

알칼리 가용수지를 고분자 유화제로 사용한 아크릴계 점착제의 유화중합 및 그 물성

권재범 · 박성환 · 김성훈 · 조지은* · 한창우* · 박경태* · 하기룡†

계명대학교 공과대학 화학공학과, *주케이디캠 기술연구소

(2015년 8월 12일 접수, 2015년 9월 15일 수정, 2015년 9월 20일 채택)

Emulsion Polymerization of Pressure-Sensitive Acrylic Adhesives Using Alkali-Soluble Resin as a Polymeric Emulsifier and Their Characterization

Jaebeom Kwon, Seonghwan Park, Sunghoon Kim, Jieun Jo*, Changwoo Han*,
Kyungtae Park*, and KiRyong Ha†

Department of Chemical Engineering, Keimyung University, Daegu 46201, Korea

*KDChem, Daegu 42725, Korea

(Received August 12, 2015; Revised September 15, 2015; Accepted September 20, 2015)

초록: 최근 용제형 대신 수계형 점착제의 수요가 증가하고 있지만, 유화중합 후 잔류하는 저분자 유화제가 점착제 코팅 표면으로 전이되어 내수성과 점착 강도를 저하시키는 문제점들이 있다. 본 연구에서는 이러한 단점들을 극복하기 위하여 큰 분자 구조로 인해 이동 속도가 낮은 고분자 유화제인 알칼리 가용수지(alkali-soluble resin, ASR)를 사용하여 2-EHA, *n*-BA, MMA와 AAc를 단량체로 사용한 점착제를 중합하였다. 또한 저분자 유화제인 sodium dodecyl sulfate(SDS)와 Triton X-114을 질량비 3:2로 혼용하여 점착제를 중합하여 물성을 서로 비교하였다. 합성된 점착제들을 항온(85 °C)/항습(상대습도 85%) 조건에서 숙성시간에 따른 박리강도, 초기 점착력 및 유지력 변화를 측정하고 고분자 유화제로 제조된 점착제는 위 물성들의 경시변화가 거의 없고 평균 분자량과 평균 입도는 저분자 유화제로 제조된 점착제보다 각각 2.8배와 15배 높았다.

Abstract: There has been a growing demand on aqueous-type adhesives due to environmental concerns for solvent-type adhesives. However, low molecular weight emulsifiers remaining after polymerization can be transferred to the adhesive coating surface lowering water-resistance and adhesive strength of adhesives for emulsion polymerized aqueous-type adhesives. To overcome these disadvantages, we used alkali-soluble resin (ASR), which had a lower migration rate due to large molecular structure of ASR to polymerize 2-EHA, *n*-BA, MMA and AAc as monomers to make a pressure sensitive adhesive (PSA). We measured the change of peel strength, initial tack and holding power of PSA according to aging time at constant temperature/humidity (85 °C/85%) conditions. We found almost no change in the time variation of the above physical properties of PSA prepared with ASR. We also confirmed that 15 times larger average particle size and 2.8 times higher molecular weight for the PSA made with ASR than the one made with low molecular weight emulsifiers.

Keywords: alkali soluble resin, emulsifier, emulsion polymerization, pressure sensitive adhesive.

서론

우리 주변에는 점착제를 이용한 메모지와 라벨지 등 다양한 점착 제품들이 널리 사용되고 있으며, 이러한 제품들은 사람들이 사용하기 위하여 다양한 기능과 편리성을 겸비하고 있다.^{1,2}

이러한 제품들에 사용되는 점착제는 용제형 점착제와 수계

형 점착제가 있으며 용제형 점착제는 수계형 점착제에 비하여 점착강도, 내습성, 내수성 및 내열성 등의 물성이 우수하여 산업분야에서 널리 사용하고 있다. 하지만, 점착제 제조 시 발생할 수 있는 화재의 위험성과 휘발성 유기 화합물(volatile organic compound, VOC)에 의한 환경오염 문제 때문에 규제 대상이 되고 있다. 이에 따라 친환경적이며 화재의 위험성이 적은 수계형 점착제 개발 및 제조에 관한 연구가 최근 국내외에서 활발히 진행되고 있다.³⁻⁶

수계 에멀전 중합에서는 유화제로 인하여 중합된 입자들이 안정성을 가지지만 기존에 사용되는 유화제는 대부분 저분자

†To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ryongi@kmu.ac.kr

©2016 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

량이기 때문에 필름 형성 시 유화제가 표면으로 이동(migration)하는 현상이 일어나 시간이 지날수록 내수성 및 내습성이 저하되어 물성에 나쁜 영향을 미치는 문제점이 있다.³ 이러한 저분자량 유화제의 이동 때문에 나타나는 단점을 극복하기 위하여 고분자 유화제인 ASR(스타이렌/알파 메틸 스타이렌과 아크릴산의 3원 공중합체)을 사용하여 점착제를 제조하려는 연구가 널리 이루어지고 있다.^{4,6} 또한 ASR은 큰 분자 구조로 인하여 중합된 라텍스(latex) 입자에 대한 전기 입체적(electrosteric) 안정화 효과 때문에 우수한 기계적 안정성, 동결-해동 안정성 및 적심성을 가지는 라텍스 제조가 가능하다고 알려져 있다.^{7,8}

아크릴 중합체를 점착제로 사용하기 위해서는 중합체의 유리전이온도(T_g)가 $-80 \sim -40^\circ\text{C}$ 의 범위가 적당하다. 따라서 제조된 점착제의 이론 T_g 를 -53°C 로 하여 단량체 종류와 투입량을 선정하여 중합하였다. 주 단량체로 사용한 2-ethylhexyl acrylate(2-EHA)의 단일 중합체의 T_g 는 -70°C 로, *n*-butyl acrylate(*n*-BA)와 methyl methacrylate(MMA) 단일 중합체들의 T_g 는 각각 -40 과 105°C 로 점착제의 T_g 조절용 단량체들이며, acrylic acid(AAc) 단일 중합체의 T_g 는 106°C 로 점착제 고분자의 응집력을 높이는 단량체로 사용하였다.¹¹ 중합 반응 시 중합열을 조절하기 위하여 단량체를 2시간 동안 적하 깔때기(dropping funnel)로 적하하여 중합을 수행하였다.

산업체에서는 입자 크기 조절과 콜로이드 안정성을 높이기 위하여 음이온과 비이온 유화제를 혼합하여 사용하고 있다.¹ 따라서 본 유화중합에서도 저분자 음이온 유화제인 sodium dodecyl sulfate(SDS, CMC: $7 \sim 10 \text{ mM}$)와 비이온 유화제인 polyethylene glycol *tert*-octylphenyl ether(Triton X-114, CMC: 0.2 mM)를 질량비인 3:2로 혼용하여 임계 미셀 농도(critical micelle concentration, CMC) 이상으로 첨가하여 점착제를 제조하였다.^{1,9,10} 고분자 유화제인 ASR은 분자량이 2000, 7000, 8000, 12800 g/mol 등 다양한 제품들이 상업적으로 활용 가능하며 본 연구에서는 점착 분야에서 널리 사용하고 있는 분자량이 7000 g/mol과 산가가 218 mg KOH/g인 ASR을 사용하였다. 본 실험에 사용된 ASR을 100% 중화시키기 위하여 NaOH를 투입하여 ASR을 중화(ASR-Na)시킨 다음 유화중합의 고분자 유화제로 사용하였다. 개시제는 과황산칼륨(potassium persulfate, KPS)을 사용하였다. 또한 유화제에 따라 제조한 점착제의 입도분포, 분자량, T_g 및 표면형상을 측정하였다. 또한 사용한 유화제에 따른 점착제 점착 특성의 경시변화를 측정하기 위하여 항온/항습 조건($85^\circ\text{C}/85\%$)에서 0, 24, 48 및 72시간 숙성(aging)시간에 따른 박리강도, 초기점착력 및 유지력 변화를 측정하였다.

실 험

재료. 본 연구에서는 ASR[(poly(styrene/alpha-methylstyrene/

acrylic acid), Hanwha Chemical, M_w : 7000 g/mol, acid number: 218 mg KOH/g, random copolymer)], 2-ethylhexyl acrylate(2-EHA, DUKSAN, 99%), *n*-butyl acrylate(*n*-BA, DUKSAN, 99%), methyl methacrylate (MMA, DUKSAN, 99%), acrylic acid(AAc, DUKSAN, 99%), polyethylene glycol *tert*-octylphenyl ether(Triton X-114, laboratory grade, Sigma Aldrich), sodium dodecyl sulfate(SDS, Sigma Aldrich, 99%) 및 potassium persulfate(KPS, Sigma Aldrich)를 별도의 정제 없이 사용하였다. 물은 탈이온수(resistivity: $18.1 \text{ M}\Omega\text{-cm}$)를 사용하였다.

유화중합. 600 mL 비이커형 반응기에 고분자 유화제인 ASR 5.0 g, NaOH 4.0 g 및 탈이온수 170 g을 넣고, 4구 반응기 뚜껑, 냉각기, 온도계, 질소주입기 및 기계식 교반기를 설치하여 80°C , 200 rpm으로 ASR이 완전히 용해될 때까지 질소 분위기하에서 교반하였다. 250 mL 비이커에는 탈이온수 100 g에 KPS 2.0 g을 녹여서 KPS 수용액을 제조한 다음 위 600 mL 비이커형 반응기에 한 번에 넣어 주었다. 또한 적하 깔때기에 2-EHA 106 g, *n*-BA 80 g, MMA 12 g 및 AAc 2 g를 넣어 600 mL 비이커형 반응기에 설치한 다음, 80°C , 200 rpm으로 질소 분위기하에서 2시간 동안 적하하고 6시간 동안 더 중합을 실시하였다.

점착제 특성 분석. 점착제의 중합 시간에 따른 전환율을 측정하기 위하여 수분측정기(KERN, MLB 50-3)로 중합된 고형분의 양을 측정하여 식 (1)과 같이 계산하였다.

$$\text{전환율} = \frac{W_D}{W_R \cdot T_S} \times 100 \quad (1)$$

W_D : 건조 후 무게(g)

W_R : 채취한 시료 무게(g)

T_S : 점착제가 100% 중합될 때의 이론 고형분 비

유화 중합된 점착제의 중합 여부를 확인하기 위하여 FTIR(Thermo Scientific, iS50)을 사용하였으며, 에멀전 점착제를 50°C 에서 약 12시간 건조한 다음, 감쇠전반사(ATR)법을 사용하여 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ 파수 범위에서 4 cm^{-1} resolution으로 32번 스캔하여 측정하였다.

제조된 점착제의 평균 입자크기와 입도분포를 측정하기 위하여 입도분석기(Malvern, Mastersizer 2000, laser diffraction)를 사용하였다.

유화제에 따라 제조한 점착제의 수평균 분자량($\bar{M}_n$), 무게평균 분자량($\bar{M}_w$) 및 분자량 분포를 측정하기 위해서 column이 장착된 젤투과크로마토그래피(GPC)로 Waters사의 Alliance E2695를 사용하였고, 컬럼충전제로 Waters사의 Styragel(HR3, HR4, HR5E)을 사용하였다. 유화중합으로 중합된 에멀전을 건조한 후 tetrahydrofuran(THF)을 용매로 사용하여 시료를 완전히 용해하여 필터링 후 1.0 mL/min 의 유속과 35°C 조건

에서 표준물질로 폴리스티렌(PS)을 사용하여 분자량을 측정하였다.

시차주사열량측정기(DSC, TA Instrument, Q20)를 사용하여 에멀전을 세척 없이 건조한 다음, T_g 측정은 질소 분위기 하에서 10 °C/min의 승온 속도로 측정하였다. 중합한 점착제는 -80~20 °C, 고분자 유화제는 30~180 °C 범위의 온도 조건에서 측정한 2차 가열곡선을 사용하여 분석하였다. 또한 Fox equation인 식 (2)를 이용하여 단량체 투입 비율에 따른 점착제의 이론 T_g 값을 계산하여 DSC로 측정한 실제 T_g 값과 비교하였다.¹²

$$\frac{1}{T_g} = \sum \frac{W(i)}{T_{g(i)}} = \frac{W(1)}{T_{g(1)}} + \frac{W(2)}{T_{g(2)}} + \frac{W(3)}{T_{g(3)}} + \frac{W(4)}{T_{g(4)}} \quad (2)$$

T_g : T_g of copolymer (K 온도 단위)

$W(i)$: Weight fraction of component i

$T_{g(i)}$: T_g of component homopolymer i

주사전자현미경(SEM, Hitachi, SU8220)을 사용하여 저분자 및 고분자 유화제로 제조한 점착제의 표면형상을 확인하였다. SEM을 사용한 분석은 양면이 코로나로 처리된 50 μ m PET 필름에 점착제를 바 코터기로 50 μ m 두께로 도포한 다음 140 °C에서 5분간 건조 후, 사산화오스뮴(osmium tetroxide, OsO₄)을 사용하여 20초 동안 상온에서 코팅하여 측정하였다.

점착 특성 평가용 시편 제작은 위 SEM 분석용 시편 제작과 동일한 방법으로 수행하였다. 건조 후, 점착제가 도포된 PET 필름 위에 실리콘으로 처리된 이형 필름을 2 kg 무게의 롤러로 1회 왕복으로 시험판에 부착하여 시편을 제작하였다.

스텐리스 스틸로 이루어진 시험판(SUS 판넬)은 너비 및 길이가 각각 50 및 125 mm로 제작된 것을 사용하였으며 표면은 methyl ethyl ketone(MEK)로 세척하여 사용하였다.

박리강도는 박리강도측정기(Shimadzu, AGS-X)를 사용하여 한국산업규격 KS T 1028에 의거하여 측정하였다. 제조된 시편을 각각 25×250 mm로 잘라서 사용하였으며 제작된 시편을 2 kg 무게의 롤러로 1회 왕복으로 시험판에 부착하였고 180° 박리강도 측정기기를 사용하여 300 mm/min의 속도로 3회 측정하여 평균값 및 표준편차를 계산하였다.

초기 점착력은 점착력 측정기(ChemInstruments, RBT-100)를 사용하여 한국산업규격 KS T 1028에 의거하여 측정하였다. 제조된 시편을 25×250 mm의 크기로 잘라서 바닥에 고정시킨 후 21.3°로 기울어진 경사면을 갖는 구름판을 설치한 후 15/32 in 지름의 스테인레스 볼을 MEK로 세척한 후, 경사면에 굴러서 볼이 구름 거리(mm)를 2회 측정하여 평균값을 계산하였다.

유지력 측정은 유지력 측정기(Qmesys1, QM2000)를 사용하여 한국산업규격 KS T 1028에 의거하여 측정하였다. 시험판의 한 끝에 시편의 25×25 mm²의 면적이 접하도록 붙여

2 kg 무게의 roller를 이용하여 1회 왕복으로 부착하였다. 시험판의 한 끝을 고정시키고 시험판 및 시편이 수직으로 매달리도록 접어 포갠 부분의 끝에 1 kg의 하중을 가진 추를 부착하여 시편이 시험판에 떨어지는 시간을 2회 측정하여 평균값을 계산하였다.^{1,13}

결과 및 토론

전환율 분석. 최적의 중합시간을 알아보기 위하여, 적하 깔때기에 들어 있는 단량체들을 2시간에 걸쳐 적하 완료 후, 중합 시간별로 샘플을 소량 채취하여 전환율을 식 (1)에 따라 측정하였다. 0.5과 1시간 및 1에서 8시간까지 1시간 간격으로 고분자로 전환한 중량의 변화를 측정한 전환율을 Figure 1에 나타내었다.

Figure 1을 보면 저분자 유화제와 고분자 유화제를 사용하여 유화중합할 때, 5시간까지는 비슷한 속도로 전환율이 빠르게 상승하고, 6시간 중합에서는 99.4%의 전환율로 같은 값을 나타내었다. 또한 중합 시간을 6시간 이상 실시하여도 전환율의 변화가 거의 나타나지 않아 중합이 완료된 것을 확인하였다. 따라서 본 실험에서는 단량체 적하 후 중합 시간을 6시간으로 고정하여 중합을 수행하였다.

중합반응 분석. 저분자 유화제와 고분자 유화제를 사용하여 제조된 점착제의 중합 반응을 확인하기 위하여 중합 전 단량체 혼합물과 중합 후 건조한 점착제의 FTIR 스펙트럼들을 Figure 2에 나타내었다.

Figure 2(a)의 중합 전 단량체들의 스펙트럼에서 3039 cm⁻¹에서 이중결합을 가진 =CH의 신축진동 피크를 확인하였으며, 2936 및 2890 cm⁻¹에서 각각 CH₂와 CH₃의 비대칭 및 대칭 신축진동 피크들이 나타났다. 또한 1725 cm⁻¹에서 C=O 신축진동 피크, 1640 및 1618 cm⁻¹에서 acrylate기 및 methacrylate기

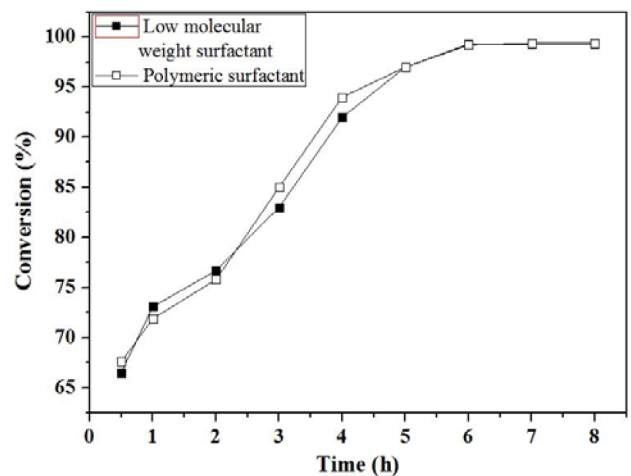


Figure 1. Conversion % of emulsion polymerized adhesives with polymerization time.

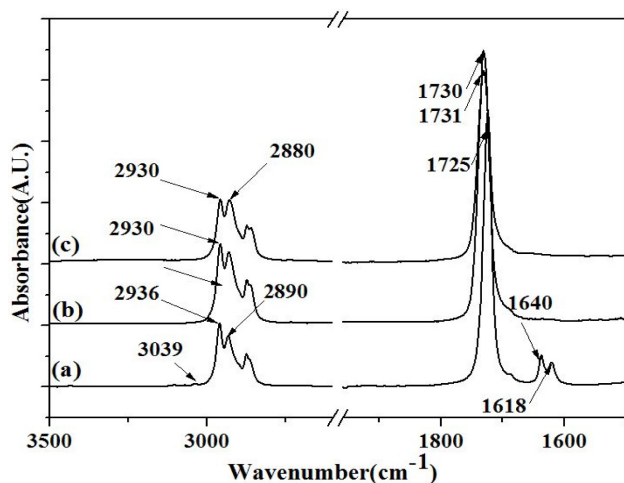


Figure 2. FTIR spectra of emulsion polymerized adhesives: (a) before polymerization; (b) 6 h polymerization with low molecular weight surfactant; (c) 6 h polymerization with polymeric surfactant.

에 포함된 C=C 신축진동 피크들을 확인하였다. Methacrylate의 C=C는 1640 cm^{-1} 에서 나타나고 acrylate의 C=C는 1640 와 1618 cm^{-1} 에서 동시에 나타나는 것으로 알려져 있다.¹⁴

Figure 2(b)와 2(c)는 저분자 유화제와 고분자 유화제인 ASR-Na를 사용하여 단량체를 적하 후, 6시간 중합하여 제조한 점착제들을 측정된 스펙트럼들이다. 위 스펙트럼들에서 보면 3039 cm^{-1} 에서 나타나던 이중결합을 가진 =CH 신축진동 피크가 자유라디칼 반응으로 중합됨으로써 사라지고, 2930 cm^{-1} 및 2880 cm^{-1} 에서 각각 CH_2 와 CH_3 의 비대칭 및 대칭 신축진동 피크들은 그대로 존재함을 확인하였다.

또한 Figure 2(a)의 1640 및 1618 cm^{-1} 에서 나타나던 methacrylate 및 acrylate기들의 C=C 피크가 Figure 2(b) 및 2(c)에서는 사라져 유화중합에 사용된 단량체들의 methacrylate기 및 acrylate기가 라디칼 중합반응으로 인하여 C-C로 변환된 것으로 판단된다. 또한 Figure 2(a)의 1725 cm^{-1} 에서 나타나던 C=O 신축진동 피크가 Figure 2(b) 및 2(c)에서는 각각 1730 및 1731 cm^{-1} 으로 이동하여 나타나는 것은 각 단량체의 C=C 결합이 자유 라디칼 반응으로 중합되어 C-C 결합으로 변환함으로써 C=O 결합이 C=C 결합과 공액 현상이 없어짐으로써 피크가 높은 파수로 이동하여 나타나는 것을 판단된다.

입도분포 분석. 실험에 사용한 저분자 및 고분자 유화제에 따라 중합되는 입자들의 크기 및 분포에 미치는 영향을 입도 분석기로 측정하여 Figure 3에 나타내었다. Figure 3(a)에 저분자 유화제를 사용하여 유화중합한 에멀전의 입도 분포를 나타내었다. 3(a)의 그래프를 보면 $0.16\text{ }\mu\text{m}$ 에서 피크 1개가 나타나는 unimodal 형이며 d_{50} 은 $0.18\text{ }\mu\text{m}$ 로 나타났다. 이는, 저분자 유화제인 SDS에 전하를 띠고 있는 술포산염($\text{RSO}_3^- \text{Na}^+$) 부분들이 정전기적 반발작용을 나타내어 입자를 안정화하는 것으로 판단된다.

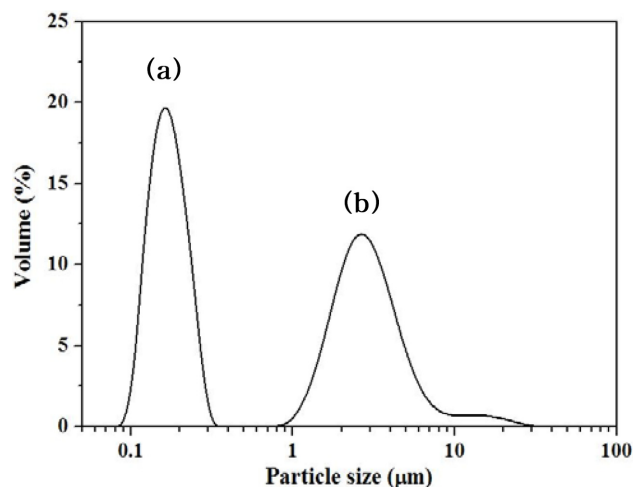


Figure 3. Particle size distribution of emulsion polymerized adhesives with: (a) low molecular weight surfactant; (b) polymeric surfactant.

Figure 3(b)에는 고분자 유화제를 사용하여 유화중합한 에멀전에 대한 측정 결과를 나타내었다. Figure 3(b)의 그래프를 보면 피크가 2.52 와 $13.25\text{ }\mu\text{m}$ 에서 2개 나타나는 bimodal 형태이면서 d_{50} 은 $3.01\text{ }\mu\text{m}$ 로 나타났다. 이는, 고분자 유화제인 ASR-Na의 소수성 부분은 고분자 입자 표면에 흡착하고, 입자 밖으로 배열된 친수성 부분인 $-\text{COO}^-\text{Na}^+$ 사이의 정전기적 반발작용으로 입자가 안정화되는 것으로 판단된다.¹⁵

Figure 3의 결과를 보면, 저분자 유화제로 제조한 입자들의 입도분포는 $0.105\sim 0.316\text{ }\mu\text{m}$ 로 좁게 나타나고 고분자 유화제로 제조한 입자들은 입도분포가 $0.832\sim 30.20\text{ }\mu\text{m}$ 로 넓게 나타남을 확인하였다. 고분자 유화제로 제조한 입자들의 이러한 bimodal 형태의 넓은 입도분포는 100% 중화된 ASR-Na aggregate(응집체)의 용해능력에 따라 달라지는 것으로 판단된다.¹⁶

분자량 및 분자량 분포 분석. 유화제에 따라 제조한 점착제의 수평균분자량($\bar{M}_n$)과 무게평균분자량($\bar{M}_w$)을 측정하기 위하여 GPC를 이용하여 측정한 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 보면, 저분자 유화제를 사용하여 제조한 점착제의 $\bar{M}_n$ 은 35640 g/mol , $\bar{M}_w$ 는 120330 g/mol 이고, 고분자 유화제를 사용하여 제조한 점착제의 $\bar{M}_n$ 은 162030 g/mol , $\bar{M}_w$ 는 453960 g/mol 으로서 고분자 유화제를 사용하여 중합한 점착제의 $\bar{M}_n$ 과 $\bar{M}_w$ 값들이 높게 나타나는 것을 확인하였다. 즉, 고분자 유화제를 사용하면 ASR-Na가 고분자 중합체에 장벽층을 형성하여, macroradical이 입자로 들어가는 것을 방해하기 때문에 개시제 효율이 감소되어 분자량이 증가하는 것으로 판단된다.¹⁷ 다분산성지수(polydispersity index, PDI)는 저분자 유화제로 제조한 점착제가 3.4, 고분자 유화제로 제조한 점착제가 2.8로, 저분자 유화제로 제조한 점착제가 고분자 유

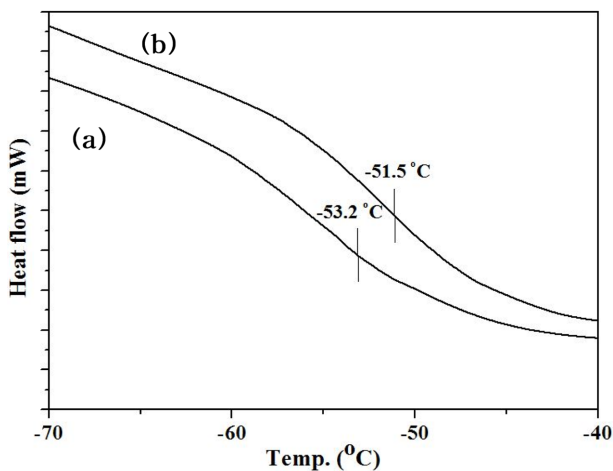
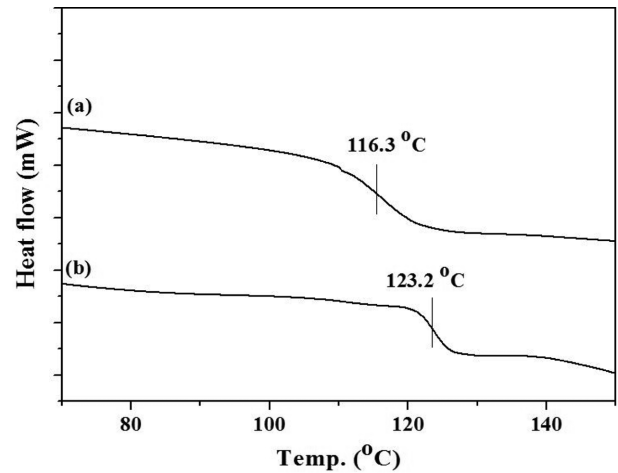
Table 1. Average Molecular Weights and Polydispersity Index of Emulsion Polymerized Adhesives

	Low molecular weight surfactant	Polymeric surfactant
$\bar{M}_n$ (g/mol)	35640	162030
$\bar{M}_w$ (g/mol)	120330	453960
Polydispersity	3.4	2.8

화제로 제조한 점착제보다 분자량 분포가 넓은 것으로 확인하였다.

유리전이 온도 분석. 저분자 유화제와 고분자 유화제를 사용하여 제조한 점착제는 사용된 유화제에 따라서 Table 1의 GPC 결과에서 보는 바와 같이 분자량 차이가 나기 때문에 점착제의 T_g 도 달라질 것으로 판단된다. 따라서 유화제에 따라 제조한 점착제의 T_g 변화를 DSC를 사용하여 측정된 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4(a)는 저분자 유화제를 사용하여 제조한 점착제의 T_g 이며 T_g 가 -53.2°C 로 나타났다. 식 (2)를 사용하여 계산한 이론 T_g 는 -53.0°C 로서 DSC로 측정된 -53.2°C 와 매우 근사 값을 나타내었다. Figure 4(b)는 고분자 유화제를 사용하여 제조된 점착제의 T_g 이며 -51.5°C 로 저분자 유화제로 제조한 점착제보다 T_g 가 1.7°C 상승하는 것을 확인하였다. ASR-Na를 유화제로 중합된 점착제는 GPC 결과(Table 1)에서 보면 저분자량 유화제로 제조한 점착제보다 분자량이 높고, 가소제 역할을 할 수 있는 저분자 유화제가 없어서 T_g 가 높게 나타나는 것으로 판단된다.

또한 본 실험에서 사용한 고분자 유화제와 유사한 폴리스티렌과 아크릴산 공중합체의 T_g 는 NaOH와의 중화도가 증가하면 T_g 도 증가하는 것으로 알려져 있다.¹⁸ 따라서 본 실험에서 사용한 ASR을 NaOH로 100% 중화시켰을 때, 중화에 따른 T_g 변화를 DSC로 측정하여 Figure 5에 나타내었다. Figure

**Figure 4.** DSC curves of emulsion polymerized adhesives with: (a) low molecular weight surfactant; (b) polymeric surfactant.**Figure 5.** DSC curves of polymeric surfactant: (a) pure ASR; (b) 100% neutralized ASR(ASR-Na).

5에서 보면, ASR의 $T_g=116.3^\circ\text{C}$ 이지만, 본 실험에서 사용한 NaOH로 100% 중화된 ASR-Na는 123.2°C 로서 중화에 의하여 T_g 가 6.9°C 상승하였다.

점착제 표면 분석. 점착제의 점착 특성의 변화를 알아보기 위하여 저분자 유화제로 제조한 점착제와 고분자 유화제로 제조한 점착제를 바 코터기로 PET 필름 위에 $50\ \mu\text{m}$ 두께로 도포한 다음 140°C 에서 5분간 건조 후, SEM으로 표면을 측정하여 Figure 6과 Figure 7에 각각 나타내었다.

Figure 6(a)와 (b)는 저분자 유화제로 제조한 점착제의 표면을 측정하여 1000배와 5000배로 확대하여 나타낸 그림들이다. Figure 6에서 보면, 점착제 표면의 texture(구조)가 상당히 매끄러운 것을 확인하였다. 이는, PET 필름에 도포된 점착제가 140°C 에서 5분간 열을 받으면 T_g 가 -53.2°C 인 고분자의 입자가 합쳐지고, 점탄성을 가지는 고분자 점착제의 흐름성이 높아(상대적으로 낮은 분자량) 표면이 매끄러운 필름 형태로 되기 때문이다.

Figure 7(a)와 (b)는 고분자 유화제로 제조한 점착제의 표면을 측정하여 1000배와 5000배로 확대하여 나타낸 그림들이다. Figure 7에서 보면, 점착제 표면의 구조가 매끄럽지 못한 것을 관찰하였다. 이는 PET 필름에 도포된 점착제가 140°C 에서 5분간 열을 받아도 T_g 가 123.2°C 인 ASR-Na가 T_g 가 -51.5°C 인 점착제 표면을 둘러싸서 셸(shell)로 존재하기 때문이며, 이에 따라 점착제 고분자가 잘 흐르지 못하여 표면의 구조가 매끄럽지 못한 것이다.¹⁵

박리강도. 저분자 및 고분자 유화제로 제조한 점착제의 항온/항습 숙성 시간에 따른 박리강도의 변화를 측정하여 Figure 8에 나타내었다. Figure 8을 보면, 저분자 유화제로 제조한 점착제의 박리강도는 항온/항습 숙성시간이 0, 24, 48 및 72시간으로 증가함에 따라 670 ± 28 , 1619 ± 70 , 1526 ± 67 , $1673\pm 55\ \text{g/in}$ 로 변화하였다. 즉, 0부터 24시간까지는 박리강도가

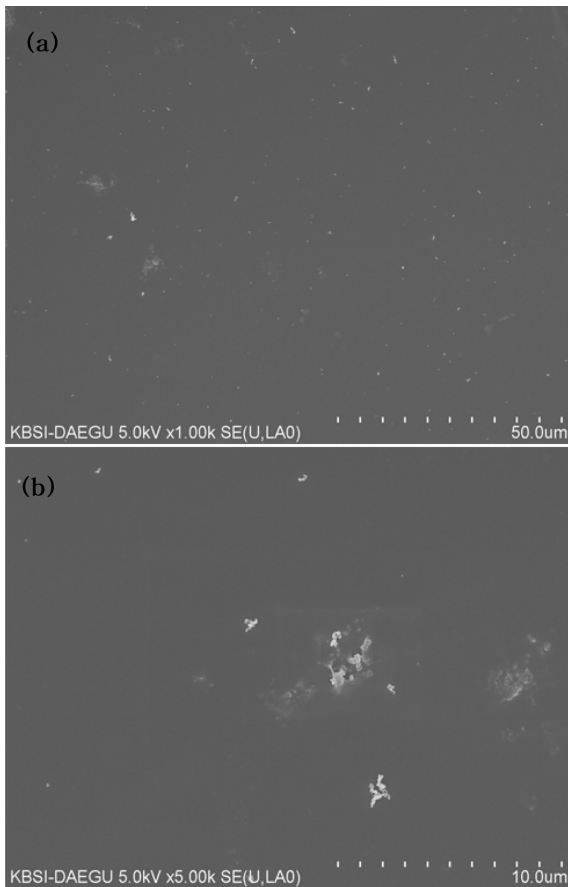


Figure 6. SEM images of emulsion polymerized adhesive with low molecular weight surfactants: (a) 1000 $\times$; (b) 5000 $\times$ (magnification).

670 $\pm$ 28에서 1619 $\pm$ 70로 약 2.4배 증가하지만, 48 및 72시간에서의 박리강도는 24시간의 박리강도와 큰 변화가 없었다. 즉, 0에서 24시간으로 숙성시간이 증가하면 점착제의 흐름이 일어나 PET 필름 위에 잘 퍼져 시험판과 접착하는 면적이 증가하기 때문에 박리강도가 높아지는 것으로 판단된다. 그러나 24, 48 및 72시간의 숙성시간에서는 점착제 고분자들이 열에 의한 흐름현상으로 인하여 접착 면적이 증가하지 않아 박리강도의 변화도 거의 없기 때문이다.

고분자 유화제로 제조한 점착제의 박리강도는 0, 24, 48 및 72시간으로 시간이 증가함에 따라 204 $\pm$ 45, 487 $\pm$ 27, 478 $\pm$ 36 및 502 $\pm$ 70 g/in로 확인되었다. 즉, 0부터 24시간까지는 박리강도가 204 $\pm$ 45에서 487 $\pm$ 27로 약 2.4배 증가하지만 48 및 72시간에서의 박리강도는 24시간의 박리강도와 큰 차이가 없어서 저분자 유화제를 사용하여 제조한 점착제의 경시변화와 같은 경향이 나타났다.

또한 저분자 유화제로 제조한 점착제보다 고분자 유화제로 제조한 점착제의 박리강도 값들이 낮게 나타났다. 이는 고분자 유화제로 제조한 점착제 입자 주위에 T_g 가 높은 ASR-Na

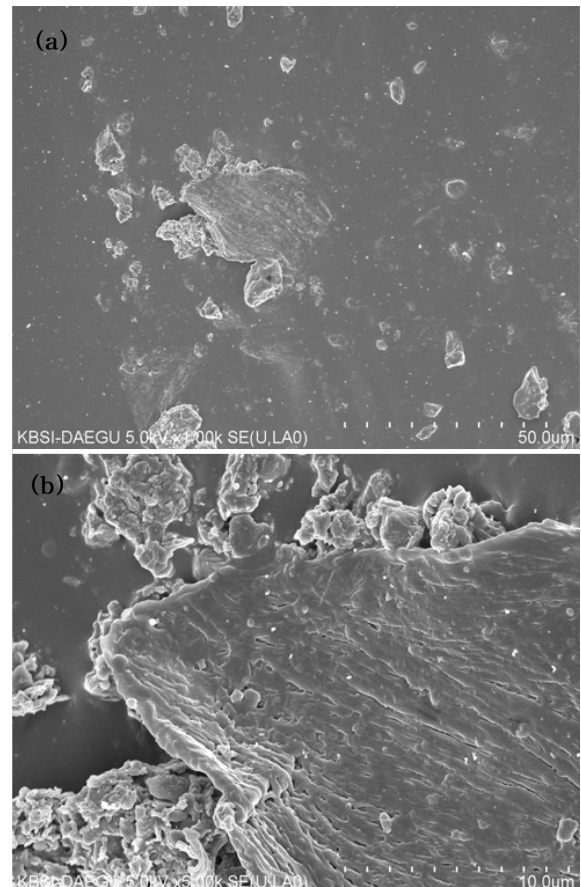


Figure 7. SEM images of emulsion polymerized adhesive with polymeric surfactant: (a) 1000 $\times$; (b) 5000 $\times$ (magnification).

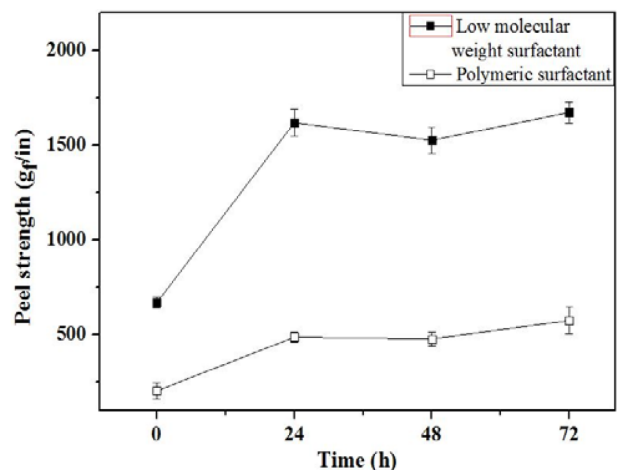


Figure 8. Changes in peel strength of emulsion polymerized acrylic adhesives with aging time.

가 둘러싸서 셀로 존재하기 때문으로 점착제가 향온/향습조건에서도 PET 필름 위에서 잘 흐르지 못하기 때문이다.¹⁵ 즉,

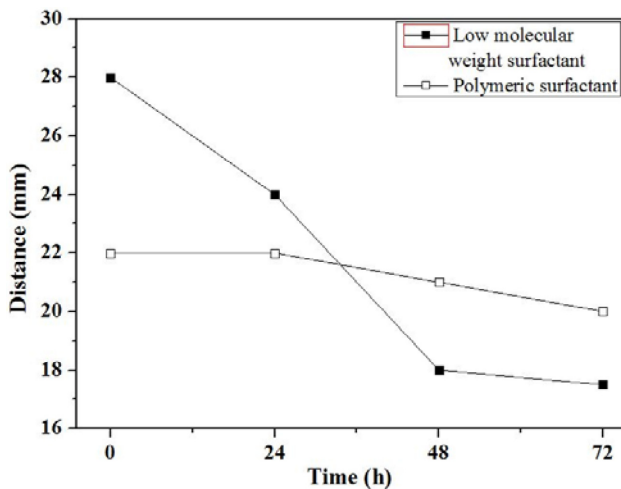


Figure 9. Changes in rolling ball tack of emulsion polymerized acrylic adhesives with aging time.

SEM 결과와 같이 고분자 유화제로 제조한 점착제의 표면이 저분자 유화제로 제조한 점착제보다 매끄럽지 못하여 시험판에 닿는 점착 면적이 작아서 박리강도가 저분자 유화제로 제조된 점착제보다 낮기 때문이다.

초기 점착력. 유화제에 따라 제조한 점착제의 항온/항습 숙성 시간에 따라 볼이 굴러간 거리를 측정하여 Figure 9에 나타내었다. 볼이 굴러간 거리가 짧을수록 점착제의 초기 점착력이 높은 것을 나타내며, 굴러간 거리는 볼과 점착제 사이의 점착력과 볼의 경로에 있는 점착제를 밀어내는데 필요한 에너지 즉 “plowing effect”에 의해 결정한다고 알려져 있다.¹⁹

저분자 유화제로 제조한 점착제의 항온/항습 숙성 시간이 0, 24, 48 및 72시간으로 증가함에 따라 볼이 굴러간 거리는 28, 24, 18 및 17.5 mm로 감소함을 확인하였다. 이는, 저분자 유화제를 사용하여 제조한 점착제는 평균 분자량과 T_g 가 낮다. 따라서 항온/항습 숙성 시간이 증가하면 점착제의 흐름성이 높아져 표면이 매끄러워지기 때문에 볼과 점착하는 면적이 증가하고 점착력이 상승하여 볼이 굴러가는 거리가 급격히 감소하는 것으로 판단된다.

고분자 유화제로 제조한 점착제의 점착력은 숙성 시간이 0, 24, 48 및 72시간으로 증가함에 따라 22, 22, 21 및 20 mm로 거의 변화가 없었으며, 이는 고분자 유화제로 제조된 점착제는 분자량과 T_g 가 높은 ASR-Na가 셀로 둘러싸고 있어¹⁵ 점착제가 용이하게 흐르지 못하기 때문에 숙성 시간에 따른 점착제의 표면 면적 변화가 작아 볼이 굴러간 거리 변화가 거의 없었다. 또한 저분자 유화제로 제조한 점착제가 고분자 유화제로 제조한 점착제보다 0시간과 24시간 숙성 시간에서는 볼이 굴러간 거리가 긴 것으로 나타났다. 이는, 저분자 유화제로 제조한 점착제가 초기에는 표면 구조가 거칠어서 볼과 접촉하는 면적이 적고, 고분자 유화제로 제조한 점착제

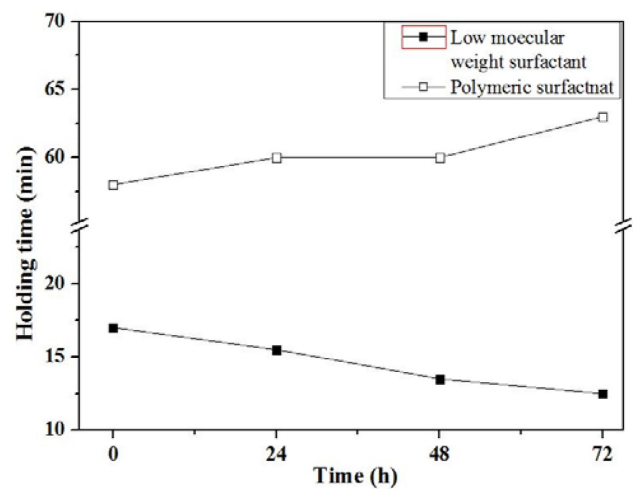


Figure 10. Changes in holding power of emulsion polymerized acrylic adhesives with aging time.

다 분자량도 낮아 plowing effect에 의한 에너지 소모가 낮기 때문이다. 그러나 숙성 시간이 48에서 72시간으로 증가하면, 고분자의 흐름성이 높아져 표면 구조가 매끄럽게 되어 볼과의 점착면적 증가하고 밀어내야 하는 점착제의 양이 증가하기 때문에 볼이 굴러가는 거리가 감소하는 것으로 판단된다. 그러나 고분자 유화제로 제조한 점착제의 볼이 굴러가는 거리는 숙성 시간이 0, 24, 48 및 72시간으로 증가하면 T_g 가 높은 ASR-Na로 둘러싸여 있는 점착제의 흐름이 매우 낮기 때문에 표면 구조 변화가 거의 없어 볼이 굴러가는 거리도 큰 변화 없이 조금 감소하여, 점착력이 조금 증가하는 것을 확인하였다.

유지력. Figure 10에는 유화제에 따라 제조한 점착제의 유지력을 측정하여 나타내었다.

저분자 유화제로 제조한 점착제의 유지력은 숙성 시간이 0, 24, 48 및 72시간으로 변화함에 따라 17, 15.5, 13.5 및 12.5 분으로 나타났다. 이는, 점착제의 분자량이 낮아 고분자 사슬간에 엉킴이 적고, 응력에 의하여 엉킴이 잘 풀려서 유지력이 낮아지는 것으로 확인하였다. 고분자 유화제로 제조한 점착제의 유지력은 숙성 시간이 0, 24, 48 및 72시간으로 변화함에 따라 58, 60, 60 및 62분으로 나타났다. 이는 점착제의 분자량이 높아 고분자 사슬간에 엉킴이 많고 점착제 내부의 응집력이 증가하기 때문에 저분자 유화제로 제조한 점착제보다 유지력이 높게 나타나기 때문이다.

결론

본 연구에서는 2-EHA, *n*-BA, MMA 및 AAc의 4가지 종류의 단량체를 사용하여, 저분자 유화제(SDS: Triton-X-114, 3:2)와 고분자 유화제인 ASR-Na와 사용하여 유화 중합법으

로 제조한 점착제의 점착 특성에 미치는 영향을 연구하였다. 저분자 유화제로 제조한 점착제의 입도(d_{50})는 $0.18\ \mu\text{m}$ 로서 고분자 유화제로 제조한 점착제의 입도(d_{50})인 $3.01\ \mu\text{m}$ 보다 작게 나타났다. 또한 저분자 유화제로 제조한 점착제의 M_w : $162030\ \text{g/mol}$ 로서 고분자 유화제로 제조한 점착제의 M_w : $453960\ \text{g/mol}$ 보다 낮게 나타났다. 이는 고분자 유화제로 제조한 점착제는 ASR-Na가 장벽층을 형성하기 때문에 분자량이 더 높은 것으로 판단된다. 항온/항습 조건에서 72시간 숙성시킨 고분자 유화제로 제조한 점착제는 저분자 유화제로 제조한 점착제보다 박리강도는 0.31배, 초기점착력은 1.27배, 그리고 유지력은 4.96배로 나타났다. 또한 숙성 시간에 따른 경시변화는 매우 적게 나타났다. 이는 고분자 유화제로 제조한 점착제는 분자량이 높고 점착제 주위를 높은 T_g 를 가지는 ASR-Na가 둘러싸서 셀을 만들기 때문이다.

감사의 글: 본 연구는 교육부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구결과임(2013H1B8A2032183).

참 고 문 헌

1. H. J. Lee, S. H. Jang, S. M. Jang, and J. M. Kim, *Korean Chem. Eng. Res.*, **48**, 609 (2010).
2. J. H. Song, S. J. Park, S. K. Park, M. C. Lee, and J. J. Lim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 523 (1999).
3. M. C. Park and M. C. Lee, *Polym. Korea*, **27**, 596 (2003).
4. M. K. Shim and S. D. Seol, *Polym. Korea*, **33**, 45 (2009).
5. K. C. Lee, *Polym. Korea*, **20**, 476 (1996).
6. D. Y. Lee and J. H. Kim, *J. Polym. Sci.*, **36**, 2865 (1998).
7. D. Y. Lee, J. H. Kim, and T. I. Min, *Colloids Surf., A*, **153**, 89 (1999).
8. H. D. Hwu and Y. D. Lee, *J. Polym. Res.*, **9**, 183 (2002).
9. Y. T. Joo, K. H. Jung, and Y. S. Kim, *Polym. Korea*, **35**, 395 (2011).
10. D. S. Jeong and B. U. Nam, *Polym. Korea*, **35**, 17 (2011).
11. H. S. Chung, G. H. Park, T. Y. Kim, H. J. Ahn, and D. H. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **583**, 43 (2013).
12. S. H. Lee, S. K. Lee, and T. S. Hwang, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 148 (2013).
13. T. K. Lim and M. C. Lee, *Korean Chem. Eng. Res.*, **52**, 289 (2014).
14. S. M. Lee and K. R. Ha, *Polym. Korea*, **38**, 257 (2014).
15. K. S. Ko, J. Y. Lee, J. K. Shim, and J. Y. Lee, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **13**, 7467 (2013).
16. H. D. Hwu and Y. D. Lee, *J. Polym. Res.*, **7**, 155 (2000).
17. K. Suchocka-Galas, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 55 (2003).
18. A. M. Issam, B. T. Poh, H. P. S. Abdul Khalil, and W. C. Lee, *J. Polym. Environ.*, **17**, 165 (2009).