



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공 학 석 사 학 위 논 문

아크릴계 점착제의 제조와 가교물성에 관한 연구



2013년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

고 분 자 공 학 과

김 판 수

공 학 석 사 학 위 논 문

아크릴계 점착제의 제조와 가교물성에 관한 연구

지도교수 이 원 기

이 논문을 공학 석사 학위논문으로 제출함.

2013년 2월

부 경 대 학 교 대 학 원

고분자공학과

김 판 수

김판수의 공학석사 학위논문을 인준함.

2013년 2월 22일



주 심 공학박사 박 찬 영 (인)

위 원 공학박사 유 성 일 (인)

위 원 공학박사 이 원 기 (인)

Contents

Contents	i
List of Tables	v
List of Figures	vi
Abstract	vii
제 1 장 서 론	1
제 2 장 이론적 배경	3
2-1. 점착제	3
2-1-1. 점착제와 접착제	3
2-1-2. 점착제와 점착물성	3
2-1-3. 접착제의 분류와 특징	6
2-1-4. 점착제의 합성법	7
2-2. 아크릴계 점착제	8
2-3. 점착 Tape의 가공법	11
2-3-1. 나이프 코터	11
2-3-2. 점착제와 접착제	13
2-3-3. 점착제와 점착물성	13
2-3-4. 접착제의 분류와 특징	13

2-3-5. 카렌더 롤	13
2-3-6. 로드 코터	13
2-3-7. 그라비아 코터	14
제 3 장 아크릴 점착제의 합성	16
3-1. 아크릴 점착제의 합성	16
3-1-1. 시약	16
3-1-2. 실험장치	16
3-1-3. 실험방법	16
3-1-4. 반응 메커니즘	19
3-2. 결과 및 고찰	22
3-2-1. 기본물성	22
3-2-1-1. 고형분	22
3-2-1-2. 점도	22
3-2-2. 구조분석	24
3-2-2-1. FT-IR 분석	24
3-2-2-2. GPC 분석	24
제 4 장 점착시트의 제조	28
4-1. 실험방법	28
4-1-1. 실험방법	28

4-2. 가교제(crosslinking agent)	28
4-2-1. 가교제 반응 메커니즘	28
4-2-2. 사용 가교제의 종류	31
4-3. 지지체	33
4-4. 점착제의 도포	33
4-5. 점착시트의 숙성	33
제 5 장 점착 물성의 측정	35
5-1. 점착력 시험법	35
5-1-1. 점착력	35
5-1-1-1. 상온 점착력	35
5-1-1-2. 내열 점착력	35
5-1-2. Ball Tack	35
5-1-3. 응집력	36
5-1-4. 수축률	39
5-2. 결과 및 고찰	39
5-2-1. FT-IR 분석	39
5-2-2. 상온 점착력	43
5-2-3. 내열 점착력	43
5-2-4. Ball Tack	43
5-2-5. 응집력	49
5-2-6. 수축률	49

제 6 장 결 론 52
References 54



List of Tables

Table 1. Monomers used for synthese of PSAs	10
Table 2. Monomer compositions for synthese of PSAs	18
Table 3. Solid contents and viscosities of various PSAs	23
Table 4. GPC results of various PSAs	27
Table 5. Functional groups of crosslinking agents	29
Table 6. Contents of crosslinking agents(by wt%)	34
Table 7. Peel strengths of PSA between PVC and SUS sheets at room temperature as a function of times	44
Table 8. Peel strengths of PSA between PET and SUS sheets at room temperature as a function of times	45
Table 9. Peel strengths of PSA between PVC and SUS sheets. The samples were pretreated at 70°C for 7 days	46
Table 10. Peel strengths of PSA between PET and SUS sheets. The samples were pretreated at 70°C for 7 days	47
Table 11. Results of Balltack test of PSAs with difference crosslinking agent	48
Table 12. Results of shear holding power test	50
Table 13. Results of contraction percentage	51

List of Figures

Figure 1. Schematic representation of pressure sensitive adhesives.	5
Figure 2. Knife coating methods.	12
Figure 3. Reverse roll coating methods.	15
Figure 4. Experimental apparatus.	17
Figure 5. Mechanism of polymerization.	20
Figure 6. Polymerization process.	21
Figure 7. FT-IR spectra of EAH samples.	25
Figure 8. FT-IR spectra of BAH samples.	26
Figure 9. Crosslinking mechanism.	30
Figure 10. Reactions of crosslinking agents.	32
Figure 11. Ball tack tester.	37
Figure 12. Diagram of a shear holding power test.	38
Figure 13. FT-IR spectra of PSA samples with different crosslinking agent.(A: EAH-1, B: BAH-1).	40
Figure 14. FT-IR spectra of PSA samples with different crosslinking agent(A: EAH-2, B: BAH-2).	41
Figure 15. FT-IR spectra of PSA samples with different crosslinking agent(A: EAH-3, B: BAH-3).	42

**Study on Crosslinking Properties of Acrylic Pressure-Sensitive
Adhesives**

PAN SOO KIM

*Department of Polymer Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

Pressure sensitive adhesives are used for many applications, such as labels, and many other products, including their lamination of flexible webs and for product assembly material to another surface. Acrylic PSAs reveal excellent weather and oil resistances. The physical properties (cohesion, adhesion, etc) of the acrylic PSAs can be easily controlled by a proper selection functional monomers which can cause crosslinking. This study was aimed for the preparation of acrylic PSAs by solution polymerization using different crosslinking agents. Butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, acrylic acid, and 2-hydroxyethyl methacrylate were used as a monomer. The obtained polymers were partially crosslinked with epoxy and isocyanate agents when they are coated on PET or PVC film. Then peel strength, balltack, holding power test and contraction percentage of the obtained PSA were evaluated.

제 1 장 서론

현재 우리주위에는 점착테이프나 점착라벨 등의 점착 제품이 많이 사용되고 있는데 사용용도에 따라 공업용 점착테이프, 점착라벨 및 의료용 점착 제품의 세 가지로 분류할 수 있다. 이러한 점착제의 발전은 무엇이든 쉽게 부착 할 수 있고 무공해 원료로부터 제품생산이라는 시대의 요구에 따라 발전되어 왔다. 일반적으로 점착제라 함은 물, 열, 용매 등을 사용하지 않고 손으로 눌러 주는 것만으로 바로 실용적으로 견딜 수 있는 점착 강도를 발휘하고 초기점착력(tackness), 피착제와 결합력(peel strength) 그리고 응집력(holding power) 등의 3대 물성을 가진 것으로 정의 할 수 있다. 【1】 점착제의 시초는 1845년 Shocut와 Day가 인디안 고무에 수지를 첨가하여 점착제를 만들어 특허를 출원 하였고, 1882년 독일의 Beiersdorf 등은 trans-polyisoprene으로 되어있는 천연고무의 일종인 Gutta-percha로 회반죽(plaster)을 만들어 특허를 얻었다. 【2】 1899년에는 천연고무에 산화아연을 넣은 점착제가 출현한 이래 발전을 거듭하여 1920-1930년경에는 절연테이프가 생산되어 산업분야에 널리 쓰이게 되었다. 2차 세계대전 동안에는 천연고무가 부족하여 합성고무가 점착제 원료로 사용되기 시작했다. 1900년대 초에 acrylic acid ester에 대한 연구가 시작되어, 1927년 독일의 Roam & Hass사에서 poly(methyl methacrylate)를 상품화 하였다. 1928년에는 acryl계 중합체를 점착제로 이용 가능하다는 것을 알았으나 1950년에 가서야 비로소 사용되기 시작하였고, 1960년대에 이르러 그 중요성이 인식되어 널리 사용되었다. 1970년대에는 점착 부여제를 사용하지 않은 poly(2-ethylhexyl acrylate)나 poly(butyl acrylate)의 낮은 유리전이온도(glass transition temperature, Tg)를 이용

한 아크릴 점착제가 만들어졌다. 초기에는 의료용 테이프로 활용되기 시작 하였으며, 현재에는 label, 양면테이프, 메모지 등 일상에서 쉽게 볼 수 있는 것들에서부터 건설, 토목, 자동차, 항공기에 사용되는 것들에 이르기 까지 광범위한 분야에 널리 이용되고 있다. 지금까지 acryl계 점착제에 대하여서는 지속적인 연구가 진행 중에 있다. 【3-5】

본 연구에서는 butyl acrylate(BA), 2-ethyl hexyl acrylate(2-EHA)를 주 모노머로 하고, acrylic acid(AA), 2-hydroxy ethyl methacrylate(2-HEMA)를 부모노머로 하여 3원 아크릴 공중합체를 합성하고, 관능기 모노머인 Acrylic acid 의 함량을 3%, 6%, 9%로 바꾸어 각각 합성하였다. 관능기 함량을 달리하여 합성된 점착제를 점착제의 기본물성인 고형분, 점도, 분자량과 구조분석을 고찰 하였다. 합성한 각 점착제에 대해 가교제 (crosslinking agent)별로 배합하여 PET film과 PVC film 지지체로 한 점착 시트를 만들었고, 점착제의 성능을 판단 할 수 있는 상온 점착력, 장기 내열 점착력, Ball Tack, 응집력, 수축성을 고찰하였다.

제 2 장 이론적 배경

2-1. 점착제

2-1-1. 점착제와 접착제의 구별

점착제는 넓은 의미의 점착제와 좁은 의미의 점착제로 구분 하는데 넓은 의미의 점착제는 용도별로 좁은 의미의 점착제, 점착제, 그리고 실란트 등의 세 분야로 크게 나눌 수 있다.

점착제는 적어도 두 개 이상의 표면을 강하고 영구적으로 접합시키는 물질 또는 물체 사이에 존재하여 물체의 결합을 가능하게 하는 물질로 정의할 수 있다. 점착제는 감압성 점착제(PSA)라고 불려지고 있으며, 일반적으로 물, 용제, 빛, 그리고 열 등의 외부의 힘을 필요하지 않고 저압 같은 작은 압력으로 다른 물체의 표면에 접착이 가능하고, 이것을 다시 떼어낼 경우에 피착물을 오염시키지 않고 쉽게 떨어지는 점착제, 또는 물, 용제, 그리고 열 등을 사용하지 않고 상온에서 단시간, 극히 작은 압력을 가하는 것으로 접착이 가능하고, 또한 딱딱한 경화 면으로부터는 박리가 가능한 점착제로 정의 되고 있다. 실란트는 적어도 두 개 이상의 표면을 접합시킬 수 있는 물질로 표면 사이의 공간을 채움으로써 배리어(barrier) 혹은 보호 코팅의 역할을 하는 물질로 정의 된다. 【6】

2-1-2. 점착제와 점착물성

점착제의 특성은 Figure 1 에 나타낸 것과 같이 구분할 수 있다. 점착테이프가 피착체에 점착하여, 점착제를 상대 피착체에 남기지 않고 깨끗하게 떨어지기 위하여 다음과 같은 특성을 요구한다.

Tack >점착력(Adhesion) >응집력(Cohesion) >투묘력(Keying strength)

여기서 투묘력(Keying Strength)은 지지체와 점착제의 결합력이므로 배제하고 Tack, 점착력, 응집력의 평형을 이루게 하여 원하는 목적에 맞는 물성을 맞추는 것이 가장 중요하다. 이 3가지 물성에 대하여 간단히 설명하면 “응집력”은 점착제 자체가 응집하는 힘이며 분자간의 힘, 가교, 분자의 연결 상태, 분자량 등에 관계한다.

“점착력“은 박리될 때의 힘이며 피착제와 계면에서의 결합력과 점착력의 점 탄성적 변형 에너지의 크기와 관련되며 실용적으로는 붙어있는 테이프류가 떨어지는의 기준이 된다. “Tack”은 피착제에 잘 쫓아주는 성질, 표면 접착, 초기 접착이라고 불려지며 테이프를 상대 물체에 부착시킬 때의 용이성으로 볼 수 있다. 【7-10】



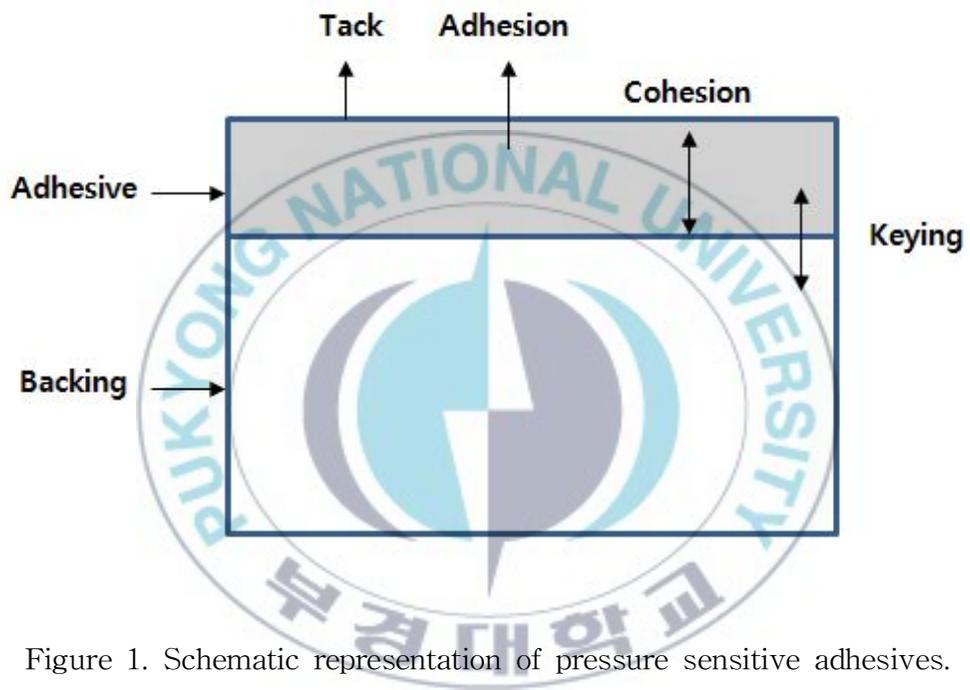


Figure 1. Schematic representation of pressure sensitive adhesives.

2-1-3. 점착제의 분류와 특징

1) 용도상의 분류

점착제는 그 용도로 구분 할 때 영구성 점착제(permanent adhesive)와 재부착성 점착제(removable adhesive) 그리고 특수한 용도에 맞추어 별도로 개발된 특수점착제(specialty adhesive)로 이를 분류 할 수 있다.

영구성 점착제는 원하는 피착면에 부착 하였을 때 표면지(라벨)나 피착면이 손상을 가져오지 않는 한 쉽게 제거할 수 없는 점착제를 말하며, 재부착성 점착제는 일정 피착면에 부착한 뒤에 이를 제거하고자 할 때 일정 시간이 경과 하여도 표면지(라벨)나 피착면에 손상을 주지 않고 쉽게 떼어질 수 있는 점착제를 지칭한다. 그리고 저온에서도 점착력을 유지하는 것, 식품에 사용 가능한 것, 우유에 사용 적합한 것, 그리고 고온에서도 사용 가능한 특수점착제로 그 특성을 구분하고 있다.

2) 점착제 제조상의 분류

◆ 용제형 점착제(Solvent-based adhesive)

최초로 점착제로 개발되어 현재까지 다양하게 사용되고 있으나 환경오염 관리가 필요하며 이를 적절한 관리를 위하여 환경방지에 비용부담을 갖고 있다. 원료로는 주로 고무, 아크릴, 그리고 레진을 들 수 있는데 고무는 천연고무와 합성고무, 아크릴, 레진/수지도 역시 천연수지와 합성고무가 사용되는데 그 원재료의 종류는 수로 헤아릴 수 없을 정도로 다양하다. 주로 사용되는 솔벤트는 톨루엔을 들 수 있는데 환경 및 인체에 치명적인 화학 물질이다.

◆ 수용형 점착제(Emulsion-based adhesive)

인류 현대 과학의 발전으로 인하여 무한히 개발되어 사용이 증가되어지고 있으며 이는 환경공해를 감소하고 인체에 무해한 원재료를 선택할 수

있다는 장점이 있다. 단 종합적인 기술축적과 시설투자가 뒷받침이 되어야 한다는 것이다. 수용성(에멀전) 점착제의 특징은 물에 혼합되지 않는 고무를 고분자 중합공정을 통하여 물속에서 고무 분자구조가 콜로이드 상으로 존재하도록 하여 사용한다는 현대 인류 과학의 수년간 노력한 결실이다. 즉 물이 주원료로서 역시 고무와 아크릴이 모두 사용된다. 원재료의 사용특성의 결실로 인하여 인체에 무해한 원료를 선택하는 폭이 다양하므로 식품 및 의약품(FDA/BGA) 기준에 맞추어 제품 개발이 가능하다.

◆ 무용매형 점착제(Hot melt adhesive)

솔벤트 나 기타 용매를 사용하지 않고 특수한 고무만으로 제조하여 사용하는 점착제로서 시설 투자는 절감되나 고도의 기술력이 필요하다. 원재료의 부담이 크며 또한 공해배출이 없이 제품 생산 및 사용이 가능하다는 장점이 있다. 단, 주로 고무를 사용하는데 이때 천연 고무를 주종으로 사용할 경우 원가 부담이 크다.

2-1-4. 점착제의 합성법

점착제의 대표적인 합성법으로는 용액 중합법(solution polymerization), 유화 중합법(emulsion polymerization), 현탁 중합법(suspension polymerization)등을 들 수 있다. 용액 중합법은 에스테르류, 방향족 탄화수소류, 케톤류 등의 유기용제 중에서 모노머를 과산화물, 아조의 촉매를 이용하여 중합을 한다. 제품의 최종용도 및 요구 조건에 따라 용제, 모노머 조성, 농도 등이 결정 된다.

유화 중합법은 물 또는 유기용제 중에서 모노머를 유화제를 사용하여 유화시키고 수용성 과산화물, 산화환원 촉매로써 중합을 한다. 점착제의 성능은 보통 모노머의 조성에 관여하는 것이 당연하지만 유화제의 선정 역시 제품의 안정성, 물성에도 관여한다.

현탁 중합법은 물속에 모노머를 현탁제를 사용하여 분산시키고 모노머에 가용의 과산화물 등의 촉매로서 중합 시킨다. 용액 중합, 유화 중합은 그대로의 형태로 공급되지만 현탁 중합의 경우는 중합체를 분리하여 고체 상태로 공급된다.

2-2. 아크릴계 점착제

아크릴계 고분자는 내후성 및 내유성이 뛰어나며 동시에 아크릴계 모노머는 다른 비닐 모노머와의 공중합성이 활발하므로 피착 물질의 극성을 고려하여 임의로 고분자 분자 중에 극성기를 도입할 수도 있고 목적에 적합한 점착제를 비교적 쉽게 만들 수가 있어서 원료로서 큰 특징이 있다. 또 고분자의 분자구조, 말단기 등이 점착제로서도 영향을 주는 것은 일반 점착제와 같은 형상이다. 아크릴계 점착제에서 점착 성분으로서는 알킬기의 탄소수가 $C_4 \sim C_{10}$ 의 아크릴산 알킬 에스테르류이며 폴리머의 T_g 는 $-20 \sim -70^\circ C$ 정도이다. 이것은 점착성은 좋지만 응집성이 떨어지므로 응집 성분이 필요하다. 응집 성분에는 아크릴산(acrylic acid), 메타크릴산(methacrylic acid), 초산비닐(vinyl acetate), 스티렌(styrene monomer) 등이 있으며 T_g 를 높여 주는 역할을 한다. 이 응집 성분은 응집성을 높여줄 뿐만 아니라 때로는 점착성 향상, 내수성의 향상, 투명성의 향상 등의 성능 향상에도 도움이 되기도 한다.

모노머의 관능성기 함유는 점착제의 물성을 개선할 수 있는 좋은 방법 중 하나이다. 관능기가 있는 것으로 아크릴산의 카르복실기($-COOH$), 수산기($-OH$)를 함유하는 모노머, 산 아마이드 등이 있다. 이것은 가교를 행하는 것은 물론이며 응집성을 높이거나 점착성을 향상시키기도 한다. 어떠한 경우라도 점착제의 기본적 성능인 점착성, 응집성, 점착성의 균형을 이루도록 배합하는 기술이 필요하며 3가지 물성은 서로 상반되는 경향이

있기 때문에 공중합 조성이 중요하며 중합도(Degree of polymerization)와 수 평균 분자량(Mn) 등이 점착제의 물성을 결정하는 경우도 있다.

점착제용 모노머는 상온에서 유동성이 필요하고, Tg를 낮게 하지 않으면 안 된다. 따라서 주로 알킬기의 탄소 수가 C₂ ~ C₁₀ 정도의 아크릴산 알킬 에스테르의 공중합체가 사용되고 있다. 또한 점착제의 Tack 과 점착력을 높이기 위해서 점착 부여수지를 첨가하는 경우도 있다. 아크릴 점착제는 점착성을 부여하는 주 모노머, 응집성을 부여하는 부 모노머, 그리고 점착성을 부여하고 가교점을 형성하는 관능기 함유 모노머로 구성되어 있다. 주 모노머의 Tg는 -50℃ 이하의 아크릴 산, 알킬 에스테르가 통상 사용된다. 사용되는 모노머에는 저급의 알킬기의 아크릴산(acrylic acid), 메타크릴산(methacrylic acid), 초산비닐(vinyl acetate), 스티렌(styrene monomer) 등의 주 모노머와 공중합이 가능하여 Tg를 상승 시킬 수 있다. 이들 모노머는 응집성을 높일 뿐만 아니라, 점착성, 내수성, 투명성, 가공성 등 점착제의 성능 향상에 도움이 되고 특수성을 발현 할 수 있다.

관능기 함유 모노머는 점착제의 가교점 형성과 점착성을 향상시키기 위하여 사용된다. 아크릴산, 메타크릴산 등의 카르복실기 함유 모노머와 수산기, 에폭시기, 아미노기 등이 대표적인 예이다.

Table 1. Monomers used for syntheses of PSA

Monomer	Chemical Formula	Tg of Polymer
Acrylonitrile	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CN}$	97
Acrylic Acid	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	106
Methyl acrylate	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_3$	10
Ethyl acrylate	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	-24
Butyl acrylate	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOC}_4\text{H}_9$	-54
2-Ethylhexyl acrylate	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOC}_6\text{H}_{17}$	-70
Methoxyethyl acrylate	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	-33
Dimethylamino acrylate	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-38
Methacrylic acid	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$	228
Methyl methacrylate	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3$	105
Butyl methacrylate	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}-(\text{CH}_2)_4$	20
Ethyl methacrylate	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOC}_2\text{H}_5$	65
Isobutyl methacrylate	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$	53
2-Ethylhexyl methacrylate	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOC}_8\text{H}_{17}$	-10
Lauryl methacrylate	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOC}_n\text{H}_{2n+1}$ $n=8-18$	-65
Stearyl methacrylate	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOC}_n\text{H}_{2n+1}$ $n=16-20$	-100
Dimethyl amino methacrylate	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2$ $n=16-20$	19
Allyl methacrylate	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	45
2-Hydroxy propyl acrylate	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_3$	-93
2-Hydroxy ethyl methacrylate	$\text{CH}_2=\text{COOCH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	55
Acrylamide	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONH}_2$	153
Styrene	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{C}_6\text{H}_5)$	100

2-3. 점착 Tape의 가공법

점착테이프나 시트의 제조 장치는 지지체의 종류와 용제계, 에멀전계, 무용제계 점착제 등 점착제의 종류 및 테이프의 모양에 따라 다양한 장치가 있다. 용해조나 배합조에서 용해 및 혼합과정을 마친 후 점착제는 코팅 헤드 부분으로 이송된다. 이때 망이나, 여과포 등으로 여과 과정을 거쳐 아주 작은 먼지나 불순물을 여과 시켜야 한다. 그 후 Coater에서 지지체에 균일 도포하고 건조과정을 거쳐 권취한다.

필요에 따라 Slitter에서 절단하고 검사, 포장, 출하의 순서가 일반적이다. 일반적으로 사용되고 있는 코팅기계는 나이프 코터(Knife Coater), 리버스롤 코터(Reverse Roll Coater), 카렌더 코터(Calendar Coater) 및 나이프 코터 변형의 콤마 롤 코터(Comma Roll Coater) 등이 있다. 그리고 적은 도포량을 올리기 위한 코팅 방식으로 그라비어 코터(Gravure Coater)와 로드 코터(Rod Coater) 등이 있다.

2-3-1. 나이프 코터(Knife Coater)

Figure 2에 나이프 코터 방식의 공정도를 나타내었다. 나이프 코터 방식은 기계구조상 간단하고 조작도 간편하며 다른 롤 코터(Roll Coater)에 비해 가격이 저렴한 장점이 있다. 또한 고점도의 도포액도 얇게 코팅 할 수 있다는 장점으로 산업적으로 가장 많이 사용되는 코팅 장치로 코팅물질을 나이프나 블레이드에 의해 도포해주는 방법으로 코팅의 두께는 나이프와 기재간의 거리로 조절된다. 결점으로는 먼지나 이물질이 모여서 지지체가 절단되거나 지지체의 장력의 변화에 따라 도포량이 변화하고, 기포가 잘 없어지지 않는다.

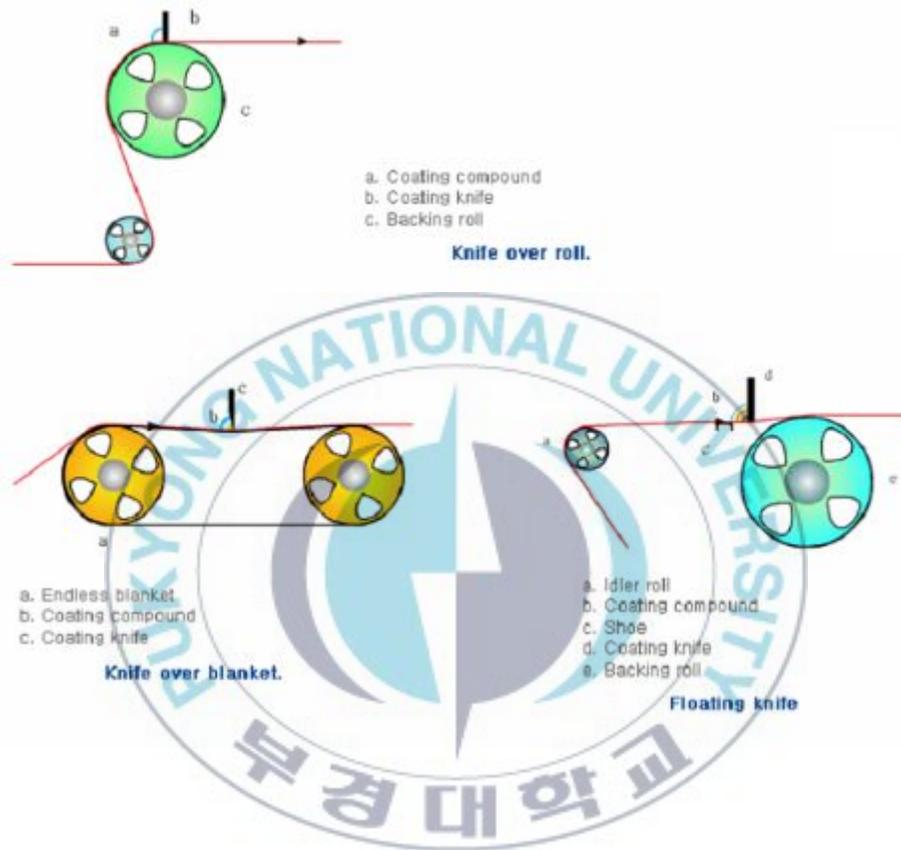


Figure 2. Knife coating methods.

2-3-2. 롤 닥터 코터 (Roll doctor Coater)

나이프 코터 방식에서 나이프 대신 닥터 롤을 사용하는 방식으로 점착제의 전단력에 의한 나이프의 불균일 코팅성을 방지할 수 있다.

2-3-3. 콤마 롤 코터(Comma Roll Coater)

닥터 롤 대신 콤마방식의 롤을 이용한다. 나이프 방식과 롤 방식을 겸하여 각각의 특징을 나타낸다. 점착제액의 도포 두께 조절이 쉽고 고점도의 코팅이 가능하다. 이 롤을 이용하여 리버스(Reverse) 방식으로 할 수 있다.

2-3-4. 리버스 롤 코터(Reverse Roll Coater)

Figure 3에 나이프 코터 방식의 공정도를 나타내고 있다. 리버스롤은 아주 편리한 코터로서 대부분의 점착제가 저점도 부터 고점도 까지 코팅이 가능하며 숙련이 되지 않아도 정확하게 코팅이 가능하다. 또한 지지체의 장력에도 영향을 받지 않아 키스 마크 없이 도포가 가능하다.

2-3-5. 카렌더 롤(Calendar Roll)

부직포 등 인장강도가 강한 지지체의 경우 및 고무공업에서 사용된다.

무용제형의 점착제가 도포된다. 점착제가 롤에 부착성이 강하므로 많은 연구가 필요하다. 두께가 일정하게 하는데 롤에 점착제가 묻어있는 량을 일정하게 할 필요가 있다.

2-3-6. 로드 코터(Rod Coater)

Primer, 박리제 등이 얇고 평활하게 도포하는데 적합하다. 보통 다른 코

터의 보조 역할을 한다. 단순히 로드만으로 된 것도 있고 로드 위에 피아노선을 감아 도포량을 결정하기도 한다.

2-3-7. 그라비어 코터 (Gravure Coater)

그라비어 코터는 Primer, 박리제 등 저점도의 액을 정확하고 얇게 도포하는데 사용된다. 코팅 용액이 순환 할 수 있는 형이며, 고무롤러와 실리콘롤러로 구성되어 있다. 그라비어 코터의 장단점으로는 코팅 두께는 그라비어 롤에 의해 좌우되며, 특별한 기술이 없어도 원하는 코팅 두께를 얻을 수 있다는 장점과 단점으로는 그라비어 롤을 제작하기가 어렵다는 것이다.



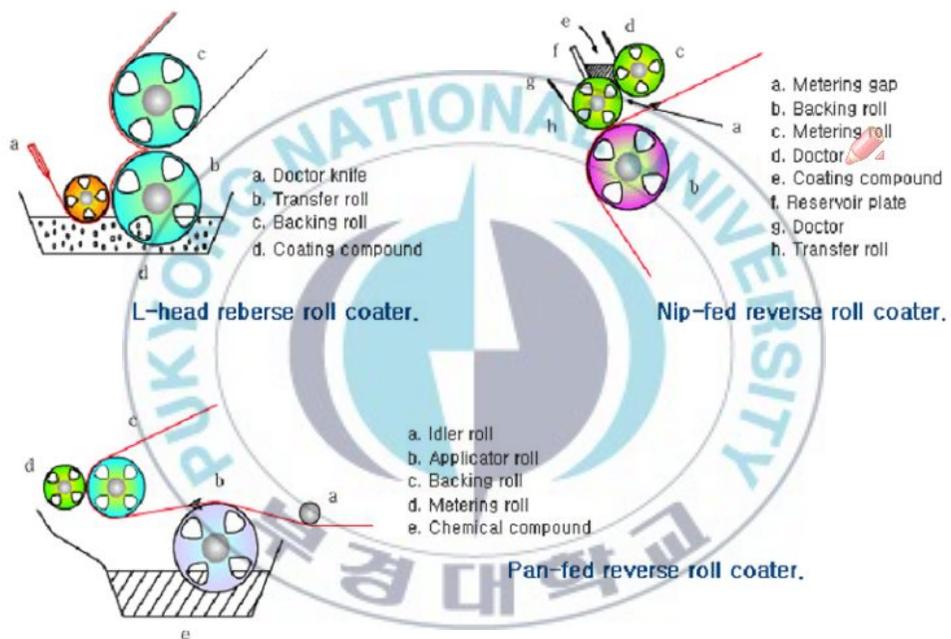


Figure 3. Reverse roll coating methods.

제 3 장 아크릴 점착제의 합성

3-1. 아크릴 점착제의 합성

3-1-1. 시약

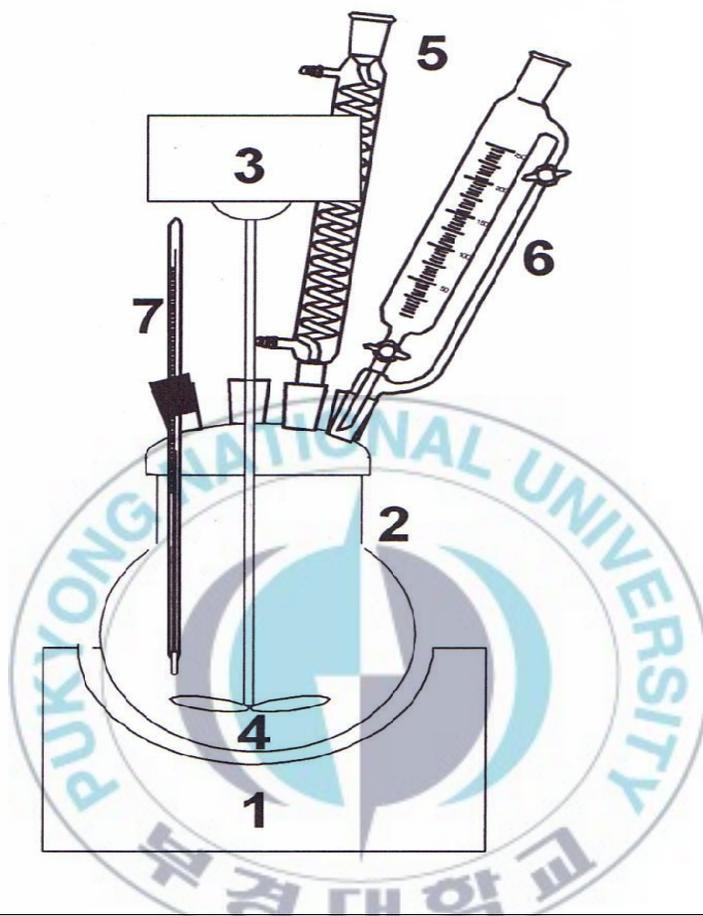
아크릴계 점착제 합성에 사용한 주 모노머로는 butyl acrylate(BA), 2-ethylhexyl acrylate(2-EHA), 관능기 모노머로는 acrylic acid(AA) 와 2-hydroxyethyl methacrylate(2-HEMA)를 LG화학과 일본의 MItubushi사의 공업용 제품을 정제 없이 사용하였다. 개시제는 benzoyl peroxide (BPO)를 사용하였으며 일본 Osaka Fine Chemical사의 공업용 제품을 사용하였다. 용매는 ethyl acetate(EAc), toluene과 methanol(MeOH)는 BASF사의 공업용 제품을 정제 없이 사용하였다.

3-1-2. 실험 장치

실험에 사용된 반응장치는 Figure 4 와 같이 환류냉각기가 부착된 피아렉스 재질로 되어있는 4구 플라스크에 온도 조절이 가능한 water bath를 이용하여 반응 온도를 조절하도록 하였다. 교반 속도는 100 rpm의 일정한 속도로 교반하였다.

3-1-3 실험방법

반응 플라스크에 모노머(BA, 2-EHA, AA, 2-HEMA)와 혼합 유기용제(Toluene/EAc/MeOH=80/14/6), 개시제(BPO)를 Table 2의 비율로 배합하였다. 이론 고형분 40%로 70℃에서 7 hr 동안 반응을 하였다.



1. Temperature controller attached water bath
2. Four neck Flask
3. Stirrer
4. Stirrer impeller
5. Condencer
6. Dropping panel
7. Thermometer

Figure 4. Experimental apparatus.

Table 2. Monomer compositions for synthesis of PSAs

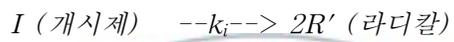
Sample code	Monomers(g)		
	2-EHA	AA	2-HEMA
EAH-1	94	3	3
EAH-2	91	6	3
EAH-3	88	9	3
	BA	AA	2-HEMA
BAH-1	94	3	3
BAH-2	91	6	3
BAH-3	88	9	3

3-1-4. 반응 메커니즘

아크릴 중합은 모노머가 개시제의 열 개시와 함께 부가적으로 중합이 되는 공정으로 그것의 특성은 모노머의 종류와 그 사용량에 따라 조절이 가능하며 반응은 Figure 5 와 같이 진행된다.



개시반응:



성장반응:



정지반응:

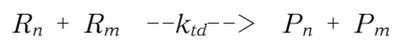


Figure 5. Mechanism of polymerization.

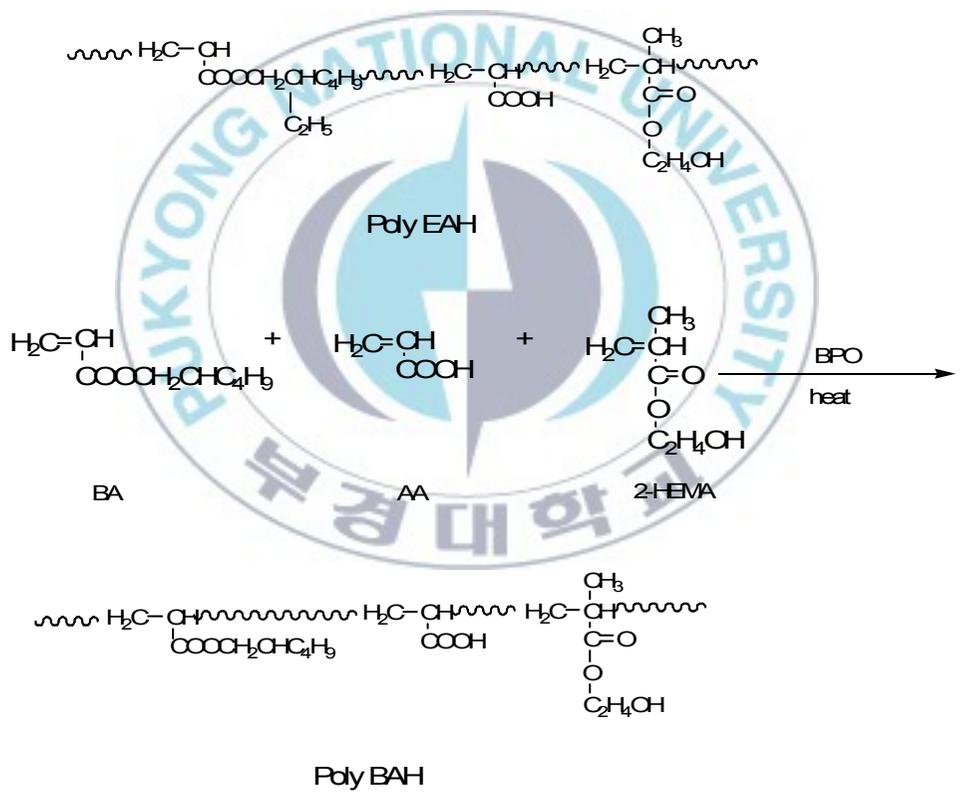
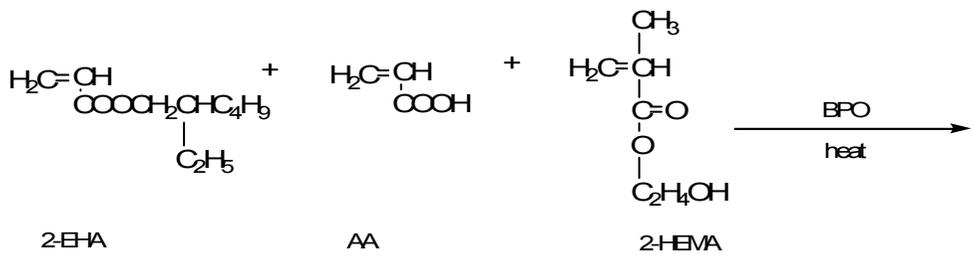


Figure 6. Polymerization process.

3-2. 결과 및 고찰

3-2-1. 기본물성

합성된 점착제의 고형분(solid content, %)과 점도(viscosity, cps) 측정하여 Table 3에 나타내었다.

3-2-1-1. 고형분(Solid Content)

고형분의 측정은 합성된 점착제 4g을 알루미늄 접시에 취하여 105℃의 Dry oven에서 1hr 동안 건조시킨 후 무게를 측정하여, (eq 1)에 의해 계산 하였다. 합성한 점착제의 고형분은 이론 고형분인 40 % 와 비슷하게 나왔다.

$$\text{Solid Content}(\%) = \frac{W_1 - W_2}{W_3 - W_2} \times 100 \quad (\text{eq 1})$$

W_1 : 건조후점착제의무게(g).
 W_2 : 알루미늄용기의무게(g).
 W_3 : 건조전점착제의무게(g).

3-2-1-2. 점도(Viscosity)

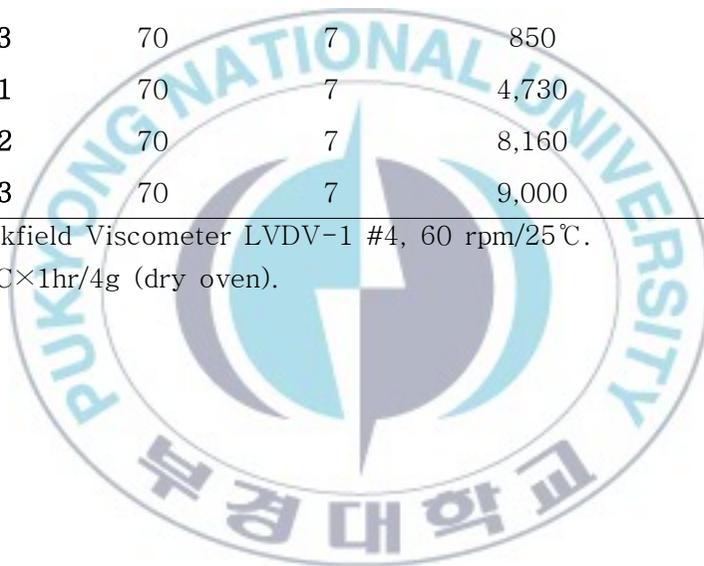
합성된 점착제를 200ml sample병에 취하여 항온조(25℃)에 담가 sample병 내부온도가 25℃가 되도록 유지시킨다. 항온된 시료를 점도계 LVDV-1(BROOKFIELD Co., LTD, USA)을 이용하여 점도를 측정하였다. 측정은 spindle No.4로 60rpm에서 3분간 측정하였고 결과를 Table 3에 나타내었다. BAH계의 점착제가 EAH계에 비해 점도가 훨씬 높게 나왔다.

Table 3. Solid contents and viscosities of various PSAs

Sample code	Reaction conditions		Viscosity ^{a)} (cps)	Solid contents(%) ^{b)}
	Temp(°C)	Time(hr)		
EAH-1	70	7	520	39.78
EAH-2	70	7	560	39.98
EAH-3	70	7	850	39.87
BAH-1	70	7	4,730	39.74
BAH-2	70	7	8,160	39.82
BAH-3	70	7	9,000	39.87

a): Brookfield Viscometer LVDV-1 #4, 60 rpm/25°C.

b): 105°C×1hr/4g (dry oven).



3-2-2. 구조분석

3-2-2-1. FT-IR 분석

합성된 점착제의 구조분석을 위하여 Perkin-Elmer사의 FT-IR Spectrum 100에 Pike사의 miracle ATR (45°)을 설치하여 분석하였다. 측정 범위는 4000cm^{-1} - 650cm^{-1} 로 4회 scan하여 측정하였다. Figure 7과 Figure 8에 나타난 것과 같이 합성된 아크릴중합체는 아크릴의 특성 peak인 2960cm^{-1} 부근의 aliphatic C-H 신축 진동, 1775cm^{-1} 에 C=O 및 1448cm^{-1} 부근의 CH_2 변동 진동을 나타내고 있어 아크릴 점착제가 합성이 되었음을 알 수 있다.

3-2-2-2. 겔 투과 크로마토그래피(GPC) 분석

합성된 점착제의 수 평균 분자량(M_n)과 중량 평균 분자량(M_w)은 Shodex GPC Column(AT805/s)과 RI detector(Waters R401)가 장치된 Waters사의 GPC2695 이용하여 측정하였다. 측정조건은 시료 0.1g를 THF 10g에 용해하여 측정하였고 결과는 Table 4에 나타내었다.

그 결과를 살펴보면 ethylhexyl기가 pendant로 달린 2-EHA보다 butyl기가 pendant로 달린 BA가 입체장애 효과가 적으므로 라디칼 반응시 반응성이 우수하여 높은 분자량과 상대적으로 분자량 분포가 좁은 수지를 얻었고 앞의 점도의 결과와도 일치하는 경향을 보였다.

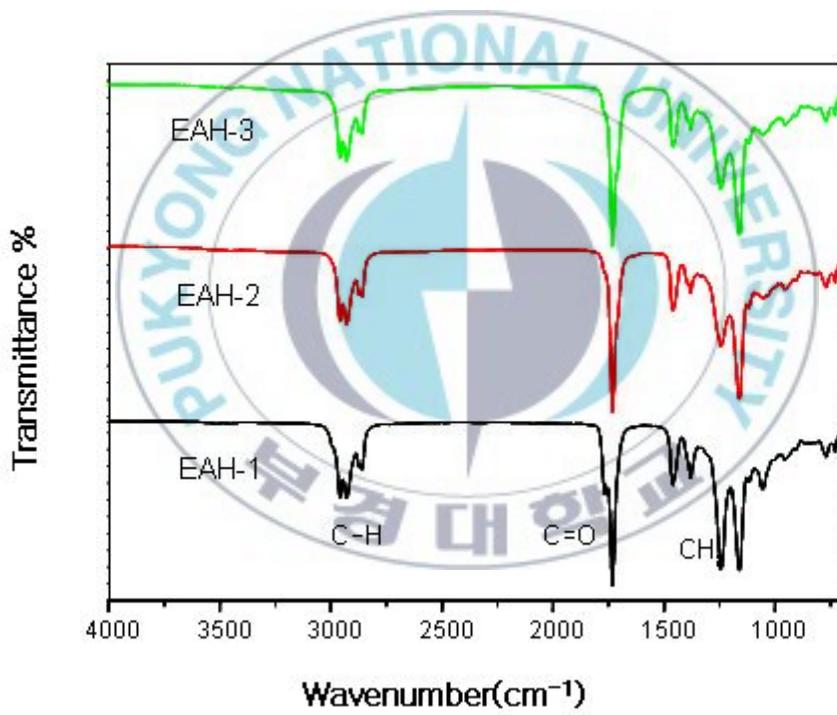


Figure 7. FT-IR spectra of EAH samples.

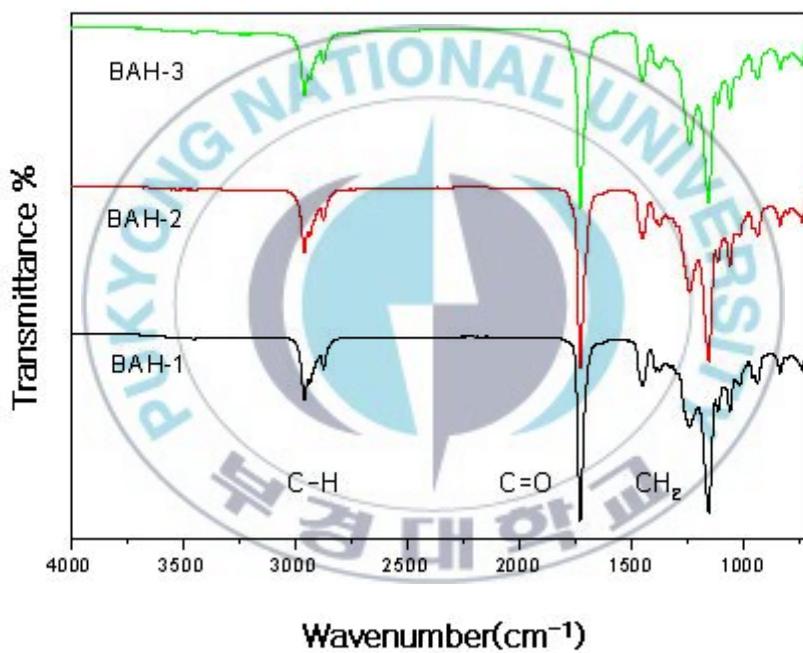


Figure 8. FT-IR spectra of various BAH samples.

Table 4. GPC results of various PSAs

Sample code	Mn	Mw	PDI(Mw/Mn)
EAH-1	104,053	165,395	1.589
EAH-2	107,974	166,351	1.54
EAH-3	104,992	165,324	1.574
BAH-1	147,630	194,377	1.316
BAH-2	147,737	196,611	1.330
BAH-3	132,272	185,753	1.404

제 4 장 점착시트의 제조

4-1. 실험방법

4-1-1. 실험방법

일반적으로 점착제는 최적의 물성을 위해 가교제를 사용한다.

제3장에서 합성한 점착제와 두 가지의 가교제를 -OH, -COOH의 당량비의 1%을 각각 배합하여 가교제의 종류에 따른 영향을 고찰 하였다. 이것은 점착제의 경우, 주쇄의 관능기의 당량비에 비해 가교제 양을 적게 넣어서 그 물성을 조절하기 때문이다. 본 실험에서는 각 점착제별 -OH기와 -COOH기 관능기 수와 가교제의 종류에 따른 가교제의 반응성과 점착물성 변화를 측정하였다.

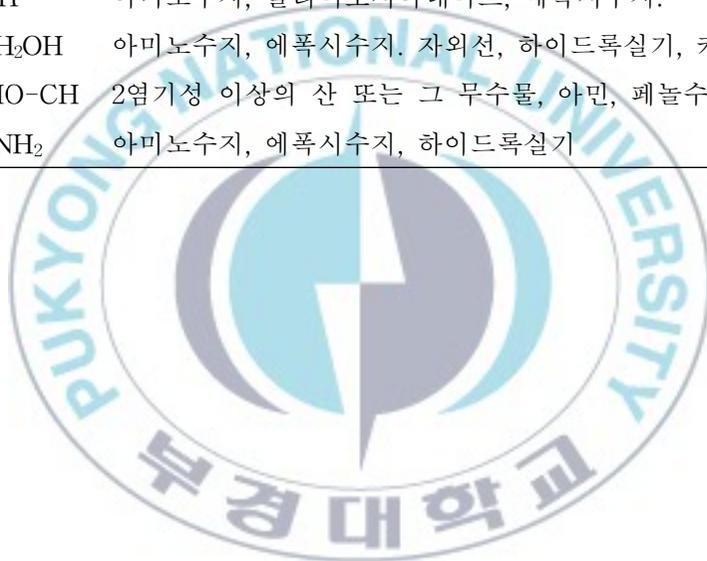
4-2. 가교제

4-2-1. 가교제 반응 메커니즘

고분자의 가교(crosslinking)는 빛이나 열 등에 의해 사슬간 3차원 결합을 의미하며 경화라고 한다. 작용기를 가지고 있는 고분자는 화학 반응에 의해 가교반응이 일어날 수 있다. 고분자 수지 말단이나 측쇄에 -OH, -COOH, -NH₂ 등 과 같은 작용기를 지니고 있으면 이들과 반응할 수 있는 작용기인 acid, aldehyde, amine, isocyanate 등과 반응하여 가교 될 수 있다. 【10】 본 실험에 사용된 아크릴 공중합체(EAH series, BAH series)에서는 각각 AA(-COOH 함유)와 2-HEMA(-OH 함유)를 사용하여 가교 반응을 고찰 하였다.

Table 5. Functional groups of crosslinking agents

관능기	가교제
-COOH	에폭시수지, 하이드록실기, 아미노수지, 금속염,
-OH	아미노수지, 폴리이소시아네이트, 에폭시수지.
-NHCH ₂ OH	아미노수지, 에폭시수지, 자외선, 하이드록실기, 카르복실기
-CH ₂ CHO-CH	2염기성 이상의 산 또는 그 무수물, 아민, 페놀수지
-CONH ₂	아미노수지, 에폭시수지, 하이드록실기



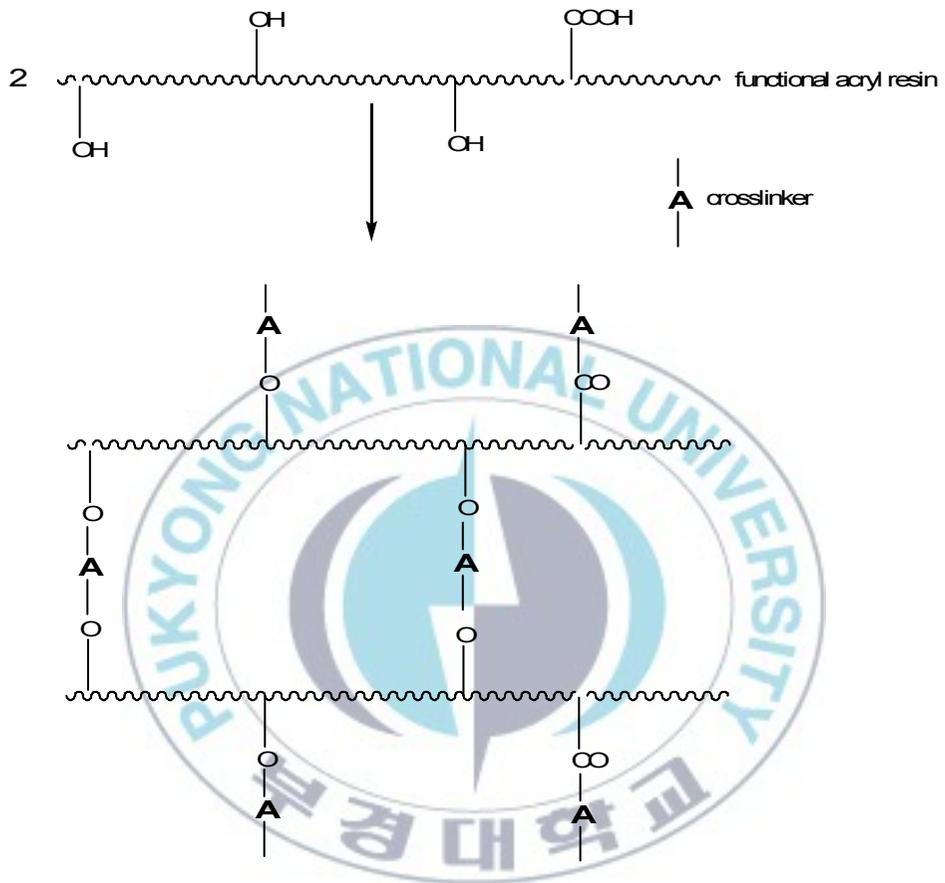


Figure 9. Crosslinking of mechanism.

4-2-2. 사용 가교제의 종류

본 실험을 위해 2가지의 가교제(epoxy 가교제, isocyanate 가교제)를 사용 하였다. epoxy 가교제는 일본 MITUBUSHI 사의 Tetrad-X(N,N,N',N'-tetraglycidyl-m-xylene diamine)를 사용 하였고, isocyanate 가교제는 일본 NIPPON POLYURETHANE 사의 CORONATE L(TDI adduct type) 을 가교제를 사용 하였다. 각각의 가교제를 toluene에 고형분 10%로 희석하여 사용 하였다.



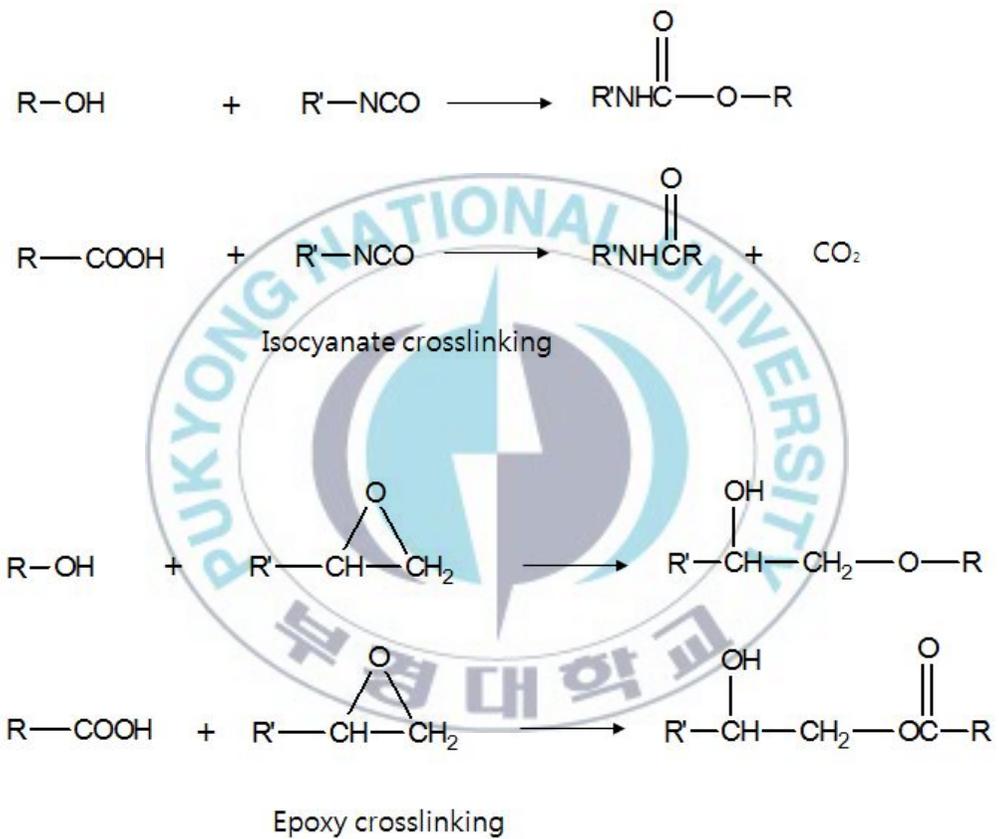


Figure 10. Reactions of crosslinking agents.

4-3. 지지체

코로나 방전 처리된 두께 $25\mu\text{m}$ 의 Poly(ethylene terephthalate(PET) film과 카렌다(Calendering)공법으로 제조된 두께 $65\mu\text{m}$ 의 Poly(vinyl chloride(PVC) film을 지지체로 사용하여 실험을 하였다.

4-4. 점착제의 도포

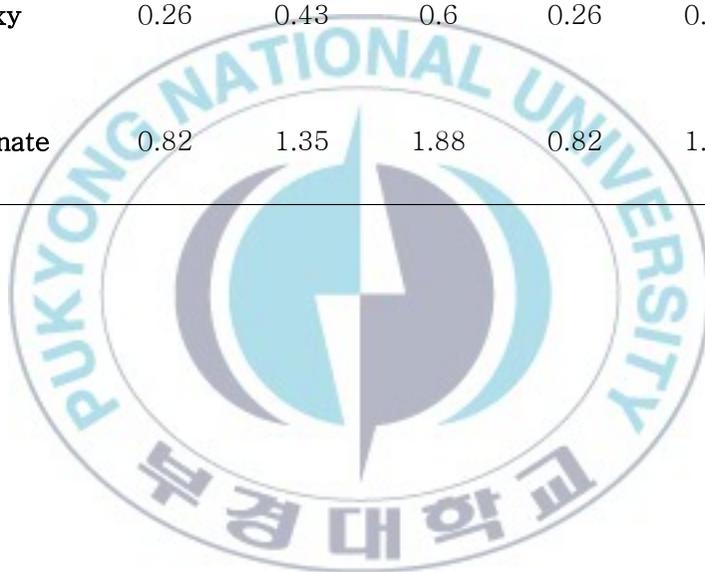
점착제에 가교제를 각각 배합하여 Baker applicator를 사용하여 이형지에 $25\mu\text{m}$ (dry 두께) 코팅하여 100°C oven에서 충분히 건조시켜 각각 PVC, PET film과 합지한다. 합지 후 Dial thickness gauge(Mitutoyo Co., LTD, JAPAN)를 사용하여 두께를 측정 하였다. ($25\pm 2\mu\text{m}$) 점착제와 가교제의 배합비는 Table 6에 나타내었다.

4-5. 점착시트의 숙성

위에서 만들어진 점착시트의 가교를 촉진 하기위해 Dry oven에서 50°C 에서 12시간 동안 숙성시켜서 점착물성을 확인하였다.

Table 6. Contents of crosslinking agents(by wt%)

Crosslinking agent	EAH-1	EAH-2	EAH-3	BAH-1	BAH-2	BAH-3
Epoxy	0.26	0.43	0.6	0.26	0.43	0.6
Isocyanate	0.82	1.35	1.88	0.82	1.35	1.88



제 5 장 점착물성의 측정 시험

5-1. 점착력 시험법

점착력 측정은 한국공업규격 KS A 1107 (점착테이프 및 점착시트의 시험방법)의 4항에 따라 시험하였다. 【11】 시험방법으로는 깨끗이 세척된 시험판(SUS304)에 테스트 시편을 1 inch 간격으로 3개씩 준비하여 시험판에 부착 후 2kg의 롤러를 약 5mm/min의 속도로 1회 왕복시켜 압착한다. 점착력의 측정은 인장력 시험기 EZ-S (Shimadzu Co., LTD, JAPAN)를 사용하여 300mm/min의 속도로 3번씩 점착력을 측정하고 평균값을 나타내었다.

5-1-1. 점착력

5-1-1-1. 상온 점착력

점착시트의 물성인 점착력을 측정하기 위해 상온(25℃)에서 20분, 1일, 3일, 5일 및 7일간 방치 후의 점착력 변화를 측정하였다.

5-1-1-2. 내열 점착력

점착시트의 내열 점착력을 측정하기 위해 점착시트를 70℃×7일 간 dry oven에 방치 후 꺼내어 하루 상온에서 방치 후 점착력(20분, 1일후)을 측정하였다.

5-1-2. Ball Tack

J. DOW 법 【7】 에 의하여 경사각 30°의 경사판 위에 점착테이프를 고정하여 10cm 상단에서 Ball을 굴려서 미치는 Ball의 크기로 Tack을 표시

한다. 이때 사용되는 Ball은 KS D 3525에서 규정한 고탄소 크로뮴 소재로 크기는 Ball의 지름 1/32 inch의 크기로부터 32/32 inch까지의 것을 사용하며 1/32 inch를 No.1, 32/32 inch를 No.32로 하여 Ball을 위에서 굴린 후 부착되는 가장 큰 Ball의 크기를 점착력으로 표시한다. 【11】

5-1-3. 응집력(Holding Power)

시편을 스테인리스(SUS 304) 강판에 접촉면적 25mm×25mm 되게 부착시키고 2kg의 고무 롤러로 1회 왕복 시키고 상온에서 20분 방치한 후 각도를 0°로 유지하여 하단에 1kg의 하중을 걸어 70°C×2시간 동안 dry oven에서 시편이 미끄러진 거리를 측정하였다. 【11】



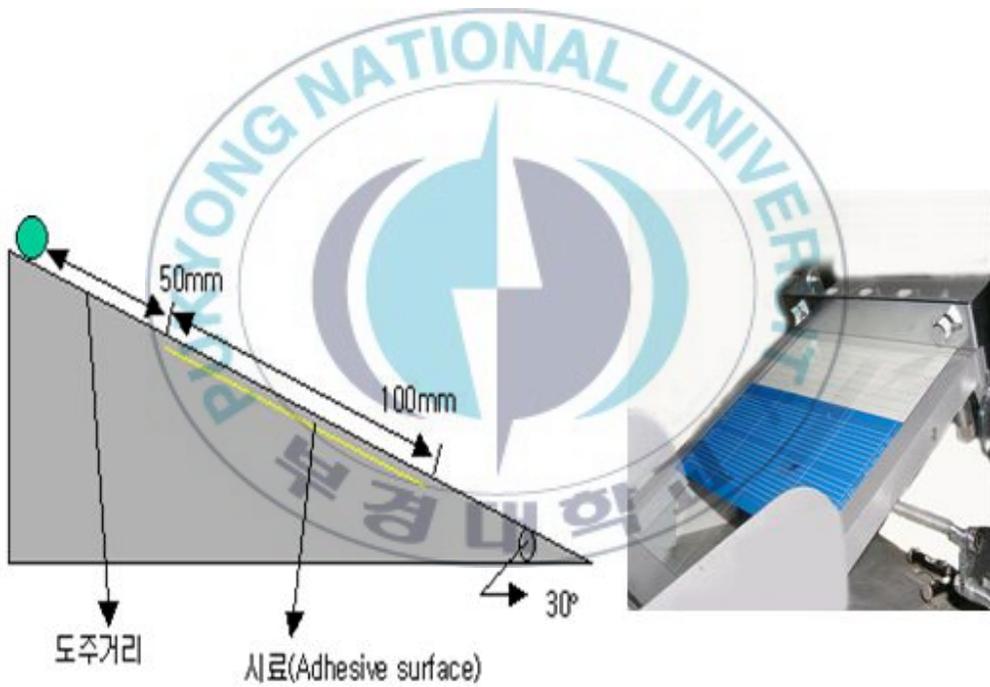


Figure 11. Ball Tack tester.



Figure 12. Diagram of a shear holding power test.

5-1-4. 수축률

점착시트를 10cm×10cm 크기로 잘라 알루미늄 판에 붙인 뒤 칼로 +자를 긋고 20분간 상온에서 방치 후 80℃×24시간 동안 dry oven에서 방치 후 수축된 가로, 세로의 길이를 광학 전자현미경을 사용하여 측정하여 전체 길이 10cm비율에 수축된 길이를 %화 하였다.

5-2. 결과 및 고찰

5-2-1. FT-IR 분석

합성된 점착제를 구조분석을 Perkin-Elmer사의 Spectrum100에 Pike사의 miracle ATR(45°)를 설치하여 분석하였다. 측정 범위는 4000 - 650cm⁻¹로 4회 scan하여 점착시트의 IR spectra를 측정 분석하였다.

EAH series와 BAH series 점착제의 가교 반응 전·후를 FT-IR로 분석하여 그 결과를 Figures 13-15에 나타내었다. 가교제를 달리하여 가교 후 IR을 측정한 결과, isocyanate 가교제는 점착제 말단의 -OH기와 반응하여 1530cm⁻¹에 우레탄 결합을 형성한 것을 알 수 있다. 그러나 epoxy가교제의 경우, 가교 반응 후 생성되는 C-O기가 acryl기와 중첩되어 가교 전후의 차이를 구분할 수가 없었다.

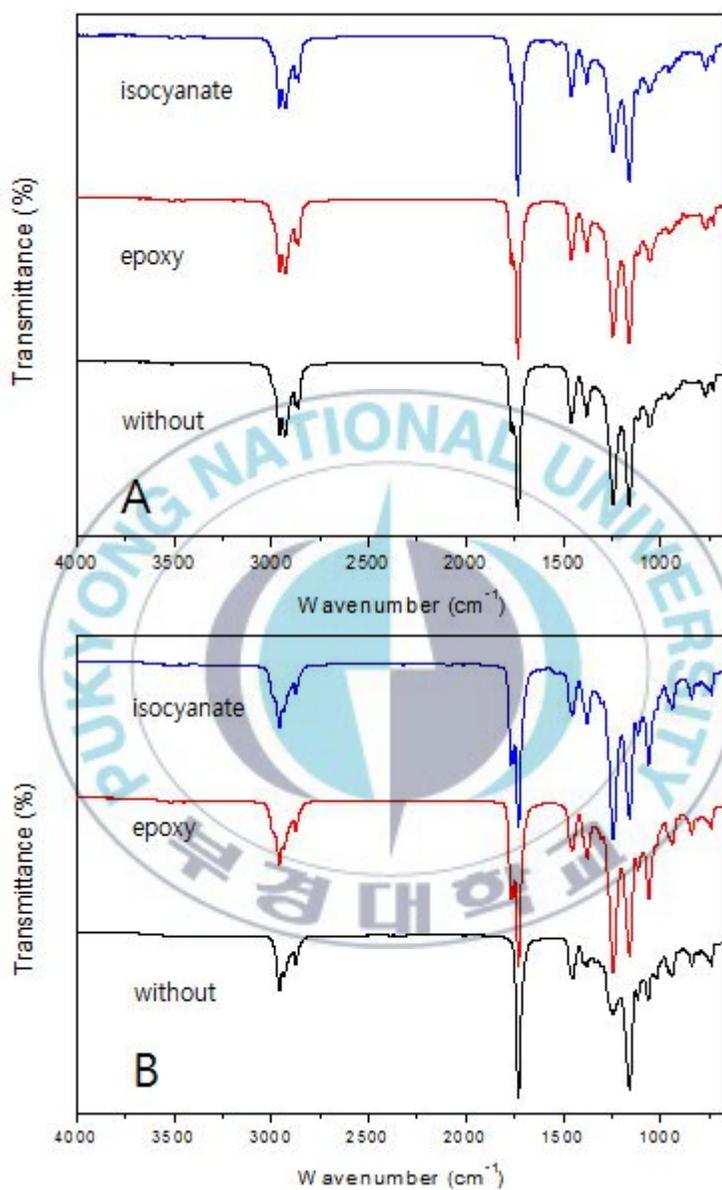


Figure 13. FT-IR spectra of PSA samples with different crosslinking agents(A: EAH-1, B: BAH-1).

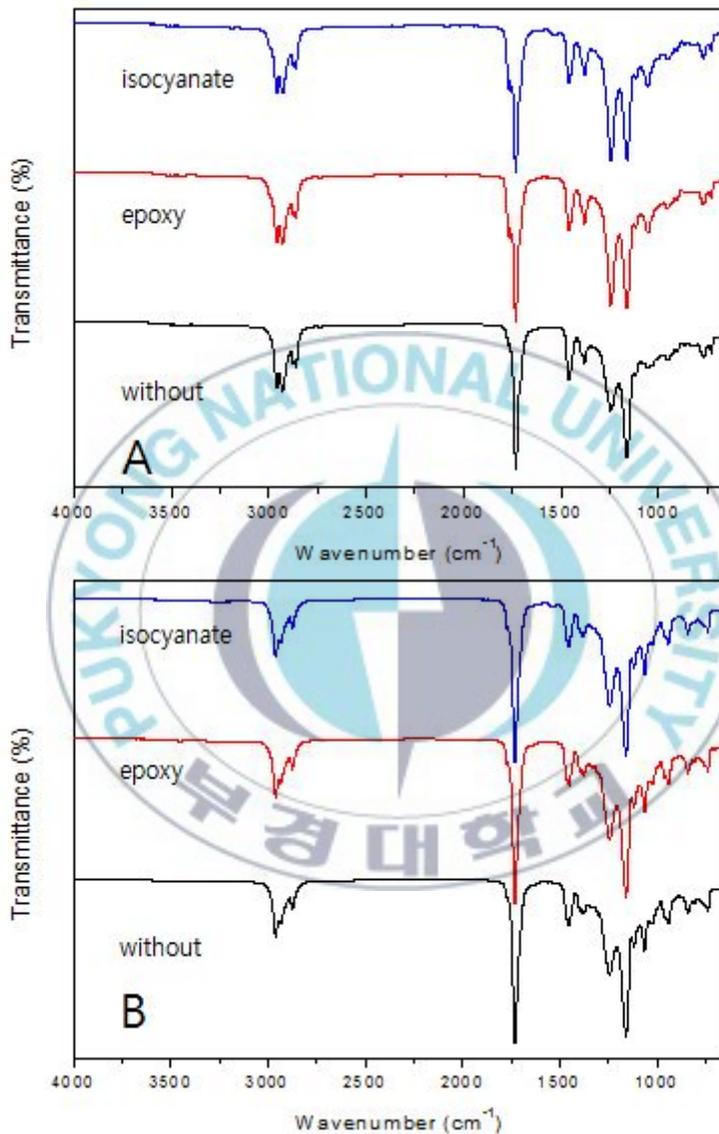


Figure 14. FT-IR spectra of PSA samples with different crosslinking agents(A: EAH-2, B: BAH-2).

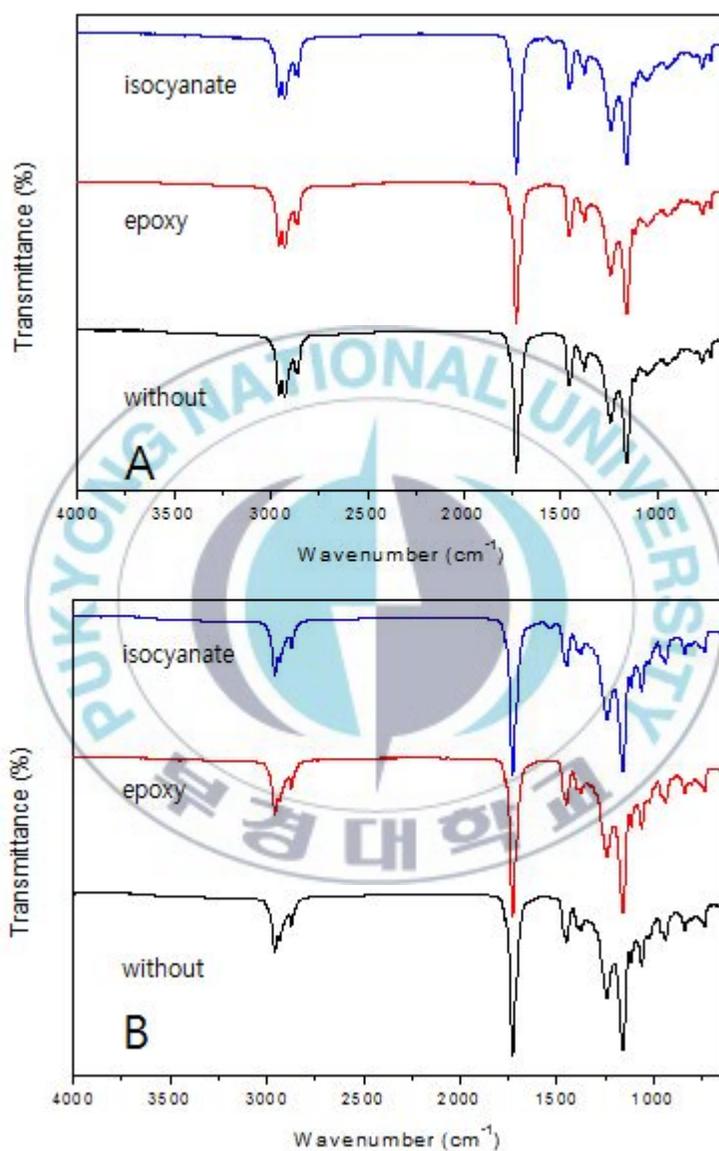


Figure 15. FT-IR spectra of PSA samples with different crosslinking agents(A: EAH-3, B: BAH-3).

5-2-2. 상온 점착력

Tables 7과 8에 상온 점착력의 측정결과를 나타내었는데 지지체의 종류(PET film 또는 PVC film)와 관계없이 BAH series보다는 EAH series가 더 높은 점착력을 보였고, AA(acrylic acid) 함량이 증가 할수록 점착력의 세기는 증가하였다. 그리고 가교제별로 비교했을 때 점착력은 epoxy > isocyanate 가교제 순으로 나타났다.

5-2-3. 내열 점착력

Tables 9와 10에 점착력의 측정결과를 나타내었다. 측정결과 내열점착력 측정 결과도 BAH series 보다는 EAH series가 더 높은 점착력을 보였고, AA 함량이 증가 할수록 점착력의 세기는 증가하는 것으로 나타났다. 그리고 가교제별로 비교 했을 때 점착력은 epoxy > isocyanate 가교제 순을 보였다. 지지체에 따른 결과를 보면 PET가 PVC에 비해 내열 점착력이 높게 나왔다. 이것은 PVC 시트 자체의 가소제 migration에 의한 영향으로 보인다.

5-2-4. Ball Tack

J. DOW 법에 의하여 Ball tack을 측정한 결과를 Table 11에 나타내었다. 점착력과 달리 EAH series가 BAH 보다 더 높은 결과를 보였고, AA 함량이 증가 할수록 Ball Tack은 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 Tg가 EAH series가 BAH series 보다 높기 때문이다.

가교제 별로 비교 했을 때도 epoxy > isocyanate 가교제 순을 보였다. 그 이유는 epoxy 경화제의 경우 가교 후 생성된 ether기가 유연한 것에 비해 isocyanate 경화제의 경우 urethane기와 amide기가 ether기에 비해 hard하기 때문에 Tack이 감소하는 것으로 판단된다.

Table 7. Peel strengths of PSA between PVC and SUS sheets at room temperature as a function of times

	Samples	Peel strengths (g/in)				
		20min	1day	3day	5day	7day
Epoxy	EAH-1	840	1,020	1,055	1,081	1,132
	EAH-2	970	1,170	1,358	1,413	1,648
	EAH-3	1,151	1,663	1,812	1,874	1,964
	BAH-1	588	863	913	940	994
	BAH-2	685	880	994	970	1,007
	BAH-3	790	1,207	1,244	1,390	1,652
Isocyanate	EAH-1	339	480	687	712	895
	EAH-2	678	728	857	880	1,137
	EAH-3	1,107	1,576	1,648	1,757	1,962
	BAH-1	278	285	330	347	483
	BAH-2	650	696	740	740	1,040
	BAH-3	778	1,114	1,130	1,295	1,340

Table 8. Peel strengths of PSA between PET and SUS sheets at room temperature as a function of times

	Samples	Peel strengths (g/in)				
		20min	1day	3day	5day	7day
Epoxy	EAH-1	804	853	988	1,026	1,110
	EAH-2	910	1,018	1,140	1,300	1,586
	EAH-3	979	1,350	1,555	1,750	1,818
	BAH-1	683	742	925	970	1,011
	BAH-2	880	910	1,062	1,099	1,170
	BAH-3	970	1,040	1,400	1,570	1,680
Isocyanate	EAH-1	305	380	405	424	476
	EAH-2	536	838	876	934	958
	EAH-3	926	995	1,070	1,350	1,670
	BAH-1	354	457	498	510	588
	BAH-2	520	636	722	763	809
	BAH-3	813	935	1,016	1,084	1,150

Table 9. Peel strengths of PSA between PVC and SUS sheets. The samples were pretreated at 70°C for 7 days

	Samples	Peel strengths (g/in)	
		20min	1day
Epoxy	EAH-1	92	200
	EAH-2	106	351
	EAH-3	409	588
	BAH-1	66	122
	BAH-2	92	307
	BAH-3	312	402
	EAH-1	28	37
	EAH-2	105	168
	EAH-3	148	267
Isocyanate	BAH-1	19	24
	BAH-2	87	100
	BAH-3	81	145

Table 10. Peel strengths of PSA between PET and SUS sheets. The samples were pretreated at 70°C for 7 days

Crosslinking agent	Samples	Peel strengths (g/in)	
		20min	1day
Epoxy	EAH-1	540	633
	EAH-2	694	770
	EAH-3	878	976
	BAH-1	560	765
	BAH-2	581	686
	BAH-3	652	850
Isocyanate	EAH-1	288	498
	EAH-2	536	615
	EAH-3	635	940
	BAH-1	280	356
	BAH-2	438	607
	BAH-3	554	775

Table 11. Results of ball tack test of PSAs with difference crosslinking agents

		Ball number	
		epoxy	isocyanate
PVC film sheet	EAH-1	14	11
	EAH-2	7	7
	EAH-3	7	6
	BAH-1	8	7
	BAH-2	7	6
	BAH-3	6	4
PET film sheet	EAH-1	14	10
	EAH-2	10	6
	EAH-3	5	4
	BAH-1	10	10
	BAH-2	6	4
	BAH-3	4	2

5-2-5. 응집력(Hoding Power)

Table 12 에 응집력 측정결과를 나타내었는데 AA의 함량이 늘어날수록 응집력은 더 좋아졌다. 가교제 별로 비교 했을 때 도 epoxy > isocyanate 가교제 순을 보였다. 그 이유는 관능기 모노머인 AA의 증가로 인한 -COOH기의 영향으로 -OH기와의 반응보다는 상대적으로 -COOH기와의 반응이 더 잘 진행 되면서 생성된 구조가 더 hard 해져서 응집력이 향상 되는 방향으로 진행된 것으로 보인다. epoxy의 경우 가교점이 4개인 반면 isocyanate의 가교점은 3개여서 가교구조가 rigid해 응집력이 좋아지는 결과로 판단된다.

5-2-6. 수축률

수축률 측정결과 EHA와 BAH 모두 AA함량이 늘어날수록 수축률이 감소하는 결과를 보였고, 지지체의 종류에 따른 비교를 보면 PVC film 보다 PET film의 수축이 더 양호 하였다. 이는 PET film이 PVC film 보다 내열성 더 좋은 이유 때문이다. 결과는 Table 13 에 나타내었다.

Table 12. Results of shear holding power tests(unit: mm)

:

Type of crosslinking agent		EAH-1	EAH-2	EAH-3	BAH-1	BAH-2	BAH-3
PVC film sheet	epoxy	25	0.17	0.05	0.18	0.04	0.03
	isocyanate	25	25	3.5	25	25	1.1
PET film sheet	epoxy	25	0.19	0.08	0.20	0.07	0.05
	isocyanate	25	25	3.2	25	25	1.0

Table 13. Results of contraction percentage(%)

Type of crosslinking agent		EAH-1	EAH-2	EAH-3	BAH-1	BAH-2	BAH-3	
PVC film sheet	epoxy	width	0.33	0.32	0.17	0.15	0.14	0.08
		length	0.25	0.26	0.30	0.15	0.15	0.06
	isocyanate	width	1.45	0.79	0.38	1.39	1.30	0.07
		length	2.70	1.75	0.61	3.20	1.69	0.1
PET film sheet	epoxy	width	0.15	0.17	0.11	0.15	0.12	0.11
		length	0.18	0.1	0.1	0.15	0.12	0.05
	isocyanate	width	0.20	0.09	0.08	0.16	0.07	0.05
		length	0.15	0.10	0.07	0.13	0.1	0.09

제 6 장 결론

용액형 아크릴 점착제를 제조하기 위하여 대표적으로 사용되는 주모노머 2-EHA, BA와 관능기 모노머인 AA, 2-HEMA를 사용하여 3원공중합체 (EAH, BAH)를 합성하였고, 합성된 아크릴 점착제에 2종류의 다른 가교제를 혼합하여 가교 시킨 후 가교하여 점착시트를 제조하여 그 점착 성능을 비교하여 다음과 같은 결론을 도출 하였다.

- 1) 용액 중합법을 이용하여 AA함량을 3 w%, 6 w%, 9 w% 달리한 고휘분이 40%인 3원 공중합체(EAH, BAH)를 용액을 합성하였다. 합성 결과 같은 모노머비로 합성 하였을 때 2-EHA를 주 모노머로 한 점착제 보다 BA를 주 모노머로 한 점착제의 점도가 더 높게 나오는 것을 알게 되었다.
- 2) 합성된 점착제를 2종류의 가교제(epoxy가교제, isocyanate가교제)를 각각 점착제에 사용하여 PET film, PVC film 두 가지 지지체 도포하여 점착시트를 제조하여 물성을 시험하였다. 모노머 별로는 2-EHA가 BA 보다 더 높은 점착력을 나타내었고, 각 점착제의 AA의 함량이 증가 할수록 점착력은 증가하였다. 유지력 및 수축률 역시 AA의 함량이 증가 할수록 훨씬 좋은 결과를 보였다. 하지만 Ball tack의 반대의 결과를 보였다.
- 3) 가교제 별 물성 비교시 2가지 가교제 중 epoxy 가교제가 가장 좋은 물성을 보였다.

4) 지지체에 따른 결과를 보면 PVC시트 보다 PET시트 의 물성이 높게 나옴을 확인하였다. 특히 내열 점착력에서 PVC시트의 점착력이 현저히 떨어졌다. 이것은 PVC시트 내부의 가소제의 migration의 영향으로 추측된다.



References

1. 점착제 및 점착제품 기술논문집, 한국 계면활성제 · 점착제 공업협동조합, (1999).
2. W.H. Shocut, U.S. Patent 3,965. (1845).
3. J. Delgado, L. M. Clemmens, and M. M. Sheridan, Proceeding of the International PSA Technoforum, Tokyo, Japan, P.33 (1997).
4. J. Delgado, D. J. Kinning, Y. Y. Lu, and T. V. Tran, Proceedings of the 19th Adhesion Society Meeting, P.342 (1996).
5. J. Y. Charneau, R. Berthet, C. Grigreau, Y. Holl, and E. J. Kleieitz, Adhes, 17, 169 (1997).
6. 이명천, 박명철, 서인선, 엄홍철, 점착제 기술의 이론과 실제, P.1-5 한국계면활성제 및 점착제 협동조합, (2002).
7. D. Satas, Handbook of Pressure-Sensitive Adhesive Technology, 1st Ed, (1982).
8. D. Satas, Handbook of Pressure-Sensitive Adhesive Technology, 2nd Ed, (1989).
9. D. Satas, Associates, Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology and Applications, (2002).
10. W. Demateau and J. M. Loutz, Rheology of Acrylic dispersion for Pressure Sensitive Adhesives, Prog. Org. Coat., 27, P.33-44(1995).
11. Testing Methods of pressure sensitive adhesive tapes and sheets, KS A 1107 (2004).
12. Glossary of terms used in pressure sensitive adhesive tapes and sheet, KS A 1106 (2004).
13. Istvan Benedek, Mikhail N, Feldstein, Technology of pressure-sensitive adhesives and products, (2009).

감사의 글

우선 오늘의 결실이 있기까지 지도를 해주신 이원기 교수님께 깊은 감사를 드리며 바쁘신 가운데에서도 심사와 지도를 해주신 박찬영 교수님, 유성일 교수님에게도 감사를 드립니다.

대학원을 무사히 마칠 수 있게 배려 해주신 (주) 건양 정연우 사장님께 진심으로 감사의 말씀드립니다. 그리고 바쁘신 와중에도 많은 도움을 주신 기술연구소 정신혜 이사님, 이상무 차장님, 박창욱 대리, 이현승 주임을 비롯한 (주) 건양 임직원 여러분께 감사를 드립니다.

그리고 논문 쓰는데 많은 도움을 준 실험실 선배이자 친구인 상익이에게 감사의 말씀을 전합니다.

항상 자식 걱정만 하시는 세상에서 가장 존경하는 우리 아버지, 어머니 그리고 언제나 큰 힘이 되어 주시는 장인어른, 장모님 그리고 모든 가족들에게 감사하고 모두 사랑합니다.

끝으로 오늘이 있기 까지 항상 힘이 되어준 사랑하는 아내와, 논문 쓴다고 제대로 놀아주지 못한 우리 아들 태현이, 그리고 엄마 뱃속에서 무럭무럭 자라고 있는 둘째 진주(태명) 모두 모두 사랑합니다.

2012년 12월 24일

김 판 수