

## 수용성 아크릴계 점착제의 제조와 물성 연구 - 기능성 단량체 변화와 대기압 플라즈마 처리영향 -

심민기 · 설수덕<sup>†</sup>

동아대학교 공과대학 화학공학과

(2008년 8월 18일 접수, 2008년 9월 25일 수정, 2008년 10월 8일 채택)

## Manufacture and Properties of Water Soluble Acrylic Type PSA's - Effect of Functional Monomer Change and Atmospheric Plasma Treatment -

Min Ki Sim and Soo Duk Seul<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

(Received August 18, 2008; Revised September 25, 2008; Accepted October 8, 2008)

**초록:** BA와 MMA 그리고 1~5 wt%/monomer의 다양한 관능성 단량체(AA, 2-HEMA, GMA, AAm)를 사용하여 수용성 아크릴계 점착제를 중합하였다. 점착박리강도를 향상시키기 위해 대기압 평판형 플라즈마 전처리 방식을 피착체에 사용하였다. 관능성 단량체 종류에 따라 AA>2-HEMA>GMA>AAm의 순으로 높은 점착박리강도를 나타내었다. 유지력은 관능성 단량체의 함량이 증가함에 따라 열적 성질이 증가하여 전체적으로 AA>AAm>GMA>2-HEMA 순으로 우수한 유지력을 나타내었다. 피착면에 평판형 플라즈마 전처리 방식을 적용한 결과 AA 9.1%, 2-HEMA 9.4%, GMA 9.4%, AAm 1.8%의 후기점착박리강도 증가를 확인할 수 있었다. 결론적으로, 다양한 관능성 단량체와 플라즈마 표면 처리법을 사용하여 점착박리강도, 유지력과 같은 기계적 물성을 조절할 수 있었다.

**Abstract:** Water soluble adhesive was polymerized from butyl acrylate (BA), methyl methacrylate (MMA) and one of various functional monomers such as acrylic acid (AA), 2-hydroxyethyl methacrylate (2-HEMA), glycidyl methacrylic acid (GMA) and acrylamide (AAm). The amount of the functional monomers was 1~5 wt%/monomer. In order to improve the adhesive power, a substrate was treated using atmospheric flat plasma method. The adhesive power was improved by the addition of the functional monomers with an order of AA>2-HEMA>GMA>AAm. The holding power of the adhesives, which is related with the thermal properties of the adhesives, increased with the amount of the functional monomers. The effectiveness in improving the holding power has an order of AA>AAm>GMA>2-HEMA. By treating a substrate with atmospheric flat plasma method, the adhesives containing each of AA, 2-HEMA, GMA and AAm showed the increases of the final adhesion strength by 9.1, 9.4, 9.4, and 1.8%, respectively. In conclusion, the mechanical properties such as adhesive power and holding power could be controlled by introducing.

**Keywords:** PSA, adhesive power, holding power, functional monomer, plasma.

## 서론

용제형 점착제의 경우 수성 점착제에 비해 우수한 내수성, 내열성, 점착력 및 분산매질인 용제의 낮은 휘발 온도도로 인해 수성 점착제에 비해 낮은 건조 설비비용을 필요로 하기 때문에 많은 산업현장에서 사용되고 있으나, 휘발성 유기화합물(VOC)의 방출과 용제 특유의 냄새로 인해 쾌적한 작업 환경을 만들지 못한다는 단점을 가지고 있다. 따라서, 용제형 점착제가 가지는 우수한 물리·화학적 성질을 가지는

무공해형 점착제로서 아크릴 에멀전 중합을 이용한 점착제의 개발에 관심과 연구가 점차 증가하고 있다.<sup>1-5</sup>

수성 아크릴계 점착제는 고무계 점착제를 대체하여 사용범위가 늘어나고 있는 점착제로 수용성 개시제 하의 산화-환원 중합이며,<sup>6</sup> 다른 성분의 점착제 보다 내후, 내열성 및 내유성이 우수하고 중합체 분자 중에 극성기를 임의로 도입할 수 있는 장점이 있다.<sup>7-10</sup> 또한, 가교를 통한 응집력, 점착성 및 점착력을 임의로 조절할 수 있는 큰 장점을 가지고 있다.<sup>11</sup> 점착제의 중합에서 가장 중요한 것은 유리전이 온도( $T_g$ )와 분자량 및 분자량 분포인데, 이를 사용하고자 하는 목적에 적당하게끔 조절하기 위해 보편적으로 단량체 조성비의 조절, 가교

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: Sdseol@daunet.donga.ac.kr

제의 사용 그리고 여러 가지 관능기를 보유한 관능성 단량체를 적용하고 있다. 이 중 관능성 단량체 적용의 경우 카르복실기를 보유한 단량체가 유용하다고 알려져 왔으며, 그 외에 히드록실기, 에폭시기를 가진 단량체 등이 사용되고 있다.<sup>12-14</sup>

접착제 중합에서 유리전이 온도, 분자량 및 분자량 분포에 대한 연구는 많은 부분에서 진행되어 그 체계가 잡혀 있으나, 관능성 단량체에 관한 선행 연구의 경우 접착력에 대한 영향을 다룰 뿐 체계적인 연구가 이루어지지 않았다.

따라서, 본 연구에서는 BAM, MMA를 사용한 접착제 중합에서 카르복실기의 AA, 아미이드기의 AAm, 히드록실기의 2-HEMA, 에폭시기의 GMA를 적용 후 함량 변화에 기계적 물성 변화를 체계적으로 연구하였고, 현재 많은 연구가 이루어지고 있는 대기압 플라즈마를 이용한 표면처리 기법을 피착면에 적용하여 보았다.

## 실 험

**시약 및 재료.** 접착제 중합에서 주단량체로 BA를 변환 단량체로 MMA를 사용하고 관능성 단량체로 AA, 2-HEMA, GMA, AAm를 사용하였다. 개시제로는 potassium persulfate(KPS)를, 유화제는 30%의 고형분을 가진 음이온 유화제인 sodium lauryl sulphate(S133D)와 nonyl phenol계 난이온 유화제인 NP-1050(40 mol)을 병용 사용하였다. 단량체와 개시제 모두 Aldrich 1급 시약을 사용하였고, 유화제는 동남합성에서 제조 후 판매되고 있는 사제품을 정제과정 없이 그대로 사용하였다.

중합 시 사용된 물은 Water Deionizer(DF-500, Crystalab, Inc., U.S.A)를 이용하여 만든 탈이온수(deionizer water)를 사용하였다. 피착체는 40×150 mm의 스테인리스강(stainless steel, SUS420J)을 사용하였다. 본 실험에서 사용한 단량체, 유화제 및 개시제의 물성을 Table 1에 나타내었다.

**실험장치.** 중합에 사용된 플라스크는 전보에서<sup>15</sup> 서술하였던 동일 형태의 용량 1.0 L의 파이렉스 상하 분리형 5구 플라스크를 사용하였다. 원활한 교반을 위해 날개가 4개인 임펠러를 사용하였으며, 교반기는 회전 속도가 0~600 rpm까지 조절되는 것을 사용하였다. 정확한 중합온도 조절을 위해 0~110 °C까지 조절되는 항온조를 사용하였으며, 중합도중 증발에 의한 물의 손실을 방지하기 위해 환류냉각기를 설치하고 이음부분은 테프론 테이프로 밀봉하였다.

플라즈마 표면처리를 위한 평판형 반응기 역시 전보에서<sup>15</sup> 서술했던 동일 형태의 MW플라즈마 발생기로 2.45 GHz의 주파수와 5~30 kV(P-P가변)의 출력전압으로 상온, 상압에서 운전된다. Chamber는 aluminum 및 아크릴 재질로 되어 있으며 약 44 mm×27 mm의 공간으로 전처리 기류가 오래 동안 머물러 전처리에 관여하도록 설계되어 있다. 방전관부와 피착면과의 거리는 약 0.3 cm, 간격으로 상단 방전관부에서 고압을 방전하며 하단 feeding bed에 대상 피착제를 놓고 플라즈마 처리를 하게 되며 냉각 방식은 자연 통풍식이다.

**Pre-emulsion 제조.** 500 mL 비커에 50 °C의 이온교환수와 3 wt%/monomer의 음이온(S133D) 및 난이온(NP-1050) 유화제를 넣고 10분 동안 30 rpm로 교반하면서 유화제를 충분히 용해하였다. 그리고, 동일 교반 속도에서 중합 시 사용될 단량체를 30분 동안 천천히 주입하고 다시 30분 동안 교반하여 pre-emulsion을 제조하였다. 이 때 음이온 유화제인 S133D는 30%의 고형분을 가지고 있기 때문에 100%로 환산된 양을 주입하였다.

**접착제 중합.** 먼저, 1.0 L 5구 플라스크에 이온교환수를 주입 후 플라스크 내의 용존산소를 제거하기 위해 2분 간격으로 3회 질소가스를 사용하여 퍼어지 하였다. 플라스크 내부온도를 80 °C로 승온 후 emulsion 용액 중 10 wt%/monomer와 개시제인 3%로 희석된 KPS 용액 중 30 wt%를 주입 후 30 rpm의 교반속도에서 30분 동안 초기 중합을 진행하였다. 초기 중합 진행 후 나머지 pre-emulsion 용액 및 개시제를 4시간 동안 정량 적하하여 중합을 진행하였다. Emulsion 용액 적하 종료 후 중합 온도(80 °C)에서 1시간 동안 숙성 후 중합을 종결하였고, 50 °C 이하로 냉각하여 필터링 및 후처리를 하였다.

**전환율.** 중합시간에 따른 전환율(%)은 무게 감량법으로 계산하였다. 고형분은 일정한 시간 간격을 두고 채취한 시료를 알루미늄 접시에 담아 105 °C에서 3시간 동안 건조 후 다음 식 (1)과 같이 전환율을 계산하였다.

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{100 W_d}{W_t T_s} \quad (1)$$

$W_d$ : 채취한 시료무게(g)

$W_t$ : 건조 후의 시료무게(g)

$T_s$ : 100% 전환시의 이론적인 고형분값(분율)

**점도 측정.** 중합체의 점도는 Brookfield Viscometer LVDV-III

**Table 1. Physical Properties of Monomers and Surfactants, Initiators Used in Polymerization of Water Soluble Acrylic Adhesive**

| Materials          |                                       | Properties | $M_w$  | b.p<br>(°C) | $T_g$<br>(°C) | Structure                                                           |
|--------------------|---------------------------------------|------------|--------|-------------|---------------|---------------------------------------------------------------------|
| Monomer            | n-Butyl Acrylate (BA)                 |            | 128.17 | 145         | -55           | $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_4\text{H}_9$                             |
|                    | Methyl methacrylate (MMA)             |            | 100.12 | 100         | 105           | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$                   |
| Functional monomer | Acrylic acid (AA)                     |            | 72.06  | 139         | 106           | $\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$                                         |
|                    | 2-Hydroxy ethyl methacrylate (2-HEMA) |            | 130.14 | 67          | 55            | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOC}_2\text{H}_4\text{OH}$ |
|                    | Glycidyl methacrylate (GMA)           |            | 142.15 | 85          | 46            | $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_3$                                 |
|                    | Acrylamide (AAm)                      |            | 71.08  | 125         | 153           | $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$                                       |
| Surfactant         | S133D (30%)                           |            |        | —           |               | —                                                                   |
|                    | NP-1050 (40 mol)                      |            |        |             |               |                                                                     |
| Initiator          | Potassium Persulfate (KPS)            |            | 270.31 | >100        | —             | $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$                                    |

모델을 사용하여 25 °C의 일정한 온도에서 64번 스핀들을 사용하여 15 rpm에서 측정하였다.

**시차주사 열량분석.** 중합체의 유리전이온도( $T_g$ )는 TA Instruments Inc.사의 DSC Q10 모델을 사용하여 -80~30 °C의 범위에서 측정하였다.

**후리에 변환 적외선 분광분석(FT-IR).** 점착제의 구조 분석은 NICOLET사의 FTIR 380모델을 이용하여 투과법으로 분석하였다.

**평균 입자경 측정.** 평균 입자경 및 입자 분포도를 측정하기 위해 측정 시료를 0.5%로 희석 후 COULTER사의 LS230 Model을 사용하였다. 측정 시 run time은 60초로 하였으며 0.04~2000 um 범위에서 측정하였다.

**분자량 측정.** 중합체의 분자량은 동점도(Kinematic Viscosity) 측정을 통한 점도 평균 분자량(viscosity-average molecular weight)을 측정하여 상호 비교하였다. 실험에 사용된 동점도계는 ISO/DIS 3105, ASTM D 2515 규격에 따라 Capillary Viscometer 525-33/IIIc type을 사용하였으며, SCHOTT사의 Viscometer Bath CT-52 모델을 이용하여 측정 온도를 조절하고, 동일 회사의 Automatic viscometer인 AVS370 모델을 연결하여 동점도 측정 조건을 조절하였다.

측정 시료는 물에 20배 희석 후 25 °C의 일정한 온도에서 측정하였다. 점도계로 측정된 점성도는 식 (2)에<sup>16</sup> 의해 결정된다.

$$\eta = \kappa \cdot t \quad (2)$$

$\eta$  = 유체의 점도

$\kappa$  = 점도계의 보정계수 [ $\text{mm}^2/\text{s}^2$ ]

$t$  = 유체가 점도계 모세관 상부에서 하부를 통과하는 시간(s)

식 (2)에 의해 구해진 유체의 점도( $\eta$ )를 이용하여 상대점도를 구하고 비점도와 환산점도를 구한 뒤 식 (3)을<sup>16</sup> 사용해 분자량을 계산하였다.

$$[\bar{M}_v]^a = \frac{[\eta]}{K} \quad (3)$$

$[\bar{M}_v]$  = 중합체의 점도 평균 분자량

$a$  = 고분자 용액중의 녹아있는 모양에 관련된 정수(0.69)

$[\eta]$  = 고유점도(intrinsic viscosity)

$K$  = 고분자 및 용매에 의해 정해지는 상수( $9.60 \times 10^{-3}$ )

이 때  $a$  및  $K$  값은 본 연구에서 주 단량체로 사용된 MMA의 관련 값을 사용하였다.

**점착 시편 제조.** 중합된 점착제를 Baker Applicator YBA-2 모델을 사용하여 이형지(release paper)에 20  $\mu\text{m}$ 로 도포 후, 90 °C의 온도에서 5분 동안 건조하여 필름을 얻었다. 그 후 폴리에스터 필름(PET 필름)에 건조된 점착제 필름을 전사시키고 너비와 길이가 각각 25, 15 mm로 되게 절단하여 5매를 채취하고 50 °C에서 24시간 동안 aging 후 시편을 얻었다. 폴리에스터 필름에 전사된 점착제 필름의 두께는 마이크로미터(micrometer)를 사용하여 측정하였다.

**점착박리강도.** 점착박리강도 측정은 한국공업규격 KS A1107의 4항에 따라 측정하였다. 점착박리강도 측정 전 피착체로 사용된

**Table 2. Test Liquid Data to be Used for Surface Free Energy Measurement( $\text{mJ}/\text{m}^2$ )**

| Liquid name      | Surface tension | Disperse/LW part | Polar/Acid-Base Part |
|------------------|-----------------|------------------|----------------------|
| Water (Strom)    | 72.80           | 21.80            | 51.00                |
| Water (Rabel)    | 72.30           | 18.70            | 53.60                |
| Water (Gebhardt) | 72.80           | 26.00            | 48.80                |

SUS판의 표면을 #800번 연마지를 사용하여 20회 왕복 연마 후 EA(ethyl acetate)를 사용하여 세척하였다. 세척된 피착체 표면에 시험편을 2 kg의 중량을 가진 로울러로 2회 왕복하여 압착 후 박리강도시험기(KUTM-50, K1-PAE E&T Co.)를 사용하여 100 mm/min의 속도로 20분(초기점착박리강도), 24시간(상태점착박리강도), 36시간(후기점착박리강도)의 간격으로 5회 측정하여 평균값을 취하였다.

**유지력.** 시험편을 시험편의 한 끝에 붙이고 2 kg의 중량을 가진 롤러로 2회 왕복하여 압착시킨 다음 30분 후 시험편의 한 끝을 멈춤쇠로 고정시키고 시험편 및 시험편의 수직으로 매달리도록 접어 포갠 부분의 끝에 하중 1 kg의 추를 부착하여 시험편이 시험판에서 떨어질 때까지의 시간을 50 °C의 온도에서 측정하여 5회 평균치로 구하였다.

**플라즈마 전처리.** 플라즈마 발생 장치의 출력 전압을 14000 volt로 설정 후 피착체로 사용된 SUS 시편을 feeding bed 부분에 놓고 일정한 온도에서  $\text{N}_2$  기류의 주입량을 100 mL/min로 하고 전처리 시간을 1~10 s로 하여 대기압에서 전처리하였다.

**접촉각 및 표면자유에너지 측정.** 플라즈마 전처리에 의한 피착체의 표면 접촉각 및 표면자유에너지 변화를 측정하기 위해 독일 KRUSS사의 DSA10-MK2 모델을 이용하였다. 플라즈마 표면 전처리 시 전처리 기류를 질소로 하고 유량을 100 mL/min으로 하여 대기압에서 전처리 후 5분 동안 대기 중에 방치한 다음 측정하였다. 접촉각은 피착체 표면에 증류수 5 mL를 떨어뜨려 1초 당 5회 측정이 되도록 프로그램 설정한 후 10초 간 측정하여 평균값을 취하여 구하였으며, 표면자유에너지는 측정된 접촉각 값을 프로그램에 입력하여 구하였다. Table 2에 접촉각 측정 시 사용한 액의 조성을 나타내었다.

## 결과 및 토론

**점착제의 중합.** 점착제의 물성은 주로 단량체의  $T_g$  값으로 조절할 수 있으며, 예측이 가능하다.<sup>17</sup> 본 연구에서는  $T_g$  값이 낮은 연질 단량체로 BA( $T_g = -55$  °C)를 경질 단량체로 105 °C의  $T_g$  값을 가지는 MMA를 사용하여 기본 물성을 조절하고, 관능성 단량체인 AA, AAm, GMA 및 2-HEMA를 1~5 wt%/monomer로 변화시켜 중합 후 그 영향을 조사하였다. 그리고, 대기압 방식의 플라즈마 방식을 이용해 피착면을 처리 후 점착박리강도를 측정하여 플라즈마 처리 효과를 조사하였다.

**단량체 조성비에 따른 물성.** 점착제가 적절한 점착력과 박리시 피착체에 점착제 흔적이 남지 않기 위해선 -50~-20 °C 범위의  $T_g$ (°C)를 나타내어야 하고 적당한 응집력을 나타내어야 한다.<sup>17</sup> 따라서, 본 연구에서는 주단량체와 변환 단량체로 사용된 BA와 MMA의 비율

**Table 3. Adhesive Power of Water Soluble Adhesive at the Different Monomer Ratio**

| PSA's | Materials<br>(wt%/monomer) |     | Adhesive power<br>(kgf/2.5 cm) |       |          |
|-------|----------------------------|-----|--------------------------------|-------|----------|
|       | BA                         | MMA | Initial                        | State | Final    |
| P-1   | 98                         | 2   |                                |       |          |
| P-2   | 96                         | 4   |                                |       |          |
| P-3   | 94                         | 6   |                                |       |          |
| P-4   | 92                         | 8   | 1.42                           | 1.66  |          |
| P-5   | 90                         | 10  | 1.35                           | 1.63  | Transfer |
| P-6   | 88                         | 12  | 1.41                           | 1.54  |          |
| P-7   | 86                         | 14  | 1.31                           | 1.47  | 1.76     |
| P-8   | 84                         | 16  | 1.22                           | 1.42  | 1.57     |
| P-9   | 82                         | 18  | 1.25                           | 1.46  | 1.51     |
| P-10  | 80                         | 20  | 1.15                           | 1.38  | 1.49     |

을 2 wt%/monomer 간격으로 BA의 경우 98~80 wt%/monomer, MMA는 2~20 wt%/monomer로 변화시켜 중합 후 점착박리강도를 측정하여 최적의 단량체 조성비를 설정하였다.

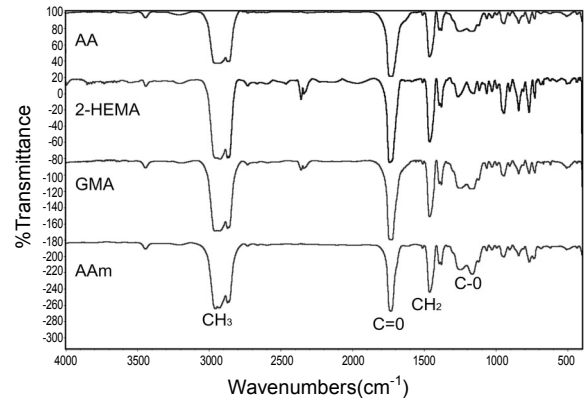
Table 3은 BA와 MMA의 비율에 따른 점착박리강도를 측정하여 나타낸 것이다. 전체적으로 경질단량체인 MMA의 함량이 증가함에 따라 점착박리강도가 감소하는 경향을 나타내었는데, 1.76 kgf/2.5 cm로 가장 우수한 점착박리강도를 나타낸 BA와 MMA의 비율이 86:14인 P-7을 기점으로 P-1~6은 피착면으로 전이현상이 일어나 점착제로서 사용이 불가능할 것으로 판단되며 P-8~10은 전이현상은 일어나지 않으나 P-7에 비해 낮은 1.57(P-8)~1.49(P-10) kgf/2.5 cm의 후기 점착박리강도를 나타내었다. 따라서, 점착제로서 피착면에 점착제 흔적이 남지 않으면서 우수한 점착박리강도를 나타내는 BA와 MMA의 비율은 86:14로 판단되며 향후 관련 중합에서 BA와 MMA의 비율을 86:14로 설정하여 진행하였다.

**관능성 단량체 영향.** 점착제에 있어 기능성 그룹은 가교 사이트 제공, 점착력 강화 및 여러 기능성 그룹과의 반응으로 인해 결합력을 향상시켜 준다. 기능성 그룹의 점착력 향상에 대한 메커니즘은 명확하지 않으나 수소결합을 일으키거나 점착제와 피착제 간의 2차 결합을 일으켜 점착력을 강하게 하는 것으로 알려져 있으며, 일반적으로 카르복실기를 가진 폴리머 등이 점착력을 높이는데 사용된다고 보고되어 있다.<sup>18</sup>

본 연구에서는 BA와 MMA의 비율이 86:14인 P-7 중합체에 다양한 관능성 단량체의 함량을 1~5 wt%/monomer로 변화시켜 중합 후 그 영향을 조사하였다.

**중합확인.** Figure 1은 BA와 MMA의 단량체 비율을 86:14로 하고 관능성 단량체로 사용된 AA, 2-HEMA, GMA 및 AAm 종류에 따른 IR spectra를 나타낸 것이다. 분석 결과 사용된 관능성 단량체의 함량이 1~5 wt%/monomer로 크지 않기 때문에 2960 cm<sup>-1</sup>의 부근의 CH<sub>3</sub> 신축진동과 1450 cm<sup>-1</sup> 부근의 -CH<sub>2</sub>- 변각진동이 존재하고 1750 cm<sup>-1</sup> 부근의 아크릴레이트의 C=O 신축이 나타나는 비슷한 구조를 나타내었다.

**관능성 단량체 함량에 따른 물성 변화.** Table 4는 관능성 단량체 함량에 따른 중합체의 물리적 특성을 분석하여 나타낸 것이다. 열적성질 측정 결과의 경우 식 (4)와 같은 Fox 식을 사용해 구한 이론

**Figure 1.** FT-IR spectra of PSA's at the different functional monomer.

적  $T_g$  값과 다른 것을 볼 수 있는데, 이는 Fox 식에 의한 이론적  $T_g$  값의 경우 중합체의 전환율이 100%일 때의  $T_g$ 를 뜻하기 때문이며, 실제 전환율이 100%에 도달할 수 없기 때문에  $\pm 2$  °C 정도의 차이가 있다.

$$\frac{1}{T_{gp}} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} + \frac{W_3}{T_{g3}} \quad (4)$$

$T_g$  = the glass transition temperature of co-polymer

$T_{g1}, T_{g2}, T_{g3}$  = the glass transition temperature of monomer "1" and "2"

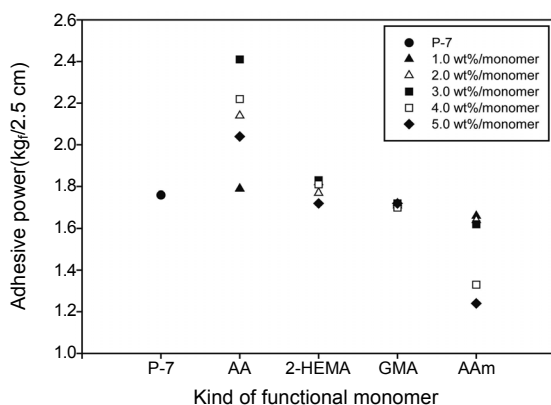
$W_1, W_2, W_3$  = the weight fraction of monomer "1" and "2"

Table 4에서 확인할 수 있듯이 전체적으로  $\pm 2$  °C의 오차범위  $T_g$  변화 값을 나타내어 관능성 단량체의 종류와 함량이 열적 성질에 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단할 수 있지만 5 wt%/monomer의 AA를 사용한 경우 다른 중합체의  $T_g$  변화 값에 비해 큰 변화 값을 나타내었는데, 이는 AA 증가로 인해 2차 결합 사이트가 증가한데 기인한 결과로 판단되며, 일정량 이상의 관능성 단량체가 중합체의 열적 성질에 영향을 준다는 것을 의미한다. 평균입자경의 경우 관능성 단량체의 종류와 함량이 변하더라도 98~221 nm로 비교적 고른 분포를 나타내었는데, 이는 중합 시 입자크기에 영향을 주는 유화제의 함량이 동일한 것에 기인한 결과로 판단된다. 점도변화는 5 wt%/monomer의 AA와 AAm를 사용한 경우를 제외하곤 21~38 cps 범위의 낮은 점도를 나타내어 큰 차이를 보이지 않았는데, 관능성 단량체로 AA를 사용한 경우 강산인 AA 함량이 증가함에 따라 점점 불안정한 emulsion 상태가 되므로 이를 안정화시키기 위해 AA가 최대한 분산된 상태의 작은 미셀이 형성되고 이 미셀이 중합되어 점점 점도가 상승한 것으로 판단되고, AAm는 아미드기가 고분자 체인의 알킬기와 수소결합으로 인해 점도가 상승한 것으로 보인다. 분자량 변화는 AA와 AAm를 사용한 경우 분자량이 증가하는 경향을 보였고, 2-HEMA와 GMA를 사용했을 때는 큰 변화를 확인할 수 없었다.

**점착박리강도.** Figures 2는 관능성 단량체 종류와 함량 변화에 대한 점착박리강도(adhesive power)를 측정하여 나타낸 것이다. 먼저 AA의 경우 수성 아크릴계 점착제에 대한 선행 연구 결과와<sup>17</sup> 같이

**Table 4. Properties of Products at the Different Functional Monomer Concentration**

| PSA's | Functional monomer |        |     |     | Theory     | Measurement | Z Average | Viscosity | $\bar{M}_v$ | Solid content (%) | Conversion (%) |
|-------|--------------------|--------|-----|-----|------------|-------------|-----------|-----------|-------------|-------------------|----------------|
|       | AA                 | 2-HEMA | GMA | AAM | $T_g$ (°C) | $T_g$ (°C)  | (nm)      | (cps)     |             |                   |                |
| P-11  | 1                  |        |     |     | -40.37     | -41.14      | 126       | 25        | 29908       | 40.5              | 96.4           |
| P-12  | 2                  |        |     |     | -39.49     | -41.21      | 117       | 38        | 34339       | 40.4              | 99.4           |
| P-13  | 3                  |        |     |     | -38.62     | -39.66      | 114       | 220       | 34339       | 40.6              | 99.4           |
| P-14  | 4                  |        |     |     | -37.75     | -38.28      | 124       | 260       | 38967       | 40.9              | 97.4           |
| P-15  | 5                  |        |     |     | -36.90     | -32.28      | 98        | 750       | 56014       | 41.1              | 97.6           |
| P-16  |                    | 1      |     |     | -40.59     | -43.24      | 116       | 25        | 29860       | 40.4              | 98.4           |
| P-17  |                    | 2      |     |     | -39.93     | -40.67      | 128       | 38        | 29860       | 40.8              | 99.4           |
| P-18  |                    | 3      |     |     | -39.27     | -40.39      | 122       | 27        | 29860       | 41.3              | 99.2           |
| P-19  |                    | 4      |     |     | -38.62     | -40.64      | 116       | 25        | 32092       | 41.3              | 99.3           |
| P-20  |                    | 5      |     |     | -37.98     | -39.16      | 119       | 21        | 29908       | 41.1              | 97.0           |
| P-21  |                    |        | 1   |     | -40.64     | -41.64      | 166       | 26        | 23631       | 40.1              | 99.6           |
| P-22  |                    |        | 2   |     | -40.02     | -42.06      | 221       | 24        | 21637       | 40.7              | 98.4           |
| P-23  |                    |        | 3   |     | -39.41     | -41.20      | 191       | 26        | 21637       | 40.9              | 96.2           |
| P-24  |                    |        | 4   |     | -38.80     | -40.34      | 141       | 32        | 21637       | 41.6              | 99.8           |
| P-25  |                    |        | 5   |     | -38.21     | -40.69      | 126       | 28        | 23631       | 42.7              | 97.3           |
| P-26  |                    |        |     | 1   | -40.22     | -41.14      | 184       | 37        | 38967       | 40.2              | 95.9           |
| P-27  |                    |        |     | 2   | -39.18     | -38.37      | 116       | 66        | 41323       | 40.8              | 96.9           |
| P-28  |                    |        |     | 3   | -38.15     | -38.39      | 157       | 210       | 46195       | 41.2              | 97.3           |
| P-29  |                    |        |     | 4   | -37.13     | -36.29      | 127       | 460       | 46195       | 40.9              | 98.4           |
| P-30  |                    |        |     | 5   | -36.12     | -36.17      | 126       | 610       | 53814       | 42.1              | 98.1           |

**Figure 2.** Adhesive power of water soluble adhesive at the different functional monomer.

카르복실기를 가진 AA 함량이 늘어남에 따라 점착박리강도의 증가를 예측할 수 있는데, 결과를 살펴보면 AA 함량이 증가함에 따라 점착제 필름과 피착제 사이에 2차 결합인 수소결합 증가로 인해 AA의 함량이 3 wt%/monomer일 때 2.41 kgf/2.5 cm의 후기 점착박리강도로 AA를 사용하지 않은 P-7의 1.76 kgf/2.5 cm의 후기 점착박리강도에 비해 크게 증가한 것을 볼 수 있다. 그리고 4, 5 wt%/monomer의 AA를 사용한 경우 전체적인 점착력이 낮아지는 결과를 나타내었는데, 이는 과도한 AA 함량으로 인해 수소결합과 분자간 결합력이 강화되어 유연성이 감소됨으로 점착력이 감소된 것으로 판단된다.

관능성 단량체로 히드록실기의 2-HEMA와 에폭시기를 가진 단량체로 자기 가교성을 띠고 있어 점착력 및 응집력이 우수하다고 알려져 있는 GMA를 사용한 경우 함량 변화에 관계없이 큰 변화가 없는 1.72~1.83 kgf/2.5 cm의 후기 점착박리강도를 나타내어 점착력에 큰 영향을 주지 않는 것으로 보인다.

그리고 AAm를 사용한 경우 함량이 증가함에 따라 초기, 상태, 후기 점착박리강도가 점점 감소하는 경향을 보여 5 wt%/monomer의 AAm를 사용했을 때 1.24 kgf/2.5 cm의 후기 점착박리강도로 AAm 사용하지 않은 P-7에 비해 점착박리강도가 크게 감소한 것을 확인할 수 있다. 이 같은 현상은 AAm 함량 변화에 따른 점도 변화에서 언급한 것과 같이 아미드기와 고분자 사슬내의 알킬기와 수소결합으로 인해 점착제의 응집력이 증가함에 따라 점착제 필름과 피착면과의 점착력이 감소된 것에 기인한 결과로 판단되며 본 연구에 사용된 관능성 단량체 중 점착박리강도 감소에 가장 큰 영향을 나타내었다.

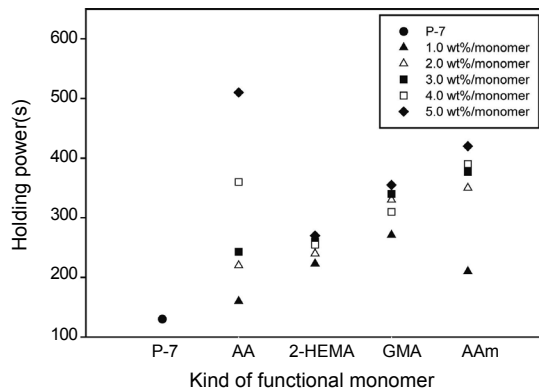
관능성 단량체의 종류와 함량에 따른 점착박리강도 변화를 살펴본 결과 점착박리강도 향상에 가장 큰 영향을 준 것은 3 wt%/monomer의 AA였으며, 5 wt%/monomer의 AAm를 사용했을 때 가장 큰 점착박리강도 감소를 나타내었다. 전체적으로 AA>2-HEMA>GMA>AAm의 순으로 높은 점착박리강도를 나타내었다.

**유지력.** Figure 3은 관능성 단량체의 종류와 함량에 따른 유지력(holding power)을 측정하여 나타낸 것이다. 측정 시 50 °C의 온도에서 측정하였기 때문에 열에 대한 저항력이 낮을수록 유지력이 감소될 것이라고 예측할 수 있다.<sup>18,19</sup> 측정 결과 AA와 AAm는 사용 함량이 증가함에 따라 점착제의 응집력이 증가함에 따라 열에 대한 저항력이 높아져 유지력이 증가하는 경향을 보였고, 2-HEMA와 GMA는 관능성 단량체를 사용하지 않은 P-7에 비해 높은 유지력을 나타내나 사용함량이 증가하더라도 유지력 변화는 크지 않았다. 전체적으로 AA>AAm>GMA>2-HEMA 순으로 우수한 유지력을 나타내었다.

**플라즈마 처리영향.** 유기용매를 사용하지 않으면서 표면 유기물을 효과적으로 제거하는 친환경적인 표면처리 기법으로<sup>19,20</sup> 많은 연구가 이루어지고 있는 대기압 방식의 플라즈마 처리방식의 영향을 알아보고자 본 연구에 사용된 피착제의 표면을 처리 후 각 관능성 단량체 중 가장 우수한 점착박리강도를 나타낸 3 wt%/monomer의 AA

과 2-HEMA를 사용한 중합체와 1 wt%/monomer의 GMA와 AAm를 사용한 중합체의 플라즈마 표면처리 전후의 점착박리강도를 측정하였다. 플라즈마 전처리 시 전보의<sup>15</sup> 연구 결과를 바탕으로 전처리 기류를 유량이 100 mL/min인 N<sub>2</sub>로 하고 전처리 시간을 1~10 s로 변화시켜 접촉각 및 표면자유에너지 측정을 통해 전처리 시간을 설정 후 피착제 표면에 대한 플라즈마 전처리를 행하였다.

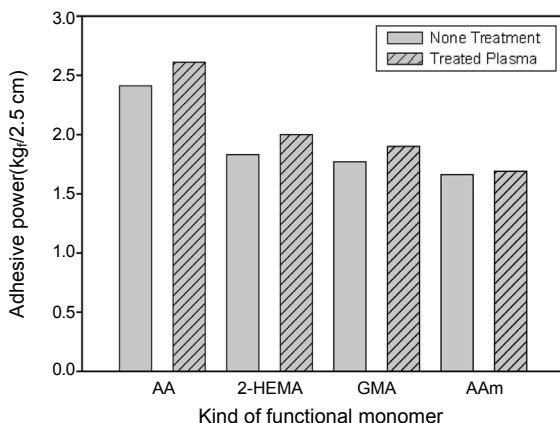
Table 5는 플라즈마 처리 시간을 결정하기 위해 피착제 표면의 플



**Figure 3.** Holding power of water soluble adhesive at the different functional monomer.

**Table 5.** Variation of Wettability(Contact Angle, Surface Free Energy) on Plasma Treated SUS Substrate at the Various Treated Time

| Flow rate of treatment gas |                  | 100 mL/min                         |                                         |                 |              |
|----------------------------|------------------|------------------------------------|-----------------------------------------|-----------------|--------------|
| Treatment time(s)          | Contact angle(°) | Decrease ratio of contact angle(%) | Surface free energy(mJ/m <sup>2</sup> ) |                 |              |
|                            |                  |                                    | $\gamma_s$                              | $\gamma_s^{SP}$ | $\gamma_s^L$ |
| 0                          | 67.4             | 0                                  | 34.91                                   | 23.15           | 11.76        |
| 1                          | 45.7             | 32.20                              | 52.54                                   | 34.84           | 11.70        |
| 3                          | 46.2             | −1.08                              | 52.16                                   | 34.59           | 17.57        |
| 5                          | 25.6             | 44.59                              | 65.88                                   | 43.69           | 22.19        |
| 7                          | 11.2             | 56.25                              | 71.48                                   | 47.40           | 24.08        |
| 10                         | 7.6              | 32.14                              | 72.22                                   | 47.89           | 24.33        |



**Figure 4.** Adhesive power of water soluble adhesive for with different treatment technique.

라즈마 처리 전 후의 젖음성(접촉각, 표면 자유에너지) 변화를 측정하여 나타낸 것이다. 플라즈마 전처리로 인한 표면 접촉각 감소는 표면 젖음성의 향상을 뜻하며<sup>21,22</sup> 액상 형태의 선처리제 혹은 점·접착제 도장시 균일하게 도장될 수 있다는 것을 의미한다.<sup>23,24</sup> 측정결과 플라즈마 처리 전 67.4°의 접촉각과 34.91  $\gamma_s$ 의 표면자유에너지를 나타내었으나 10초 동안 전처리했을 때 접촉각의 경우 7.6°로 감소되고 표면자유에너지는 72.22  $\gamma_s$ 로 높아져 가장 우수한 표면 젖음성을 나타내었다. 그러나, 접촉각 감소율을 고려했을 때 56.25%의 감소율을 나타낸 7초가 효과적인 전처리 시간으로 판단되며 향후 관련 실험에서 전처리 시간을 7초로 설정하였다.

Figure 4는 플라즈마 처리 전후의 점착박리강도를 측정하여 나타낸 것이다. 측정결과, 플라즈마 처리로 인해 피착제 표면의 유기물이 효과적으로 제거되어 점착제 필름과 피착제 간의 점착 면적이 증가함에 따라 AA 9.1%, 2-HEMA 9.4%, GMA 9.4%, AAm 1.8%의 향상된 후기 점착박리강도를 확인할 수 있었다.

## 결론

아크릴계 단량체인 BA와 MMA를 사용한 수용성 아크릴계 점착제 제조에서 AA, 2-HEMA, GMA 및 AAm와 같은 다양한 관능성 단량체와 플라즈마 처리영향을 검토하기 위하여 각 조건별 기계적 물성 변화를 평가하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) BA와 MMA의 비율이 86:14일 때 피착면으로 전이가 되지 않는 점착제 필름을 제조할 수 있었다.
- 2) 관능성 단량체 종류에 따른 기계적 물성 평가에서 AA>2-HEMA>GMA>AAm의 순으로 높은 점착박리강도를 나타내었고, AA>AAm>GMA>2-HEMA 순으로 우수한 유지력을 나타내었다. 전체적으로 카르복실기의 AA가 기계적 물성 향상에 가장 큰 영향을 나타내었다.
- 3) 피착면에 대기압 방식의 플라즈마 표면처리법을 적용한 결과 AA 9.1%, 2-HEMA 9.4%, GMA 9.4%, AAm 1.8%의 후기점착박리강도 증가를 확인할 수 있었다.

## 참고 문헌

1. A. J. Kinloch, "Adhesion and Adhesives", Science and Technology (1986).
2. P. Tordjeman and E. Papon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1201 (2000).
3. W. W. Mooncai, *Adhesives Age*, **31**, 33(1998).
4. F. T. Sanderson, *Adhesives Age*, **26**, 26(1983).
5. E. B. William, *Adhesives Age*, **28**, 28(1985).
6. Istvan Benedek, *Pressure-Sensitive Adhesives and Applications*, 2nd Edition, Marcel Dekker, New York, 2004.
7. A. J. Backhouse, U. S. Patent 4, 403, 003 (1983).
8. T. R. Paxton, *J. Polym. Sci.*, **46**, 1387 (1992).
9. D. H. Kaelble and K. C. Uy, *J. Adhes.*, **2**, 50 (1970).
10. K Y. Bing and Y. I. Park, *Polymer Science and Technology*, **6**, 585 (1995).
11. D. Satas, *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Tech-*

- nology*, 2nd edition, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
12. E.W. Ulich, U.S Patent 2,884,126 (1955).
  13. J. I. Amalvy, *J. Appl. Polym. Sci.*, **59**, 339(1996).
  14. O. Ben-Zion and A. Nussinovitch, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **16**, 599 (2002).
  15. D. H. Sim and S. D. Seul, *Polymer(Korea)*, **32**, 276 (2008).
  16. Robert. L. Cleland and Walter H. Stockmayer, *Polymer Science*, **17**, 473 (1955).
  17. J. Asahara and N. Hori, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1493 (2003).
  18. A. Pizzi and K. L. Mittal, *Adhesive Technology and Application*, Marcel Dekker, New York, 2003.
  19. K. Tanaka, T. Inomata, and M. Kongoma, *Thin Solid Films*, **386**, 217 (2001).
  20. J. M. Grace, and L. J. Gerenser, *J. Disper. Sci. Technol.*, **24**, 305 (2003).
  21. M. R. Werthimer and R. Bartnikas, *Plasma Processing of Polymers*, **14**, 435 (1997).
  22. C. W. Joo, Y. Y. Choi, J. K. Suh, and E. J. Son, *J. Korean Fiber Soc.*, **28**, 473 (1991).
  23. D. H. Sim, S. D. Seul, and S. T. Oh, *J. Adhesion and Interface*, **8**, 1 (2007).
  24. D. H. Sim and S. D. Seul, *J. Adhesion and Interface*, **8**, 23 (2007).