

## 2-Hydroxyethyl Acrylate가 아크릴계 점착제의 물성에 미치는 영향

정노희 · 박영준 · 이향우\* · 남기대

충북대학교 공과대학 공업화학과  
\*경남도립거창전문대학 피부미용과  
(2000년 11월 11일 접수 ; 2000년 12월 21일 채택)

### Effect of 2-Hydroxyethyl Acrylate for the Properties of Acrylic Pressure Sensitive Adhesives

Noh-Hee Jeong · Young-Jun Park · Hyang-Woo Lee\* · Ki-Dae Nam

Dept. of Ind. and Eng. Chem., Chungbuk Nat. Univ., Cheongju, 361-763 Korea  
\*Dept. of Cosmetology, Keochang Provincial College Keochang Gun Kyeong ham, Korea, 670-804  
(Received November 11, 2000 ; Accepted December 21, 2000)

**Abstract** : Acrylic pressure sensitive adhesives of n-butyl acrylate, 2-ethyl acrylate, methyl acrylate, vinyl acetate, acrylic acid, acrylonitrile and 2-hydroxyethyl acrylate were synthesized and basic physical properties of pressure sensitive adhesives with increasing the contents of 2-hydroxyethyl acrylate were investigated. 2-Hydroxyethyl acrylates effects on glass transition temperature, viscosity, hardening time and peel strength. Glass transition temperature(Tg) decreased with increasing the contents of 2-hydroxyethyl acrylate. Viscosity and hardening time were increased with increasing the contents of 2-hydroxyethyl acrylate. On the other hands, peel strength increased with increasing the contents of 2-hydroxyethyl acrylate up to 6 wt% and the decreased at further higher contents of 2-hydroxyethyl acrylate. In peel test, interfacial failure was occurred in 8 wt% and 10wt%.

### 1. 서론

감압점착제(pressure sensitive adhesive, PSA)란 상온에서 점착성을 갖고, 단시간에 작은 압력으로 피착물에 점착하는 물질로서 통상적으로 '점착제'라고 부른다.[1] 점착제의 시초는 점착테이프나 고약 등과 같은 의료용 점착물질이었으나 현재에는 라벨, 양면테이프, 메모지 등 일상에서 쉽게 볼 수 있는 것들에서부터 건설, 자동차, 항공기에 사용되는 것들에 이르기까지 광범위한 분야에 널리 이용되고 있다.[2] 점착제품은 점착제, 기재, 이형제의 3층 구조로 이루어져 있는데, 점착제로 사용되는 기질 고분자 화합물은 성분에 따라 고무계, 실리콘계, 비닐계 및 아크릴계 등으로 분류되는데, 이중 아크릴계 점착제는 아크릴계 폴리머를 주원료로 하고 있기 때문에 다른 소재 폴리머에 비해 우수한 내후성, 내유성, 투명성을 가지는 외에 공중합에 의해 목적으로 하는 기능성을 부여할 수 있는 장점을 가지고 있다. 또한 아크릴계 폴리머는 점착제용 소재 폴리머중에서 폴리머 자체의 기능성 발휘를 기대할 수

있는 소재이기도하다.[3-6]

적용조건하에서 사용목적에 맞는 점착제의 최적 물성을 찾기 위해서는 크게 네가지의 점착물성을 고려해야 한다.[7] 첫째, 점착력(adhesion)은 점착제와 피착제 계면간의 결합력으로 적용도도가 동일한 경우, 점착면적, 점착압력, 점착시간 및 두 계면간의 계면성질에 의해 크기가 좌우된다.[8,9] 둘째, 유지력(holding power)은 점착제 자체의 내부응집력을 의미하며 일종의 creep특성이다. 일반적으로 고분자는 분자량이 클수록 사슬간의 분자간력에 의해 큰 강도를 가지는데, 점착제의 경우 역시 분자량이 클수록 큰 유지력을 보이며 유리전이온도(glass transition temperature, Tg)가 높을수록 높은 유지력을 나타낸다.[10,11] 셋째, tack은 초기점착성을 의미하며[12,13] 이러한 초기점착력은 적용조건이 동일한 경우, 점착제의 젖음성(wettability)에 영향을 받는다. 점착제는 젖음(wetting)이 유리할수록 상대적으로 넓은 초기점착면적을 가지게되어 높은 점착성을 띤다. 피착제와의 친화력이 큰 관능기를 가질수록 Tg가 낮을수록, 분자량이 낮을수록 높은 젖음성

을 보여준다. 넷째, 투묘력(keying strength)은 지지체와 점착제간의 결합력이다.[14] 일반적으로 투묘력을 제외한 점착력, 유지력 및 tack을 점착 3물성이라 하며, 이 세가지 물성으로 점착제의 성능을 판단한다. 따라서 점착제 연구의 대부분은 점착 3물성의 변화를 조사하거나, 점착 3물성의 균형을 통해 적용 조건에 맞는 점착제의 물성을 찾는 것이다.

본 연구에서는 2-에틸헥실아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 비닐아세테이트, 아크릴산, 아크릴로니트릴, 2-하이드록시에틸아크릴레이트를 주성분으로하는 아크릴계 점착제를 합성하고 이중 2-HEA 함량 변화에 따른 유리전이온도, 점도, 경화시간, 점착 3물성중 점착력의 변화에 대하여 알아보았다.

## 2. 실험

### 2.1. 실험재료 및 장치

합성을 위한 모노머로 n-부틸아크릴레이트(n-BA)와 아크릴산(AA), 비닐아세테이트(VAc), 아크릴로니트릴(AN), 2-에틸헥실아크릴레이트(2-EHA), 2-히드록시에틸아크릴레이트(2-HEA), 메틸아크릴레이트(MA)는 1급 시약을, 그 밖의 용매는 에틸아세테이트와 톨루엔, 메틸알코올, 이소프로필알코올을 사용하였고, 중합개시제로는 Hayashi Pure chemical사의 벤조일퍼옥사이드(BPO)를 사용하였다. 합성한 점착제의 Tg를 측정하기 위해 TA Instruments사의 DSC 2910 Modulated DSC (differential scanning calorimeter)를 사용하였다. 점도는 RVF type의 Brookfield viscometer를, 점착력은 JIS Z 0237에 규정된 박리력 시험방법으로 측정하였고 경인정공에서 제작한 박리력 시험장치를 이용하여 부착 20분 후, 부착 24시간 후에 온도  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ , 상대습도  $65 \pm 5\%$ 의 정상상태에서 박리각도  $180^\circ$ , 박리속도 300mm/min로 측정하였다.

### 2.2. 아크릴계 점착제의 합성

2-HEA의 함량이 각기 다른 점착제를 합성하기 위해 4구플라스크에 온도계, 염화칼슘관을 부착시킨 환류냉각기, 교반기, 분액깔대기를 설치하였으며 반응장치는 Fig. 1에 나타내었다. n-BA, 2-EHA, MA, VAc, AA, AN은 중량비 30 : 30 : 15 : 15 : 6 : 2로 혼합하였고, 용매로는 에틸아세테이트, 메탄올, 이소프로필알코올의 혼합용매를 사용하였다. 준비한 혼합용매를 투입 후 가열하며 교반시켰고, 온도가  $60^\circ\text{C}$ 에 도달한 후 BPO를 완전히 용해시킨

2-HEA의 함량이 다른 단량체 용액을 두 시간동안 적하하며 반응물 온도를  $72 \sim 73^\circ\text{C}$ 까지 승온시켰다. 적하 종료후 5 시간 정치하고서 1 시간 다시 교반한 후 톨루엔으로 희석시켜 두었다.

### 2.3. 물성측정

#### 1) DSC 분석

중합 후 3일 동안 실온에서 방치한 뒤 감압하에서 일주일간 건조시켜 용매를 제거시킨 시료를 준비하였다. 합성한 점착제의 유리전이온도는 TA Instruments사의 DSC 2910 Modulated DSC (differential scanning calorimetry)를 이용하였다.

#### 2) 점도

2-HEA의 함량이 다른 점착제를 합성한 후 상온에서 3일간 보관한 후 점도를 측정하였다. 측정방법은 다음과 같다. 깨끗이 세척한 용기에 점착제를 250ml 넣고 RVF type의 Brookfield 점도계로 4번 스피들을 사용하여  $24^\circ\text{C}$ 와  $40^\circ\text{C}$ 에서 각각 점도를 측정하였다.

#### 3) 지촉경화 측정

합성한 점착제를 slide glass 위에 0.03g, 0.06g씩 을

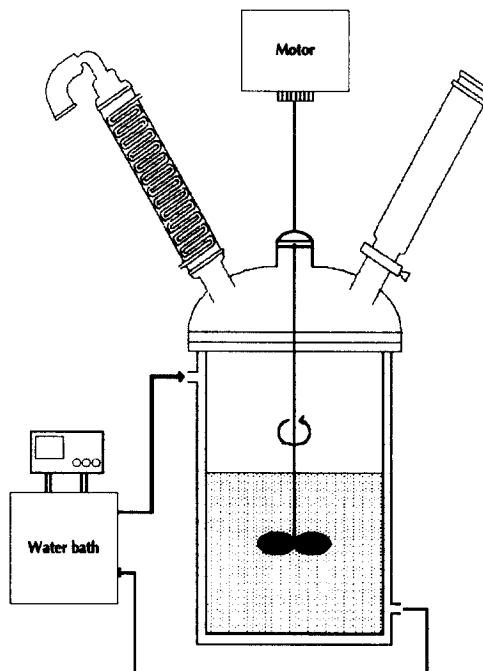


Fig. 1. Apparatus for acrylic PSA synthesis as a function of 2-HEA monomer content.

려놓은 시료를 각각 5개 이상 준비하고 23°C 상온에서 각각의 점착제가 경화하는데 걸린 시간을 측정하였다.

#### 4) 점착력 시험

점착력 시험용 시료의 제조 순서는 다음과 같다. 이형지에 점착제를 상단부에 부은 다음 어플리케이터를 이용해 230 $\mu$ m로 도포하였다. 도포된 이형지를 110°C의 항온조에서 120초 동안 건조시킨 후 가구용 인테리어 sheet를 올리고 압착 롤러를 통과시켜 40 $\mu$ m의 점착제층을 가진 시료를 제작하였으며, 제조가 완료된 시료를 상온에서 24시간 동안 숙성시킨 후 점착력 측정용 시료로 사용하였다.

시험판은 KSD 3698(냉간압연스테인레스 강판)에 규정하는 STS 304 또는 STS 302 강판으로 두께 1.5~2.0mm로 절단하여 그 표면을 KSL 6004에 규정하는 280번의 내수 연마지를 사용해서 시험판의 길이 방향을 연마지로 가볍게 닦아 표시하고, 이 표시가 완전히 지워질 때까지 전 길이 방향으로 균일하게 연마한다. 시험판은 표면을 에틸아세테이트를 칠하고 거즈, 무명조각으로 닦은 후 완전히 건조시킨다. 준비된 시료를 스테인레스판에 약 8~9cm로 부착후 2kg의 추가달린 압착기로 300mm/min의 속도로 2회 왕복 압착한다. 압착후 20분 후와 24시간 후에 점착력을 300mm/min 정속도인 인장기를 이용하여 180°로 잡아당겨 점착력을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 점착제의 중합조건 변화

본 연구의 중합체인 인테리어 sheet용 아크릴계 점착제는 2.3의 방법에 따라 2-HEA의 함량이 각각 2, 4, 6, 8, 10%인 점착제를 합성하였다.

Table 1의 결과에서 본 연구에서 중합한 아크릴계 점착제가 거의 동등한 약 80%의 수율로 합성되어졌고, Table 2의 결과에서 점도와 분자량과의 상관성을 고려할 때, 5종의 점착제의 점도, 경화시간 및 점착력의 변화가 2-HEA의 함량에 의존하는 것으로 나타났다.

#### 3.2. 물성측정 결과

##### 1) 열분석

Tg는 점착제의 점착 3물성에 영향을 미치는 주요인자 중의 하나이므로 적용조건에 맞는 점착제의

Table 1. Monomer Feed Ratios of Acrylic PSA

Code of polymer	Monomer feed rate(weight ratio)						
	n-BA	2-EHA	MA	VAc	AA	AN	2-HEA
PSA 1	30	30	15	15	6	2	2
PSA 2	30	30	15	15	6	2	4
PSA 3	30	30	15	15	6	2	6
PSA 4	30	30	15	15	6	2	8
PSA 5	30	30	15	15	6	2	10

Table 2. Viscosity of Acrylic PSA

Code of polymer	Viscosity at 24°C (cP)	Viscosity at 40°C (cP)
PSA 1	2000	1400
PSA 2	2700	1800
PSA 3	4000	3200
PSA 4	11300	8400
PSA 5	12500	8800

최적 물성을 위해서는 적절한 Tg의 조절이 필수적이며, 이러한 Tg의 조절은 공중합, 가교 및 블렌드에 의해 가능하다. Tg 조절의 방법중 공중합은 아크릴계 점착제 제조에 가장 보편적으로 사용되는 방법이며, 대부분의 아크릴계 점착제는 랜덤공중합체로 제조된다.[15] Fig. 2의 결과에서 살펴보면 2-HEA의 함량이 증가함에 따라 Tg값이 감소하는 것을 볼 수 있다. 이 결과로 미루어볼 때, 모노머의 투입비를 변화시킴으로써 Tg를 임의로 조절할 수 있다는 것을 알 수 있다. 점착제의 상용성은 점착제의 기계적 물성에 크게 영향을 미친다. 따라서

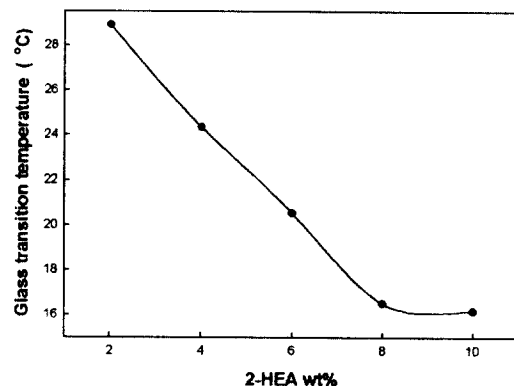


Fig. 2. Experimental Tg values of acrylic PSA as a function of 2-HEA monomer contents.

아크릴계 접착제의 상용성을 확인하는 것이 필요하다. Fig. 3은 본 실험에서 합성한 접착제의 DSC thermogram이다. 이 그림을 살펴볼 때, 전조성에서 한 개의 Tg를 보이고 있으므로 상용성이 있는 계로 판단되었다.

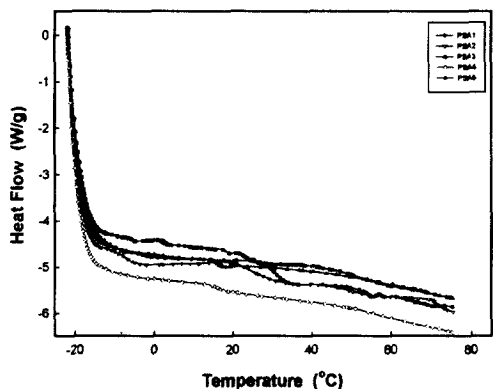


Fig. 3. DSC results as a function of 2-HEA monomer contents.

2) 점도

점도는 접착제를 사용하는 공정에서의 작업성과 접착제 합성시 사용되는 용매의 양을 결정하는데 중요한 요소이다. Fig. 4는 모노머들의 함량을 고정시킨 상태에서 2-HEA의 함량을 증가시켰을 경우의 점도를 도식한 것이다. 이 그림의 결과를 살펴보면 합성한 접착제중 2-HEA의 함량이 증가함에 따라 점도도 같이 증가함을 볼 수 있다. 2-HEA의 함량이 8%일 때 점도가 급상승하는데 이것은 2-HEA중의 하이드록시기가 합성한 접착제의 가교결합을 증가시킴으로써 생긴 영향으로 생각되어진다.

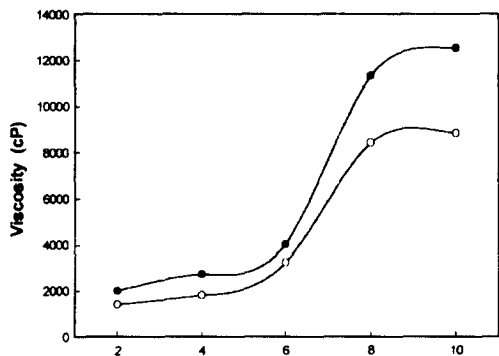


Fig. 4. Viscosity of acrylic PSA as a function of 2-HEA monomer content (● : viscosity at 24°C, ○ : viscosity at 40°C).

3) 지축경화

지축경화는 일반적인 상온조건에서 강제적 조건 없이 접착제가 경화하는 시간을 측정한 것이다. Fig. 5는 모노머들의 함량을 고정시킨 상태에서 2-HEA의 함량을 증가시켰을 경우의 지축경화 시간을 도식한 것이다. 이 그림의 결과를 살펴보면 2-HEA의 함량이 증가함에 따라 지축경화 시간은 감소함을 보이고 있다. 2-HEA의 함량이 8%일 때 경화시간이 급감소 하는데, 이 결과도 점도 측정 결과에서와 마찬가지로 2-HEA중의 하이드록시기가 합성한 접착제의 가교결합을 증가시킴으로써 생긴 영향으로 생각되어진다.

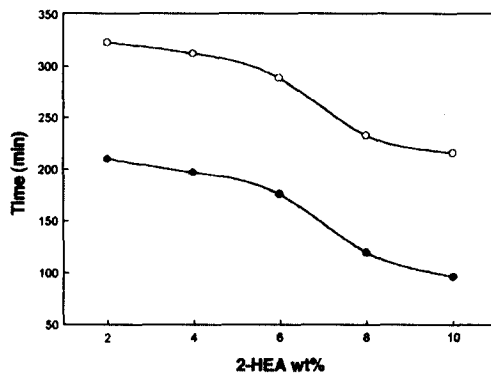


Fig. 5. Hardening time of Acrylic PSA as a function of 2-HEA monomer content (●: PSA 0.03g, ○: PSA 0.06g).

4) 점착력

Fig. 6은 모노머들의 함량을 고정시킨 상태에서 2-HEA의 함량을 증가시켰을 경우의 박리력을 도식한 것이다. 이 그림의 결과를 살펴보면, SUS판 부착 20분 후에 측정결과에서는 박리력이 계속해서 증가하나, 다른 두 경우에는 증가하다 감소하는 경향을 보이고 있다. 이 두 경우에서 최대점 이전의 박리력이 증가하는 원인은 2-HEA의 함량이 증가로 인한 점착력의 증가폭이 유지력의 감소폭보다 크기 때문이며, 최대점 이후 다시 감소하는 원인은 유지력의 감소폭이 점착력의 증가폭보다 크기 때문이다. 또한 2-HEA의 함량이 8% 이상에서는 박리 시험 후 계면파괴(interfacial failure)현상을 관찰할 수 있었다. 이로써 중합한 접착제의 유지력이 점착력보다 크음을 알 수 있다.

4. 결론

n-부틸아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 메

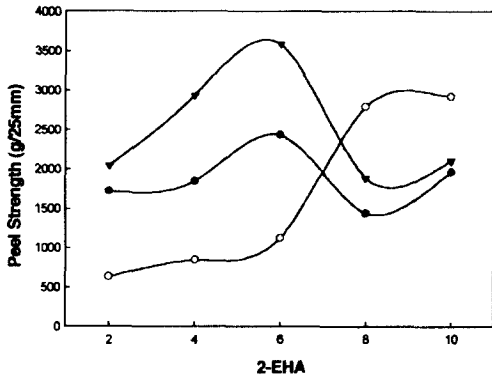


Fig. 6. Peel strength of acrylic PSA as a function of 2-HEA monomer content.

Where, ●: put a PSA tapes on a SUS plates and test after keep for 3 hours at  $-20^{\circ}\text{C}$ , ○: put a PSA tapes on a SUS plates and test after 20 minutes, ▲: put a PSA tapes on a SUS plates and test after 24 hours).

틸아크릴레이트, 비닐아세테이트, 아크릴산, 아크릴로니트릴, 및 2-히드록시에틸아크릴레이트(2-HEA)를 공중합하여 2-HEA의 함량이 각기 다른 아크릴계 점착제 5종을 얻었다. 이들 각각의 합성물에 대한 점도, 지축경화, 점착력등 점착제의 기본적인 물성을 측정하였고, DSC를 이용하여  $T_g$ 를 측정하였다. 이 결과들을 비교 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. DSC를 이용한 열분석 결과에서 2-HEA의 함량이 증가함에 따라  $T_g$ 가 감소하는 경향을 보였다.

2. 점도와 지축경화 측정결과, 2-HEA의 함량이 증가함에 따라 점도와 지축경화 시간이 증가하는 경향을 보였다. 이 두 결과 모두에서 2-HEA의 함량이 6%에서 8%로 증가함에 따라 증가폭이 크게 증가함을 확인할 수 있었다.

3. 박리력 시험 결과, SUS판 부착 뒤 20분 후 측정했을 때는 박리력이 계속 증가하는 경향을 보였으나 SUS판 부착 뒤 24시간 후와 SUS판 부착 뒤  $-20^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간동안 보관한 후 측정하였을 때는 박리력이 증가하다 감소하는 경향을 보였으며, 2-HEA의 함량이 8% 이상에서는 박리시 파괴유형이 계면파괴의 형태로 나타났다.

## 참고문헌

1. H. J. Kim and H. Mizumachi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **56**, 201 (1995).
2. Donatas Satas, "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology", 2nd ed. Chap. 5, Van Nostrand Reinhold, New York (1989).
3. D. J. St. Clair, *Adhesive Age*, **17**, 30 (1980).
4. D. M. Fity Denanta, *Paint Tech.*, **29**, 26 (1965).
5. J. Greenman and R. H. Montgomery, *Adhesive Age*, **12**, 28 (1969).
6. R. E. Duncan and J. E. Bergerhouse, *Adhesive Age*, **17**, 37 (1980).
7. J. S. Bae, E. K. Park, H. S. Park, and M. S. Pyoun, *Polymer(Korea)*, **17**, 203 (1993).
8. D. W. Aubrey and S. J. Ginosatis, *Adhesion*, **12**, 189 (1981).
9. F. Shoraka, "Adhesion and Heat of Peeling of Pressure Sensitive Tapes", Ph. D. Thesis, State Univ. of New York at Buffalo, May (1979).
10. A. Sarka, *J. Indian Chem.*, **56**, 1157 (1979).
11. G. Krus, K. W. Rollman, and R. A. Gray. *J. Adhesion*, **10**, 221 (1979).
12. H. Mizumachi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 2675 (1985).
13. A. Zosel, *Adhesion*, **3**, 14 (1986).
14. J. Dow and M. Gainsly, "Adhesion and Adhesives Fundamentals and Practice", 1st ed., p.127, New York (1954).
15. K. H. Seo, Y. C. Ko, and S. K. Lee, "Pressure Sensitive Adhesive Properties of Acrylic Quarternary Copolymers and Their Blends with Poly(vinyl chloride-co-vinyl acetate)", *Polymer(Korea)*, **22**, 3 (1998).