

## 전자제품 제조용 친환경 접착제의 합성과 물성에 대한 연구

조을룡<sup>†</sup> · 오지환 · 김지현 · 정현정

<sup>†</sup>한국기술교육대학교 에너지신소재화학공학부

### A Study on the Synthesis and Properties of Environmental Friendly Pressure Sensitive Adhesive for Manufacturing Electronic Products

Ur Ryong Cho<sup>†</sup>, Ji Hwan Oh, Ji Hyun Kim and Hyeon Jeong Jung

<sup>†</sup>School of Energy, Materials, Chemical Engineering, Korea University of Technology and Education

#### ABSTRACT

Toluene-free pressure sensitive adhesives were synthesized by using butyl acrylate (BA), 2-hydroxy ethyl acrylate, methyl methacrylate, acrylic acid (AA) as monomers and ethyl acetate as a solvent. The polymerization recipes were designed by changing 1, 3, 5 part per hundreds monomer (phm) of AA content on the basis of 100 BA parts. Two crosslinking agents, ethyl glycol diglycidyl ether (EDGE) and isophorone diisocyanate (IPDI) were added to the synthesized polymers to increase adhesion due to crosslinking. In the measurement of properties, holding power, peel strength, and initial tackiness increased with AA content due to crosslinking between carboxyl group in AA and epoxy group in EDGE and isocyanate group in IPDI. In the comparison of two crosslinking agents, EDGE showed better in the three properties than IPDI by better reaction of epoxy group of EDGE to carboxyl group of AA.

**Key Words** : pressure sensitive adhesive, crosslinking agent, holding power, peel strength, initial tackiness

#### 1. 서 론

현대 인간생활은 다양한 기능을 보유한 전자제품들과 살아가고 있다. 이들 중 특히 휴대폰 및 TV는 현대인의 필수품을 넘어 삶을 함께하는 생활의 일부이다. 따라서 이러한 휴대폰 및 TV는 다른 어떤 제품들보다 더 많은 친환경적인 요인들이 요구된다. 현대의 전자제품 제조는 가장 빠른 시간 내에 가장 높은 생산성을 위하여 다양한 기능성을 포함한 전자부품에 접착 가공을 하여 생산에 투입되고 있다. 이때 가장 많이 사용하는 것이 접착제이고 이는 보통 필름 형태의 테이프로 구현된다. 접착 가공한 부품소재는 혁신적인 생산성 향상에도 불구하고 미 반응된 유독한 단량체와 톨루엔이라는 인체에 매우 유해한 성분의 검출이 필연적이다. 물론 유기용제의 분위기가 아닌 물에서 고분자를 합성하는 에멀전 방식이 30여 년 전 부터 개발되었으

나 그 물성의 한계 때문에 적용분야가 매우 협소하다. 또한 최근 광(UV)을 활용한 방식이 제안되고 있으나 현실적으로 기존의 유성제품대비 5~10배 이상의 제조 원가 상승은 그 응용분야의 국소적인 면과 더불어 다양화의 한계를 드러낸다. 전자제품 특히 휴대폰 및 TV 같은 경우에 사용되는 다양한 접착가공 부품소재에서 발생하는 톨루엔을 원천적으로 제거하는 것이 현실적으로 매우 중요하다. 또한 인체에 유해한 영향을 미치는 미 반응된 단량체의 제거가 매우 중요한 실정이다. 본 연구는 선진국에서 규제하는 톨루엔의 검출을 원천적으로 제거하고 고 기능성의 물성을 함유하면서도 유해한 미 반응 단량체를 획기적으로 감소시키는 접착제의 개발 및 그 응용제품 개발에 그 목적이 있다.

톨루엔을 사용하지 않는 친환경 접착제의 합성을 위한 선행 연구에서 용액중합에 의한 아크릴 접착제를 합성하였고 최적의 단량체 비를 조사하였고 계속되는 연구로 커플링제와 가교제의 효과를 알아보았다[1,2]. 본 연구에서는 선행 연구의 중합 처방에 근거하여 전

<sup>†</sup>E-mail : urcho@koreatech.ac.kr

자 제품에 적용할 최적의 친환경 점착제를 합성하기 위하여 관능기 단량체인 아크릴산을 변량하면서 가교제인 ethylene glycol diglycidyl ether와 isophorone diisocyanate를 사용하였다. 합성된 점착제를 평가한 주요 물성은 점착력, 박리력, 응집력인데 점착력이란 초기점착력을 말하는 것으로 순간적인 부착성을 뜻하며 테이프를 부착시킬 때의 부착용이성에 관계되는 특성을 가리키며[3,4], 박리력은 피착재 계면에서의 점탄성 변형에너지의 크기와 관계되고, 테이프의 폭이 넓을수록 저항력이 커지며 상용적으로는 점착테이프가 떨어지는 기준이 된다. 응집력은 유지력으로서 점착제 내부 응집력으로 분자간의 힘, 가교도, 분자의 구조 및 분자량 등에 영향을 받는다. 이들 3대 물성과 사용된 단량체의 관능기 및 가교제의 관능기의 효과를 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약 및 재료

본 실험에서는 butyl acrylate (BA, Aldrich), acrylic acid (AA, Aldrich), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA, Aldrich), methyl methacrylate (MMA, Aldrich)를 단량체로 사용하였다.

개시제는 2,2'-azobis(isobutyronitrile)(AIBN), 용매는 ethyl acetate(EAc)를 사용하였다. 가교제로는 에폭시 계열인 ethylene glycol diglycidyl ether (EGDE), 이소시아네이트 계열인 isophorone diisocyanate (IPDI)를 사용하였다.

### 2.2. 실험 장치

본 실험에서의 장치는 온도계, 냉각기, dropping funnel이 장착된 500 ml 4구 플라스크를 사용하였다.

항온조를 사용하여 열의 흐름을 균일하게 하였으며, dropping funnel를 실험의 재현성을 높이고 분자량을 조절하기 위해서 사용하였다. 본 실험은 발열반응이므로 중합 진행 시 온도가 상승하며, stirring speed는 중합 시 생기는 점성 때문에 감소하므로 항시 두 요소를 확인해야 하였다.

### 2.3. 중합 과정

본 실험은 재현성을 위해 Table 1과 같이 Initial charge, Feed 1, Feed 2, Feed 3로 나누어 진행하였다. Initial charge의 경우 사슬중합에서 개시 단계에 해당되며 반응기에 아크릴 단량체, 개시제, 용매를 넣으며, 온도는 80°C로 맞춰진 항온조를 사용하였다. 30분 후 Feed 1에서는 성장단계로서 개시제 함량을 늘리며 3 시간동안 중합하였다. Feed 2, Feed 3은 종결단계로서 개시제의 양을 늘려 생성된 라디칼을 제거하거나 용매의 양을 늘려 라디칼 사이의 간격을 벌어지게 하여 종결 반응을 유도하였다.

Table 1에서 주단량체인 BA 100 phm (part per hundred monomer)에 AA를 1, 3, 5 phm 으로 변량하여 점착제를 합성하였다. 중합 과정은 Initial Charge에서 분할된 용매, 단량체, 개시제를 투입 후 30 분 중합한 뒤, Feed 1에서 2 시간동안 분할된 용매, 단량체, 개시제 용액을 dropping 후 1 시간 더 중합하고, Feed 2에서는 용매와 개시제만 1 시간 주입 후 1 시간 더 중합하였다. Feed 3에서는 용매만 추가로 투입하면서 30 분 중합하여 잔류 단량체를 완전히 중합하고자 하였다.

### 2.4. 가교제의 투입

중합된 점착제 용액을 상온(25°C)으로 냉각 후 가교제인 EGDE와 IPDI를 투입하였다. 가교제의 투입량은 Table 1의 처방에서 카르복시기를 가진 AA의 몰 수와

Table 1. Recipe of Polymerization Used in the Study

	Initial Charge	Feed 1	Feed 2	Feed 3	AA-1	AA-2	AA-3
EAc	65	30	30	35	160	160	160
BA	40	60			100	100	100
HEMA	1	2			3	3	3
MMA	1.5	3.5			5	5	5
AIBN	0.04	0.02	0.06		0.12	0.12	0.12
Total					269.12	273.12	273.12
Drop(hr)		2	1				
PZN Time (hr)	0.5	3	2	0.5			

**Table 2.** Mole Numbers of Monomeric Functional Groups

	AA-1	AA-3	AA-5
HEMA (g-mole)	$2.31 \times 10^{-2}$	$2.31 \times 10^{-2}$	$2.31 \times 10^{-2}$
AA (g-mole)	$1.39 \times 10^{-2}$	$4.16 \times 10^{-2}$	$6.94 \times 10^{-2}$
Total (g-mole)	$3.70 \times 10^{-2}$	$6.47 \times 10^{-2}$	$9.25 \times 10^{-2}$
EGDE (g)	3.23	5.65	8.05
IPDI (g)	4.11	7.19	10.28

하이드록시기를 가진 HEMA의 몰 수를 계산하여 단량체의 관능기와 가교제의 관능기가 1:1 몰 비가 되도록 계산하여 투입하였다. Table 2는 계산된 관능기의 몰 수와 각각의 가교제 투입량을 보여 주고 있으며, 사용된 가교제는 둘 다 2관능성이기 때문에 투입량은 단량체 관능기 몰 수의 절반이 투입되었다.

### 2.5. 점착쉬트 제작

MEYER-BAR COATING DEVICE(기배이엔티, KP-300V)를 사용하여 PET 필름을 가교된 고분자로 코팅한(건조 후 두께 25  $\mu\text{m}$ ) 후 120°C에서 5분 건조시킨 다음, PVC 필름을 roller로 부착시킨 뒤, 60°C에서 24 시간 숙성시킨다. MEYER-BAR는 이소프로필 알콜로 세척한다.

### 2.6. FT-IR 측정

고분자의 관능기 분석을 위하여 FT-IR(PerkinElmer, Spectrum100)으로 4000~600 $\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서 측정하였다.

### 2.7. 유지력(Holding power) 측정

점착제를 도포한 시편(25 mm  $\times$  25 mm)을 Holding Power Tester(기배이엔티, KP-M2606)로 70°C에서 1 kg의 무게를 달아 2 시간 방치하여 미끄러지는 길이(mm)를 측정하였다.

### 2.8. Peel Strength 측정

코팅된 필름을 200 mm  $\times$  20 mm 크기로 만든 후, 금속판(SUS 304)에 2 kg 무게의 roller로 필름을 부착한 뒤 30 분간 숙성하여 Peel Tester(기배이엔티, KP-M2T)로 측정하였다.

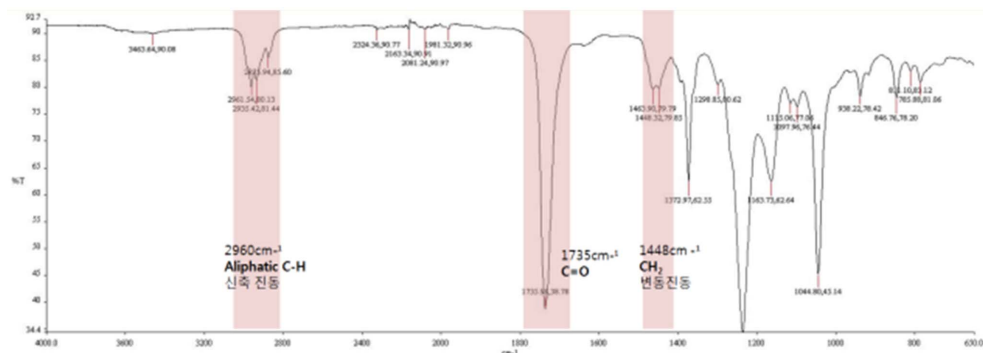
### 2.9. 초기점착력 (initial tackiness) 측정

Ball tack tester(기배이엔티, KP-M2300)를 사용하여 측정하였는데 코팅된 필름의 크기는 150 mm  $\times$  15 mm로 보조 주행로에 PET 필름을 시험편 점착면에 붙였고 붙은 이소프로필알콜로 세척한 다음 붙의 크기를 변경시켜 측정부 내에 완전히 정지(5 초 이상 붙이 움직이지 않을 것)하는 붙 중의 제일 큰 것을 찾아내었다. 그 전, 후 크기 3 개의 붙을 3 회씩 굴러 평균치를 구하였다[5].

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. FT-IR

Fig. 1은 Table 1의 처방에 의해 중합된 점착제 AA-1의 FT-IR spectrum이다. 아크릴 특성 피크인 2960  $\text{cm}^{-1}$  부근의 aliphatic C-H 신축 진동, 1735  $\text{cm}^{-1}$ 에 C=O 및 1448  $\text{cm}^{-1}$  부근의 CH<sub>2</sub> 변동 진동을 나타내고 있어 아크릴 점착제가 합성되었음을 확인할 수 있었다. 또한 단량체 BA, AA, MMA, HEMA가 가지고 있는 탄소-탄소 이중결합(C=C)의 피크는 1640~1680  $\text{cm}^{-1}$ 에서

**Fig. 1.** FT-IR spectrum of polymerized pressure sensitive adhesive (AA-1).

짧고 예리하게 나타나는데 이러한 피크가 보이지 않는 것으로 보아 단량체의 이중결합이 고분자의 단일결합으로 바뀌어 졌음을 알 수 있어, 점착제의 합성이 양호하게 이루어 졌음을 알 수 있었다.

### 3.2. 유지력(Holding Power)

Table 3에서 보는 것처럼 AA 함량이 증가함에 따라 시편의 이동 값이 작아져 유지력이 증가함을 보여 주고 있다. 이는 HEMA 단위에 포함된 하이드록시기와 AA에 포함된 카르복시가 EGDE의 이폭시기 및 IPDI의 이소시아네이트기와 반응하여 가교 밀도가 늘어나서 유지력이 증가함에 기인한다.

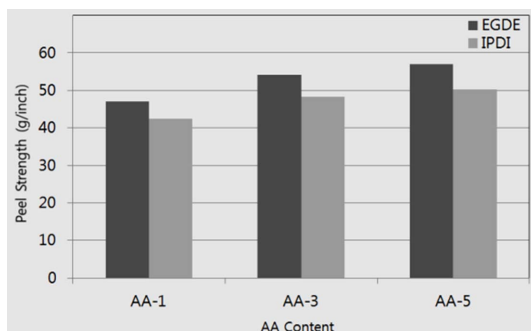
AA함량이 증가함에 따라 IPDI보다 EDGE를 가교제로 사용할 경우 유지력이 더욱 좋은 것은 AA 증가로 인한 카르복시기의 증가가 상대적으로 이소시아네이트기보다 에폭시기와 더 반응이 잘 진행되면서 가교밀도가 증가하여 유지력이 향상되는 것으로 판단된다. 즉, 점착제 내의 가교밀도의 증가는 외부 응력에 의한 변형에 대하여 저항력이 커져서 하중에 의한 접착면의 이동을 억제한다.

### 3.3. 박리강도(Peel Strength)

Fig. 2는 2 가지 가교제를 사용하였을 경우 AA 함량에 따른 점착력의 결과를 보여 주고 있다. 유지력 측정에서와 마찬가지로 AA의 증가는 카르복시기의 증가를

**Table 3.** The Holding Power with AA Content and Crosslinking Agent (Unit: mm)

	EGDE	IPDI
AA-1	25	25
AA-3	5.2	8.8
AA-5	0.05	3.5



**Fig. 2.** The Peel Strength with AA content and crosslinking agent.

가져오고 카르복시는 에폭시기 및 이소시아네이트기와 반응하여 가교밀도를 증가시킨다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 HEMA의 하이드록시기도 가교제의 두 관능기와 반응하지만 투입량이 3 phm으로 고정되어 있어 그 영향은 제한적이나 AA 증가에 따라 카르복시기는 1, 3, 5 phm으로 증가하면서 가교제 관능기와 반응하면서 박리강도의 증가를 가져온다. 두 가교제 중 AA의 카르복시기는 이소시아네이트기보다 에폭시기와 더욱 반응성이 좋아 점착력은 가교제로 에폭시를 가진 EGDE를 사용할 때 더욱 좋은 결과를 보여주고 있다[6,7]. 특히, 이소시아네이트기는 카르복시기보다 하이드록시기와 더 잘 반응하여 우레탄 그룹을 형성한다. 그러나 본 점착제는 하이드록시를 가지는 HEMA는 투입량이 제한되어 있어 상대적으로 카르복시기와 EDGE의 에폭시기가 반응하여 가교밀도가 증가하게 된다.

점착제를 이루는 고분자 사슬들은 가교가 없는 일차원의 선상 구조를 이루면 응집력이 약하여 외부의 응력에 의하여 사슬 풀어짐이나 사슬 간 분리가 일어나 박리강도나 유지력이 강하지 않으나 가교를 이루면 화학적으로 결합되어 있기 때문에 외부 응력에 의한 변형이나 사슬 간 분리가 일어나지 않아 박리강도가 증가한다[8].

### 3.4. 초기점착력

합성된 점착제의 초기점착력을 조사하기 위한 ball tack test의 결과를 Table 4가 나타내고 있다. 유지력 및 점착력과 동일하게 AA함량이 증가할수록 그리고 가교제로 IPDI보다는 EGDE를 사용하였을 때 보다 낮은 숫자의 볼 수를 보여 주고 있다. Table 4에서 숫자가 작을수록 볼 크기가 크고 무게가 많이 나간다. 즉 AA 함량이 증가함에 따라 숫자가 작음은 초기점착력이 커서 30도 경사에서 굴리는 더 크고 무거운 볼을 멈추게 할 수 있다는 것이다. 이러한 효과도 카르복시기의 증가에 따른 가교밀도의 증가에 기인하며 두 가교제에서의 차이도 카르복시기의 에폭시기에 대한 반응성의 선호도로 설명할 수 있다. 즉, 가교밀도의 증가는 점착제의 점착력을 증가시켜 구르는 물체의 흐름을 억

**Table 4.** The result of ball tack test with AA content and crosslinking agent.

	Ball Number	
	EGDE	IPDI
AA-1	10	8
AA-3	7	6
AA-5	5	4

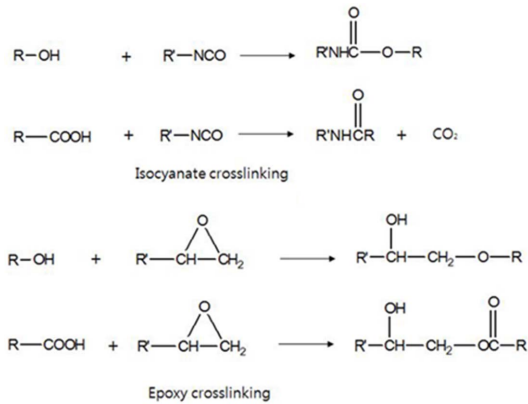


Fig. 3. Reaction of functional groups in polymer units and crosslinking agent.

제하여 Table 4에서 보는 것처럼 더 큰 볼의 흐름을 정지시킨다.

#### 4. 결 론

전자제품에 사용할 톨루엔 프리 점착제의 합성을 위하여 BA, HEMA, MMA 및 AA를 사용하여 친환경 용매인 에틸 아세테이트를 사용하여 중합하였다. 중합 처방은 BA 100 phm에 대하여 AA를 1, 3, 5로 변량하여 설계하였다. 합성된 점착제는 상온에서 가교제 EDGE와 IPDI를 넣고 반응시켰다. 가교제가 첨가된 점착제는 AA의 함량이 증가함에 따라 유지력, 박리강도, 초기점착력이 증가하였다. 이는 AA의 카르복시기 가교제의 관능기인 에폭시기와 이소시아네이트기와 반응하여 가교밀도가 증가함에 기인하는 것으로 해석되었다. 가교제의 비교에서는 EDGE를 사용할 경우 IPDI보다 3가지 물성이 증가하였다. 이러한 현상은

EDGE의 에폭시기가 IPDI의 이소시아네이트기보다 반응성이 더 좋은 것으로 판단되었다.

#### 참고문헌

1. C. H. Lim, Y. J. Jung, and U. R. Cho, "Study on Synthesis of Acrylic Pressure Sensitive Adhesive for Polarizer Film by Solution Polymerization", *Elastomers and Composites*, Vol. 44, pp.175-181 (2009).
2. C. H. Lim, H. Ryu, and U. R. Cho, "The Effects of Coupling Agent and Crosslinking Agent in the Synthesis of Acrylic Pressure Sensitive Adhesive for Polarizer Film", *Polymer(Korea)*, Vol. 33, pp. 319-325 (2009).
3. G. Ordian, "Principles of Polymerization", 3rd Ed. p. 112, Wiley, New York, 1991.
4. L. H. Sperling, "Introduction to Physical Polymer Science", 3rd Ed. p.322, Wiley-interscience, 2001.
5. L. Peter, "Pressure Sensitive Adhesive Market 1997: A Multi-client Sensitive Adhesive Application", BASF Symposium Ludwigschaffen, Germany, Feb. 15-16, 1996.
6. P. S. Kim, "Study on Crosslinking Properties of Acrylic Pressure Sensitive Adhesives", Master Thesis in Pukyong National University, 2013.
7. H. Aota, S. Y. Ko, Y. K. Lim, and S. K. Lee, "Introduce of New Polymerization Methods for Pressure Sensitive Adhesive", *J. of the Soc. of Adhesion and Interface*, Korea, Vol. 3, pp. 45-52 (2002).
8. M. P. Stevens, "Polymer Chemistry", 3rd Ed. p. 67, New York Oxford, 1999.

접수일: 2016년 2월 4일, 심사일: 2016년 2월 22일,  
 게재확정일: 2016년 2월 29일