을 나타내었다. 따라서 본 실험에서 합성된 고분자 유화제는 수용액상에서 회합을 형성하여 중합장소를 제공함을 알 수 있다.²²

고분자 유화제가 중합물의 입자크기에 미치는 영향. 고분자 유화제를 연쇄이동제의 첨가량과 단량체 조성 중 아크릴산 양을 전체 단량체 대비 각각 45.9, 56.7, 66.4 mol%로 변화시켜 합성한 다음 유화 중합 후 최종 중합물의 입자크기에 미치는 영향을 나타낸 실험 결과를 Table 2에 나타내었다.

이 결과를 살펴보면 고분자 유화제의 아크릴산과 연쇄이동제 첨가량의 관계없이 대부분에 수계 아크릴 점착제의 수평균 입자크기 (D_n)는 대략 144~155 nm 정도의 작은 입자크기를 얻었다.

고분자 유화제를 이용한 아크릴 점착제의 접착 물성. 용액 중합으로 합성된 고분자 유화제를 이용하여 아크릴 점착제를 제조한 후 고분자 유화제가 최종 점착 물성에 미치는 영향을 조사하여 Table 2에 나타내었다.

점착력 및 초기점착력. 일반적으로 점착력과 초기 점

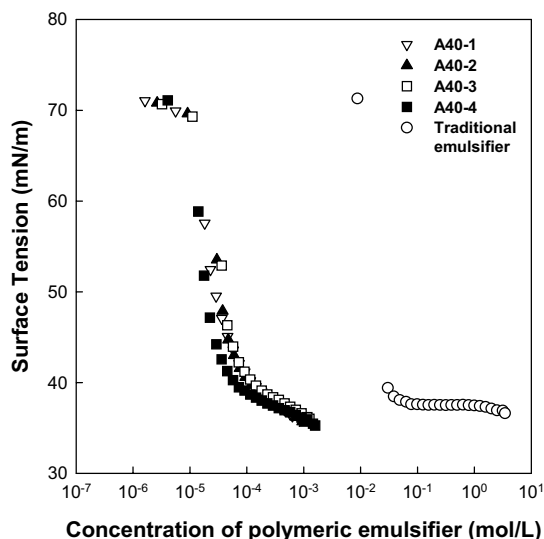


Figure 2. Surface tension versus concentration of polymeric emulsifier containing 56.7 mol% acrylic acid in an aqueous solution.

착력은 분자량, 유리 전이 온도, 유연성, 무름정도, 그리고 수소결합과 같은 2차 결합 등에 영향을 받는다.¹⁸ Figure 3, 4를 살펴보면 고분자 유화제의 아크릴산 함량이 증가하면 점착력과 초기점착력이 전반적으로 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 아크릴산 함량이 증가하면 알칼리 용액에서 카르복실기와 금속이온인 K^+ 이온이 이온결합에 의해 염 (salt)을 형성하고 카르복실기끼리의 수소결합에 의해 점착제의 경직성이 증가하기 때문이다.

Figure 3, 4는 고분자 유화제의 분자량이 감소하면 아크릴 점착제의 점착력과 초기점착력이 증가하는 경향을 나타내었다. 이것은 고분자 유화제의 분자량이 감소하면 점착제 내의 분자 사슬 (polymer chain)의 운동성 (mobility)을 증가시켜 사슬이 피착재로 빠르게 확산되고 유연성 (flexibility)과 무름정도 (softness)가 증가하기 때문에 점착력과 초기점착력이 증가하는 것으로 판단된다. 그러나 본 실험값 범위 내에서 분자량이 너무 작으면 오히려 점착력이 감소하는 경향을 나타내었고, PA30과 PA40 series인 경우 각각 분자량이 약 5600과 4600 이하로 고분자 유화제의 분자량이 너무 작으면 오히려 초기점착력이 감소하는 경향을 나타냈다. 이것은 분자량이 너무 작으면 아크릴 점착제 내부의 응집력 (cohesion)이 너무 작아져 점착력과 초기점착력이 감소하는 것으로 판단된다.

유지력. 대부분의 아크릴 점착제의 유지력은 분자량 조절제인 연쇄이동제의 양 즉, 분자량에 많은 영향을 받는다.¹⁸

Figure 5는 PA30, PA40, 그리고 PA50 series 아크릴 점

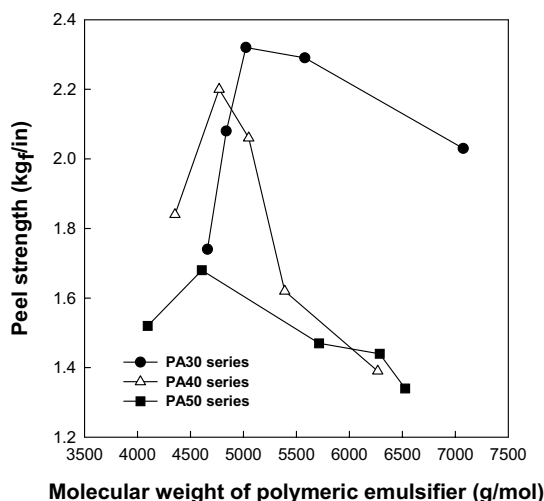


Figure 3. The change of peel strength of acrylic emulsion PSA depending on number average molecular weight and acrylic acid content of polymeric emulsifier.

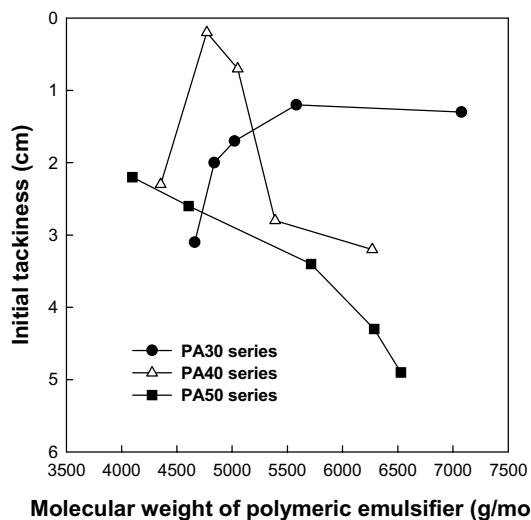


Figure 4. The change of initial tackiness of acrylic emulsion PSA depending on number average molecular weight and acrylic acid content of polymeric emulsifier.

착제의 분자량과 아크릴산 함량에 따른 유지력의 변화를 나타내었다. 이 실험 결과를 살펴보면 아크릴 점착제의 고분자 유화제 분자량이 증가할수록 유지력이 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 분자량이 증가하면 고분자 사슬의 엉킴 (entanglement)에 의해 분자의 운동이 제약을 받고 점착제 내부의 응집력과 강성도 (stiffness)가 증가하기 때문으로 판단된다.

또한 아크릴산의 함량이 증가하면 유지력이 대체적으로 증가하는 경향을 나타내는데, 이는 아크릴산 함량이 증가하면 카르복실기와 금속이온의 이온결합과 카르복실기간의 상호결합으로 점착제 내부의 강성도가 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

4. 결론

전형적인 유화제를 대신할 수 있는 친수성 부분과 소수성 부분을 가지는 알카리 수용성 점착제용 고분자 유화제를 소수성 단량체 (2-에틸헥실 아크릴레이트, *n*-부틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 그리고 메틸 아크릴레이트)와 친수성 단량체 (아크릴산)를 사용하여 단량체 조성도와 분자량을 변화시켜 용액 중합을 통해 합성하였고, 제조된 고분자 유화제로 수계 아크릴 에멀션 점착제를 제조하여, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

점착제용 고분자 유화제로서 중합장소를 제공할 수 있는 역할을 수행하려면 분자량, 분자량 분포도, 산가, 그리고 유리 전이 온도 등이 적당한 범위 내에 물성을 가져야 한다. 본 실험으로부터 얻은 결과를 살펴보면 고

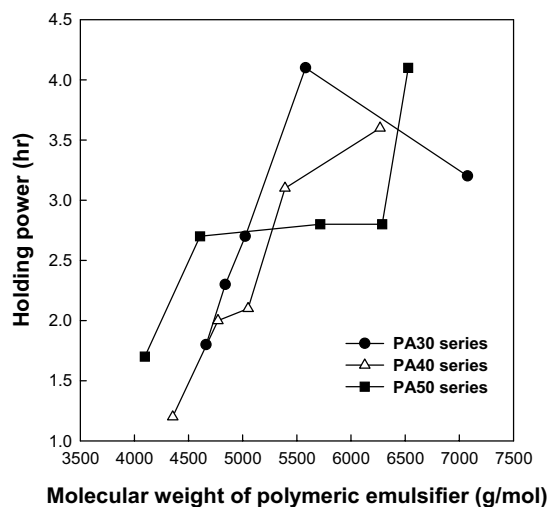


Figure 5. The change of holding power of acrylic emulsion PSA depending on number average molecular weight and acrylic acid content of polymeric emulsifier.

분자 유화제의 적당한 분자량 범위는 약 4000~8000 정도이고, 산가는 약 180~290 정도 내에 있어야 안정한 수계 아크릴 에멀션 점착제를 제조할 수 있었다.

고분자 유화제를 이용한 수계 아크릴 점착제의 입자 크기는 약 140~150 nm로 매우 작게 나타났으며, 또한 입자 크기 분포도는 단분산된 경향을 보였다.

중합 조건을 변화시켜 합성된 고분자 유화제를 이용하여 제조된 점착제의 점착물성을 실험한 결과 고분자 유화제의 분자량에 크게 의존함을 알 수 있는데 초기 점착력과 점착력은 본 실험값 범위 내에서는 분자량이 감소하면 증가하는 경향을 보였고, 반대로 유지력은 분자량이 증가하면 증가하는 경향을 알 수 있었다. 또한 고분자 유화제의 단량체 조성 중 아크릴산 함량이 너무 많으면 금속이온의 이온결합과 카르복실기 사이의 수소결합으로 점착물성을 저하시키는 경향을 나타내었다.

앞의 실험결과로부터 고분자 유화제를 사용하여 수계 아크릴 에멀션을 제조하면 전형적인 유화제의 단점을 해결할 수 있을 뿐만 아니라 저장안정성과 점착물성을 크게 향상시킬 수 있었다.

References

1. M. C. Park, I.S. Seo, M. C. Lee, H. S. Shin, and J. C. Lim, *Polymer (Korea)*, **23**(5), 625 (1999).
2. I. Piirma, *Emulsion Polymerization*, Academic Press, New York, p 221 (1982).
3. J. C. Delacal and J. M. Asua, *J. Polym. Sci., Part A: Polym.*

- Chem.*, **39**, 585 (2001).
4. X. Wang, E. D. Sudol, and M. S. El-Aasser, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 3093 (2001).
 5. M. J. Unzue, H. A. S. Schoonbrood, J. M. Asua, A. M. Goni, D. C. Sherrington, K. Stahler, K. H. Goebel, K. Tauer, M. Sjoberg, and K. Holmberg, *J. Appl. Polym. Sci.*, **66**, 1803 (1997).
 6. H. A. S. Schoonbrood, M. J. Unzue, O. J. Beck, J. M. Asua, A. M. Goni, and D. C. Sherrington, *Macromolecules*, **30**, 6024 (1997).
 7. C. M. Gilmore, G. W. Poehlein, and F. J. Schork, *J. Appl. Polym. Sci.*, **48**, 1449 (1993).
 8. G. L. Jialanella, E. M. Firer, and I. Piirma, *J. Polym. Sci., Part A*, **30**, 1925 (1992).
 9. I. Piirma, *Polymeric Surfactant*, Marcel Dekker, New York, p 1 (1992).
 10. M. C. Park, M. C. Lee, and H. S. Shin, Korea Patent 2002-0081883 (2002).
 11. Standard Test Method for Acid Number of Certain Alkali-Soluble Resins, ASTM D 3643-98.
 12. S. Roy and S. Devi, *Polymer*, **38**, 3325 (1997).
 13. C. Laureau, M. Vicente, M. J. Barandiaran, J. R. Leiza, and J.M. Asua, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 1258 (2001).
 14. Standard Test Method for Tack of Pressure-Sensitive Adhesives by Rolling Ball, ASTM D 121-94.
 15. Standard Test Method for Peel Adhesion of Pressure Sensitive Tape at 180 Angle, ASTM D 3330-96.
 16. Standard Test Method for Holding Power of Pressure Sensitive Tapes, ASTM D 3654-96.
 17. H. S. Park, *Polymer (Korea)*, **7**(3), 191 (1983).
 18. S. Donatas, *Handbook of Pressure-Sensitive Technology and Applications*, p 444 (2002).
 19. J. C. Kim, J. H. Lee, and J. D. Nam, *Polymer(Korea)*, **27**, 275 (2003).
 20. R. A. Kiehlbauch and S. L. Tsaur, U. S. Patent 4,839,413 (1989).
 21. S. L. Tsaur, U. S. Patent 4,954,558, (1990).
 22. D. Cochin and A. Laschewsky, *Macromolecules*, **30**, 2278 (1997).