

수계형 아크릴 점착제의 합성 및 점착 특성

곽윤철 · 황재영 · 안성환 · 김명수 · 박홍수 · 함현식[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2005년 3월 17일 접수 ; 2005년 5월 8일 채택)

Synthesis and Adhesion Characteristics of Water-Borne Acrylic Pressure Sensitive Adhesives(PSAs)

Yun-Chul Kwak · Jae-Young Hwang · Sung-Hwan Ahn · Myung-Soo Kim
Hong-Soo Park · Hyun-Sik Hahm[†]

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received March 17, 2005 ; Accepted May 8, 2005)

Abstract : Removable protective adhesives for automobiles were synthesized by an emulsion polymerization of monomers such as n-butyl acrylate (BA), n-butyl methacrylate (BMA), acrylonitrile (AN), acrylic acid (AA) and 2-hydroxyethyl methacrylate (2-HEMA), in which AA and 2-HEMA were functional monomers. Potassium persulfate (KPS) was used as an initiator and sodium lauryl sulfate (SLS) was used as an emulsifier, and polyvinyl alcohol (PVA) was used as a stabilizer. Emulsion polymerization was carried out in a semi-batch type reactor. Tensile strength, extension, peel strength, viscosity and solid content of the synthesized adhesives were tested. The optimum physical properties of the removable protective adhesives for automobiles were obtained with the composition of 0.43 mole BA, 0.57 mole AN, 0.21 mole BMA, 0.03 mole AA, and 0.03 mole 2-HEMA.

Keywords : removable protective adhesives, water-borne acrylic pressure sensitive adhesives, adhesives for automobiles.

1. 서론

자동차는 중요한 수출 상품 중 하나이다. 자동차 완제품을 외국의 딜러들에게 운반하기까지는 상당히 오랜 시간 동안 여러 가지 환경에 노출된다. 예를 들면 다양한 온도 변화, 눈이나 비에 노출, 염분, 산성비, 스크래치, 자외선, 조류분비물 등의 여러 환경과 조건으로부터 차량을

보호해야 할 필요가 있다[1-3]. 현재 자동차 피막 보호용 코팅제로는 백색 플라스틱 필름이 주로 이용되고 있다. 이 백색 플라스틱 필름을 차 위에 덮는 작업은 노동 집약적이어서 차 한대당 최소 3~4명이 필요하고, 대당 17~18 \$ 정도의 비용이 들 뿐만 아니라, 적용 후 그 필름은 공기의 흐름을 막기 때문에 필름 밑의 기체 방출이 차단되어 용매 증기가 발생하고, 또한 일정 기간이 지나면 차체의 색깔에 약간의 변화를 줄 수도 있다. 따라서 저렴하고 도포 시 인력 수요

[†] 주저자 (e-mail : hahm@mju.ac.kr)

를 줄이며 환경 친화적인 자동차 보호용 코팅제의 개발이 필요하다. 기존의 용제형 점착제는 휘발성 유기화합물(VOC)의 방출이라는 환경문제를 발생시키기 때문에 무공해형 점착제로서 아크릴 에멀전 중합을 이용한 무용제 수용성 점착제의 개발에 관심과 연구가 점차 증가하고 있다. 그러나, 무용제형 점착제는 용제형 점착제에 비해 내수성, 내열성 등의 물성이 떨어지기 때문에 용제형 점착제 수준의 물성을 얻기 위해서는 많은 연구가 필요하다[4-7]. 수계형 아크릴 점착제는 내약품성과 내후성이 우수하며 VOC의 배출이 없기 때문에 환경 친화적이며, 사용 후 손이나 수압으로도 쉽게 필름을 제거할 수 있기 때문에 작업성도 용이하므로 현재 쓰이는 도막 보호제의 대체용으로 충분한 경쟁력을 가지고 있다[8-10]. 점착제의 점착 물성에 관한 연구로서 Min 등[11]은 n-butyl acrylate(BA)를 기본 단량체로 사용하였고, acrylic acid(AA)를 공 단량체로 하여 2성분 아크릴 공중합체를 다른 분자량으로 직접 합성하고 YS-polystar T-145, Superester A-115, Clearon K-4090의 세 가지를 점착부여제로 사용하여 분자량 및 분자량 분포가 점착제의 점착 물성 중, 특히 박리 강도와 인장 강도에 미치는 영향에 대하여 연구하였다. Park 등[12]은 2-ethylhexyl acrylate(2-EHA), BA, 그리고 methacrylic acid(MA) 단량체를 이용하여 점착성에 영향을 줄 수 있는 메타크릴산의 양을 변화시켜 수계 아크릴 점착제를 제조하였으며, 실험 결과 초기 점착력과 접착력은 분자량과 메타크릴산의 농도가 감소할수록 증가하는 경향을 나타내었으며 유지력은 분자량과 메타크릴산의 농도가 클수록 증가하였다고 주장하였다. Kim 등[13]은 BA, 2-EHA와 MA의 단량체를 사용하여 에멀전 중합으로 제조한 수계 아크릴 점착제의 라텍스를 크래프트 종이 위에 도포한 후 상이한 조건에서 점착제 필름을 형성시키고, 그에 따른 초기 점착력, 박리 강도, 인장 강도를 조사하였다. Ghosh 등[14]은 2-EHA/GMA(glycidyl methacrylate), BA/GMA의 공중합체를 알루미늄, 주석 및 종이에 적용시켜 박리 강도를 측정하였으며, 그 결과 BA/GMA 공중합체가 더 좋은 물성을 나타냈으며, GMA의 양이 증가할수록 박리 강도가 증가하였다고 보고하였다. Seo 등[15]은 점착성을 부여할 목적으로 BA와 2-EHA를, 점착력과 응집성 및 반응성을 위하

여 methyl methacrylate (MMA)를 사용하였고, 그리고 가교를 이루기 위해 T_g 값이 중간인 2-hydroxyethyl methacrylate를 사용하여 박리형 아크릴계 점착제를 여러 가지 반응조건에서 합성한 후, 분자량 분포 경향성과 점도, 고형분 함량, 점착력 및 내후성을 측정하였다. 본 연구에서는 개선된 자동차 도막 보호용 점착제의 제조를 위하여 단량체 및 조성을 변화시키면서 수계형 아크릴 점착제를 합성하고, 물성을 조사하였다. 또한 관능성 단량체의 도입을 통하여 자동차 보호용 점착제의 물성 향상을 시도하였다.

2. 실험

2.1. 시약

본 실험에 사용한 단량체는 n-butyl acrylate (BA, Junsei Chemical Co.), n-butyl methacrylate (BMA, Junsei Chemical Co.), acrylonitrile(AN, Kanto Chemical Co.)을 사용하였고, 관능성 단량체로는 2-hydroxyethyl methacrylate(2-HEMA, Junsei Chemical Co.)와 acrylic acid(AA, Junsei Chemical Co.)를 사용하였다. 계면활성제로는 음이온 계면활성제인 sodium lauryl sulfate(SLS, Daejung Co.), 개시제로는 potassium persulfate (KPS, Daejung Co.), 안정제로는 polyvinyl alcohol #500(PVA, Kanto Chemical Co.)을 사용하였으며, pH 조절을 위하여 암모니아수를 사용하였다. 에멀전중합의 분산매인 물은 Water Purifier(Human Science Co.)로 정제하여 사용하였다.

2.2. BA/AN 조성 변화에 따른 아크릴 PSA의 합성

에멀전 중합은 반회분식 반응기를 이용하여 수행하였고, 중합 온도는 70°C, 교반 속도는 200 rpm이었으며, 중합하는 동안 N_2 가스를 투입하였다. 온도 센서를 장착한 1000 mL 4구 플라스크에 정제한 물과 안정제인 PVA를 넣고, 반응시에 발생하는 중합열을 억제시키기 위해 메탄올을 혼합하였다. 개시제인 KPS는 물과 별도로 혼합한 후 낙하 갈때기를 통하여 가하였다.

500 mL 삼각플라스크에 물 20 g, 음이온 계면활성제 SLS 2 g, 단량체인 BA, AN 적정량을 차례대로 투입한 후 상온에서 교반시켜 저점도의 우윳빛 액체인 프리에멀전을 제조하였다.

프리에멀전은 에멀전의 안정성 유지를 위하여 투입이 완료되기까지 연속적으로 교반시켰다. 단량체는 자동차 도막 보호용 점착제에 요구되는 물성인 인장 강도, 신율, 박리 강도를 조절하기 위하여, BA와 AN의 조성비를 55/25(g), 58/22(g), 60/20(g)으로 변화시켜 실험하였다. 반응기는 1 L 4구 플라스크를 사용하였으며, 반응기 안에 정제한 물 91 g, PVA 5 g을 넣고 N₂ 가스를 투입하면서 교반시켰다. 다음 순서는, KPS 0.4 g, 물 20 g을 혼합하여 낙하 깔때기를 통하여 투입하였다. 혼합물은 반응기의 온도가 70°C에 도달하였을 때, 프리에멀전은 미터링 펌프, 개시제는 낙하 깔때기를 통하여 반응기에 동시에 투입하였다. 투입시간은 4~5시간 동안 연속으로 투입하였으며, 3시간의 숙성기간을 거쳐 냉각시켰다. 중합이 완료된 후 제조된 점착제의 점성도 향상 및 도막에 적용시켰을 시 도막의 손상을 방지하기 위하여 암모니아수를 사용하여 pH를 7~8로 조절하였다. 이상과 같이 우윳빛 에멀전 상태인 poly(BA/AN) 점착제를 얻을 수 있었다.

2.3. BMA 농도 변화에 따른 아크릴 PSA의 합성

2.2 절에서와 같은 장치 및 반응조작 하에 SLS 0.865 g, BA 55 g, AN 30 g, AA 2.16 g, 2-HEMA 3.9 g 및 물 30 g을 넣은 후 BMA의 양을 0~30 g으로 변화시키면서 프리에멀전을 제조하였다. 반응기에는 물 90 g, 안정제 1.7 g, 메탄올 1 mL를 넣고, N₂ 기류 하에서 교반시켰다. 다음 순서는, KPS 1.2 g, 물 20 g을 혼합하여 낙하 깔때기를 통하여 투입하였다. 기타 반응조건은 2.2 절과 동일하게 하여 합성하였다. 얻어진 합성물은 암모니아수로 pH를 7~8로 조절하여 사용하였고 우윳빛 에멀전 상태인 poly(BA/BMA/AN/ AA/2-HEMA) 점착제를 얻을 수 있었다.

2.4. 아크릴 PSA의 가교화

2.2 절에서와 같은 장치 및 반응조작 하에 SLS 0.865 g, 정제한 물 30 g, BA 55 g, BMA 30 g, AN 30 g, AA와 2-HEMA의 농도를 각각 0.00, 0.01, 0.02, 0.03 mol로 변화시켜 프리에멀전을 제조하였다. 반응기에는 물 90 g, 안정제 1.7 g, 메탄올 1 mL를 넣고 N₂ 기류 하에서 교반시켰다. 다음 순서는, KPS 0.4 g, 물 20 g

을 혼합한 다음 낙하 깔때기를 통하여 투입하였다. 기타 반응조건은 2.2 절과 동일하게 하여 합성하였다. AA와 2-HEMA의 농도가 각각 0.04 mol 이상에서는 반응 도중에 겔화가 일어나 에멀전 상태의 점착제를 얻을 수가 없었다.

2.5. 도막 보호용 필름의 시험방법

2.5.1. 시험편의 준비 및 도포

시험편은 상도까지 도장과정을 마친 자동차 외판을 사용하였고, 도포 필름의 크기는 25×150 mm를 사용하였다. 수계 에멀전 점착제의 도포 방법은 우선 도장면에 찌꺼기나 먼지 등 이물질 제거하기 위해 에탄올로 도장면을 닦아 주었으며, 수평으로 균형을 유지한 상태에서 점착제를 도포하였다.

점착제는 상온에서 건조시켰으며, 건조된 점착제의 두께는 0.12±0.02 mm가 되도록 하였다. 도포된 필름의 제거는 도포부의 끝을 떼어낸 후 도포 필름의 끝을 잡고 일정한 방향으로 박리하였다. 또한 준비된 시험편은 MS 373-21 규격에 따라 시험하였다.

2.5.2. 자동차 보호용 코팅제의 물성 측정

1) 인장 강도 및 신율

인장 강도 및 신율을 측정하기 위하여 필름의 폭은 25 mm, 길이 150 mm로 도포하여 만든 후 인장 강도의 시험편으로 하였다. 이렇게 제조된 필름의 지그 간격을 50 mm로 하여 300 mm/min의 속도로 인장하여 파단 시의 하중(N/25mm) 및 신율(%)을 측정하였다. 측정을 위한 장비로 Universal Test Machine(Loyd, LR-5K)을 사용하였다.

2) 박리 강도

박리 강도를 측정하기 위하여 필름 한 끝을 떼어내어 시험기 지그에 붙이고, 다른 한쪽의 지그에는 시험편을 잡게 하여 300 mm/min의 속도로 180° 방향으로 인장 하중을 가하여 박리 강도를 구하였으며, 이때 필름은 시험편과 50 mm가 접착되도록 하였다. 측정을 위한 장비로 Universal Test Machine(Loyd, LR-5K)을 사용하였다.

3) 고형분 및 점성도 측정

고형분은 점착제의 휘발분·불휘발분 함량

시험방법(KS M 3710-6)에 따라, 합성한 시료 1 g을 105±1.5℃의 항온 건조기에 3시간 유지시킨 후 아래의 식으로 산출하였다. 점성도는 25℃ 항온 수조에 시료를 30분간 유지시킨 후 Brookfield 점도계를 사용하여 spindle #7, 50 rpm의 조건으로 측정하였다.

$$\text{고형분(\%)} = \frac{\text{건조 후 시료중량}}{\text{건조 전 시료 중량}} \times 100$$

4) FT-IR 분광 분석

합성된 아크릴 점착제를 확인하기 위하여 얇은 필름 형태로 건조시켜 FTIR(Bomen, Model MB104)을 이용하여 분광 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PBN (poly(BA/AN))의 합성

단량체 BA와 AN을 공중합시켜 점착제를 합성하였다. Fig. 1에 PBN의 합성 구조식을, Fig. 2에 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. 그 결과 3520 cm⁻¹에 OH기의 신축 진동, 2960 cm⁻¹에 CH₃ 신축 진동, 1460 cm⁻¹에 -CH₂- 신축 진동, 2240 cm⁻¹에 CN 신축 진동, 1730 cm⁻¹에 에스테르기의 C=O 신축 진동 등으로 PBN의 합성을 확인할 수 있었다.

3.2. BA와 AN의 조성에 따른 점착 물성의 영향

아크릴 점착제의 물성은 주로 단량체의 T_g 값으로 조절할 수 있으며, 또한 어느 정도 예측

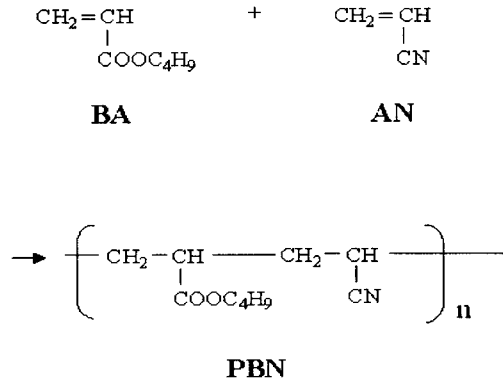


Fig. 1. Synthesis of PBN (poly(BA/AN)).

이 가능하다. 본 실험에서는 T_g 값이 높은 경질의 성질을 가지는 AN(T_g=105℃)과 T_g 값이 낮은 유연한 성질을 가지는 BA(T_g=-55℃)를 사용하여 필름의 점착 물성을 조절하였다. 또한 자동차 보호용 코팅제로 사용하기 위해 요구되는 인장 강도, 신율, 박리 강도를 측정하였는데, 이러한 물성이 필요한 것은 필름을 자동차 도막에 적용시켰을 때 접착성이 너무 강하거나 필름의 인장 강도가 너무 약하면 박리 시에 필름이 도막에 남기 때문에 이러한 물성 간의 균형이 중요하다. 이러한 이유로 건조된 필름의 두께를 각각 0.12, 0.16 mm로 변화시켜 변화된 물성을 살펴보았으며, 자동차용 보호 코팅제의 요구사항을 만족시키는 값을 찾아보았다.

Table 1에 사용한 단량체와 첨가제의 양에 따른 생성물의 점성도 및 고형분 함량을 나타내었다. Table 1에서 AN의 양이 늘어날 수록 고형분 함량이 조금씩 증가하였으며, 점성도에는 큰 차이가 나타나지 않았다.

Table 1. The amounts of materials used and physical properties of products

| Polymers | Materials(g) | | | | | Water (g) | Viscosity (cPs) | Solid Content (%) |
|----------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|--------------|--------------------|-------------------------|
| | BA ^a | AN ^b | KPS ^c | SLS ^d | PVA ^e | | | |
| PBN-1 | 60 | 20 | 0.4 | 2 | 5 | 131 | 1270 | 36.9 |
| PBN-2 | 58 | 22 | 0.4 | 2 | 5 | 131 | 1280 | 37.1 |
| PBN-3 | 55 | 25 | 0.4 | 2 | 5 | 131 | 1275 | 37.5 |

^aBA: n-butyl acrylate, ^bAN: acrylonitrile, ^cKPS: potassium persulfate,

^dSLS: sodium lauryl sulfate, ^ePVA: polyvinyl alcohol

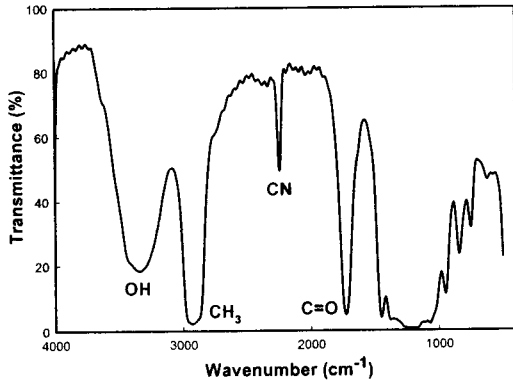


Fig. 2. FT-IR Spectrum of PBN.

Fig. 3은 BA와 AN의 조성 변화에 따른 필름의 인장 강도 변화를 나타낸 것이다. 연질의 단량체인 BA와 경질의 단량체인 AN의 조성을 변화시킨 결과 BA의 함량이 많아질 수록 인장 강도는 감소하였으며, 필름의 두께가 두꺼워지면 인장 강도가 감소하는 폭이 줄어드는 것을 알 수 있었다. 즉, BA가 많아지면 필름이 유연해져 잡아당겼을 때 쉽게 끊어짐을 알 수가 있었다.

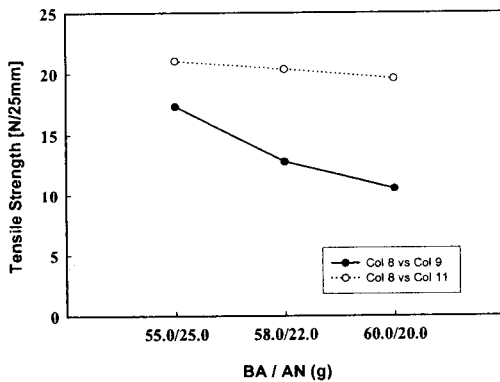


Fig. 3. Effect of BA/AN weight ratio on tensile strength of products with different thicknesses.

Fig. 4는 BA와 AN의 조성 변화에 따른 필름의 신율을 나타낸 것인데, 신율은 필름을 잡아당겼을 때 늘어난 길이의 변화율을 나타낸 것으로서 BA의 함량이 많아질 수록 필름이 유연해져 많이 늘어나는 것을 확인할 수 있었으며, 모든 조성비에서 요구조건을 만족시킬 수 있었다.

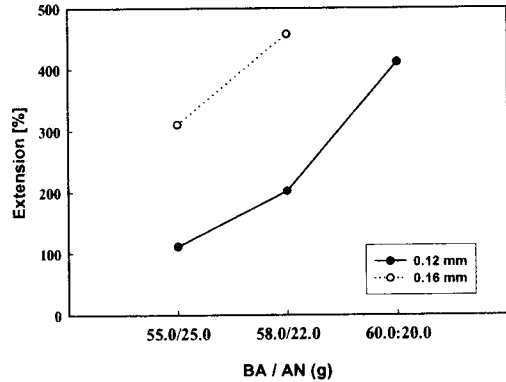


Fig. 4. Effect of BA/AN weight ratio on extension of products with different thicknesses.

Fig. 5는 BA와 AN의 조성 변화에 따른 필름의 박리 강도를 나타낸 것인데, 박리 강도는 필름을 피착체로부터 박리하는데 필요한 힘을 뜻하며, 박리법 중 180° peel법을 채택하였다. 그림에서 보는 바와 같이 BA의 함량이 많아질 수록 필름의 박리 강도가 증가하였다. 이는 T_g 가 낮은 BA의 함량이 많아질 수록 필름의 초기 점착도가 증가하고, 이에 따른 피착면에 대한 접착성이 강해진 것으로 해석된다.

이상의 결과들을 종합해 볼 때 신율은 모든 반응물 조성에서, 박리 강도는 BA 60 g, AN 20 g으로 중합하였을 때 요구조건을 만족시켰고, 인장 강도는 0.16 mm의 두께에서만 요구조건을 만족시켰다.

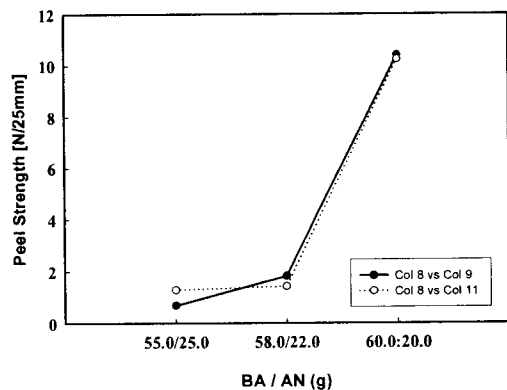


Fig. 5. Effect of BA/AN weight ratio on peel strength of products with different thicknesses.

3.3. PBBA(poly(BA/BMA/AN/AA/2-HEMA))의 합성 및 물성

물성 향상을 위하여 BA와 AN 외에 단량체인 BMA($T_g=19^\circ\text{C}$)를 도입하였고, 관능기를 가지는 관능성 단량체인 카르복시기 함유 AA와 히드록시기 함유 2-HEMA를 첨가하여, 중합 시에스테르 가교 결합을 형성시켜 물성 향상을 도모하였다.

Fig. 6에 PBBA의 합성 구조식을, Fig. 7에 FT-IR 스펙트럼을 각각 나타내었다. 2960 cm^{-1} 에 CH_3 신축 진동, 1460 cm^{-1} 에 $-\text{CH}_2-$ 신축 진동, 2240 cm^{-1} 에 CN 신축 진동, 1730 cm^{-1} 에 에스테르기의 C=O 신축 진동 및 1170 cm^{-1} 에 아크릴레이트의 C-O- 신축 진동 등으로 PBBA의 합성을 확인할 수 있었다.

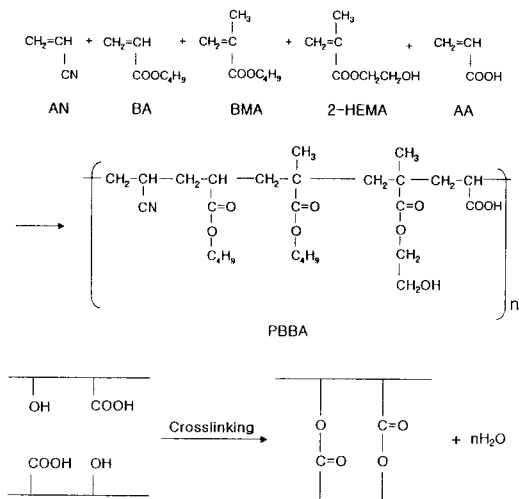


Fig. 6. Synthesis of PBBA.

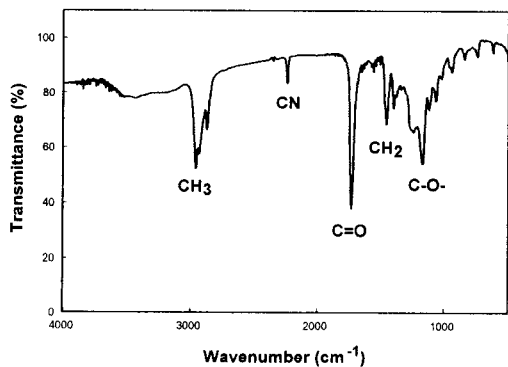


Fig. 7. FT-IR Spectrum of PBBA.

3.4. 고형분 함량에 따른 건조시간의 변화

에멀전형은 에멀전 입자의 비연속체에서 물의 건조에 의해 피막이 형성된다. 에멀전의 높은 고형분화는 도장 시의 건조 에너지를 절감시킬 수 있고, 도장 속도를 향상시킬 수 있기 때문에 생산성이 향상되며 또한 제조 및 운송·저장 비용을 절감시킬 수 있기에 가격 경쟁에서 필요한 기술이다. 본 연구에서는 이러한 이유로 합성된 아크릴 점착제가 상온에서 건조되어 완전한 필름이 되는데 걸리는 시간을 알아보기 위하여, 고형분 함량을 변화시켜 시간에 따른 무게 변화를 측정하여 보았으며, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서, 고형분 함량이 증가할 수록 필름이 형성되는데 걸리는 시간이 줄어들음을 알 수 있었다. 고형분 함량이 42 wt%인 경우 건조시간이 45분 정도로 양호한 작업성을 나타내었다.

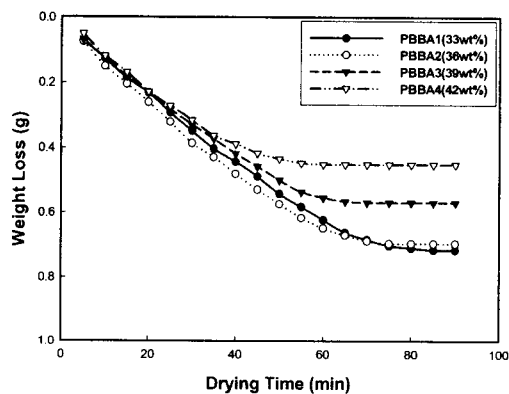


Fig. 8. Weight loss of PSAs as a function of drying time.

3.5. BMA 농도에 따른 점착 물성의 변화

BMA 농도에 따른 점착 물성의 변화를 알아보기 위하여, BA 0.43 mol, AN 0.57 mol, AA 0.03 mol, 2-HEMA 0.03 mol로 고정시킨 후 전체 단량체 대비 BMA 농도를 0~24 wt%로 변화시키면서 인장 강도, 신율, 박리 강도를 조사하여 보았다. 또한 여기에 사용된 단량체 및 첨가제의 양에 따른 점성도 및 고형분의 변화를 Table 2에 표시하였다. Table 2에 나타난 PBBA-1부터 PBBA-6은 BMA 단량체의 농도를 0~0.21 mol로 각각 변화시켜 공중합한 것이며, PCBBA-1부터 PCBBA-4는 관능성 단량체인 AA와 2-HEMA의 농도를 0~0.03 mol로 각각 변화시켜 중합한 것이다. PBBA와 PCBBA

Table 2. Synthetic conditions for the polymerization of acrylic PSAs

| Products | Monomers | | | | | Reactions | | Solvent | Initiator | Stabilizer | Emulsifier | Viscosity η (cPs) | Solid content (wt%) |
|----------|--------------|----------------------------|--------------|-------------------------------|---------------------------|--------------|---------------|-----------------------|------------|------------|------------|---------------------------|------------------------|
| | BA mol(g) | BMA ^a mol(g) | AN mol(g) | 2-HEMA ^b mol(g) | AA ^c mol(g) | Temp (°C) | Time (hrs) | Distilled water(g) | KPS (g) | PVA (g) | SLS (g) | | |
| PBBA-1 | 0.43(55) | - | 0.57(30) | 0.03(3.9) | 0.03(2.16) | 70 | 9 | 150 | 1.2 | 1.7 | 0.865 | 1760 | 32.5 |
| PBBA-2 | 0.43(55) | 0.04(5) | 0.57(30) | 0.03(3.9) | 0.03(2.16) | 70 | 9 | 150 | 1.2 | 1.7 | 0.865 | 3360 | 36.2 |
| PBBA-3 | 0.43(55) | 0.07(10) | 0.57(30) | 0.03(3.9) | 0.03(2.16) | 70 | 9 | 150 | 1.2 | 1.7 | 0.865 | 3040 | 38.8 |
| PBBA-4 | 0.43(55) | 0.11(15) | 0.57(30) | 0.03(3.9) | 0.03(2.16) | 70 | 9 | 150 | 1.2 | 1.7 | 0.865 | 1600 | 42.0 |
| PBBA-5 | 0.43(55) | 0.14(20) | 0.57(30) | 0.03(3.9) | 0.03(2.16) | 70 | 9 | 150 | 1.2 | 1.7 | 0.865 | 2520 | 40.5 |
| PBBA-6 | 0.43(55) | 0.21(30) | 0.57(30) | 0.03(3.9) | 0.03(2.16) | 70 | 9 | 150 | 1.2 | 1.7 | 0.865 | 3280 | 42.8 |
| PCBBA-1 | 0.43(55) | 0.21(30) | 0.57(30) | - | - | 70 | 9 | 150 | 1.2 | 1.7 | 0.865 | 1440 | 38.9 |
| PCBBA-2 | 0.43(55) | 0.21(30) | 0.57(30) | 0.03(3.9) | 0.03(2.16) | 70 | 9 | 150 | 1.2 | 1.7 | 0.865 | 2960 | 39.7 |
| PCBBA-3 | 0.43(55) | 0.21(30) | 0.57(30) | 0.03(3.9) | 0.03(2.16) | 70 | 9 | 150 | 1.2 | 1.7 | 0.865 | 1040 | 41.2 |
| PCBBA-4 | 0.43(55) | 0.21(30) | 0.57(30) | 0.03(3.9) | 0.03(2.16) | 70 | 9 | 150 | 1.2 | 1.7 | 0.865 | 3280 | 42.8 |

^aBMA: *n*-butyl methacrylate, ^b2-HEMA: 2-ethylhexyl methacrylate, ^cAA: acrylic acid

에서 BMA의 양과 점성도 관계에서는 어떤 연관성을 찾을 수 없었으나, BMA의 증가에 따라 고형분은 증가함을 알 수 있었다.

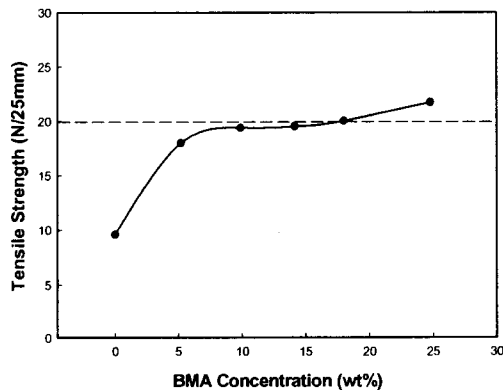


Fig. 9. Effect of BMA concentration on tensile strength (film thickness: 0.12 mm).

Fig. 9는 BMA 농도 변화에 따른 인장 강도의 변화를 나타낸 것이다. 건조된 필름의 두께를 0.12 mm로 하여 측정한 결과 BMA의 농도가 증가할수록 인장 강도가 증가하는 추세를 보였으며, BMA 농도가 5 wt%까지는 급격히 증가하였으나, 그 이상에서는 완만하게 증가하였다. 이는 BMA의 농도가 증가할수록 필름의 응집력이 더 세지기 때문에 필름의 결합이 외부

의 힘에 의해 쉽게 끊어지지 않은 것으로 추정된다. 또한 Fig. 9에서 자동차 보호용 코팅제의 요구사항에 만족되는 인장 강도는 BMA의 농도가 18 wt% 이상에서 얻어짐을 알 수 있었다.

Fig. 10은 BMA 농도 변화에 따른 신율을 나타낸 것인데, BMA 농도가 증가할수록 신율이 감소하는 추세를 보였다. 이는 BMA 농도가 증가할수록 필름이 연한 성질보다는 경한 성질을 갖게 되므로 필름은 쉽게 끊어지는 것으로 해석할 수 있다. 자동차 보호용 코팅제의 요구조건을 충족하는 신율은 100~500%로서 모든 농도에서 기준을 충족시킬 수 있었다.

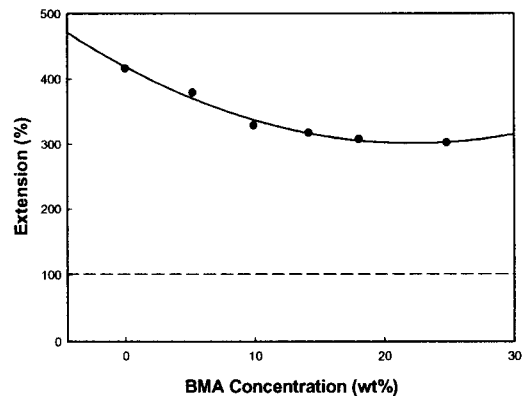


Fig. 10. Effect of BMA concentration on extension (film thickness: 0.12 mm).

Fig. 11은 BMA 농도 변화에 따른 박리 강도를 나타낸 것인데, BMA의 농도가 증가할 수록 박리 강도는 감소하는 추세를 보였다. 이는 BMA의 농도가 증가할 수록 필름의 응집력이 증가해 입자 간에 서로 뭉치려는 성질이 강하게 작용함으로써, 그 결과 점착성의 감소 현상을 가져와 피착체에 대한 점착력은 상대적으로 약해졌기 때문인 것으로 생각된다. 그림에서 자동차 보호용 점착제의 요구조건을 충족시키는 BMA 농도는 0~18 wt%임을 알 수 있었다.

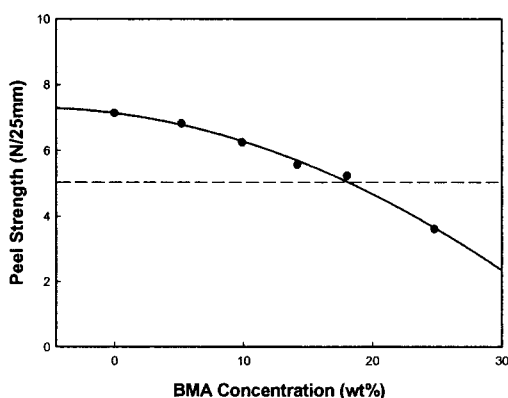


Fig. 11. Effect of BMA concentration on peel strength (film thickness: 0.12 mm).

4. 결론

n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, acrylonitrile, acrylic acid 및 2-hydroxyethyl methacrylate의 단량체를 이용하여 에멀전 중합시켜 자동차 도막 보호용 점착제를 합성하였으며, 이 수계형 아크릴 점착제를 자동차 도막에 도포시켜 점착 물성 및 내성 실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. BA와 AN을 중합시켜서 합성한 PBN에 대하여, AN의 증가에 따라 점성도에서는 큰 변화를 보이지 않았으나 고형분의 양은 증가함을 알 수 있었다. BA의 함량이 증가할 수록 인장 강도는 감소하였으며 신율 및 박리 강도는 증가하였다. 이는 BA가 AN보다 T_g 가 낮기 때문에 생기는 현상으로 판단된다.
2. 물성 향상을 위하여 BA, BMA, AN, AA 및

2-HEMA를 중합시켜서 PBBA의 경우, AN과 BMA 조성이 증가할 수록 인장 강도는 증가하고, 신율과 박리 강도는 감소하였다. BMA의 조성 변화에 따른 인장 강도, 신율, 박리 강도를 조사한 결과 BA 0.43 mol, AN 0.57 mol, BMA 0.21 mol, AA 0.03 mol 및 2-HEMA, 0.03mol일 때 자동차 보호용 코팅제로서 최적 물성을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지정 경기도 후원 명지대학교 천연 신기능성 소재 연구센터(RRC)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. D. Satas, "Handbook of Pressure-sensitive Adhesive Technology", 2nd ed, p. 396, Van Norstrand Reinhold Co., New York, 1989.
2. W. Brockmann and R. Huther, Adhesion Mechanisms of Pressure Sensitive Adhesives, *Int. J. Adhesion and Adhesives*, **16**, 81(1996).
3. W. Demartean and J. M. Loutz, Rheology of Acrylic Dispersions for Pressure Sensitive Adhesives, *Progress in Organic Coatings*, **27**, 33(1996).
4. S. D. Tobing and A. Klein, Molecular Parameters and Their Relation to the Adhesive Performance of Emulsion Acrylic Pressure-sensitive Adhesive, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2558(2001).
5. Z. Czech, Solvent-based Pressure-sensitive Adhesives for PVC Surfaces, *Advances in Polymer Technology*, **20(1)**, 72(2001).
6. N. S. Allen, C. J. Regan, R. McIntyre, B. Johnson, and W. A. E. Dunk, The Photostabilisation of Water-borne Acrylic Coating System, *Polymer Degradation and Stability*, **52**, 67(1996).
7. R. J. Esser, J. E. Devona, and D. E.

- Setzke, Waterbased Crosslinkable Surface Coatings, *Progress in Organic Coatings*, **36**, 45(1999).
8. J. H. Song, S. J. Park, S. K. Park, M. C. Lee, and J. C. Lim, A Study on the Effect of Surfactants in Acrylic Emulsion Polymerization, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10(4)**, 523(1999).
 9. G. L. Tang, M. D. Song, G. J. Hao, T. Y. Guo, and B. H. Zhang, Studies on the Preparation of Stable and High Solid Content Emulsifier-free Latexes and Characterization of the Obtained Copolymers for MMA/BA System with the Addition of AHPS", *J. Appl. Polym. Sci.* **79**, 21(2001).
 10. Y. S. Park and S. G. Choi, The Influence of Thickener Content on the Properties of Acryl Emulsion Resin, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12(2)**, 186(2001).
 11. K. E. Min, H. G. Kim, K. Y. Choi, and K. H. Kwak, Studies on Acrylate Copolymer Soap-free Waterborne Coatings Crosslinked by Metal Ions, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 91(1999).
 12. M. C. Park, I. S. Seo, M. C. Lee, H. S. Shin, and J. C. Lim, Adhesive Property Changes of Water-based Pressure-sensitive Acryl Adhesive with Acrylic Acid Contents and Molecular Weight, *Polymer(Korea)*, **23(5)**, 625(1999).
 13. H. C. Kim, J. C. Lim, M. C. Lee, and S. K. Park, Effect of Film Conditions on Adhesive Properties of Water-based Acrylic Pressure-sensitive Adhesive, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12(7)**, 793(2001).
 14. S. Ghosh and N. Krishnamurti, Use of Glycidyl Methacrylate Monomers for Developing Crosslinkable Pressure Sensitive Adhesives, *European Polymer Journal*, **36**, 2125(2000).
 15. Y. O. Seo and S. D. Seul, Studies on the Synthesis and Characteristic of Removal Type Pressure-sensitive Acrylic Adhesives, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11(3)**, 335(2000).