



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 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](#)

공학석사 학위논문

EPDM의 점착력 향상을 위한 아크릴 모노머 그래프트 중합



2012年 2月

부경대학교 대학원

고분자공학과

고대용

공학석사 학위논문

EPDM의 점착력 향상을 위한 아크릴 모노머 그래프트 중합

지도교수 박 찬 영



이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함

2012年 2月

부경대학교 대학원

고분자공학과

고 대 용

고대용의 공학석사 학위논문을 인준함.

2012年 2月 24日



주 심 공학박사 유 성 일

부 심 공학박사 박 찬 영

부 심 공학박사 이 원 기



목 차

| | |
|--|-----|
| List of Tables | II |
| List of Figure | III |
| Abstract | IV |
| I. 서 론 | 1 |
| II. 이론적 배경 | 3 |
| II-1. 고무 그래프트 중합 | 3 |
| II-2. Ethylene propylene diene monomer(EPDM) | 4 |
| II-3. 아크릴산 에스테르 | 4 |
| II-3-1. Methyl methacrylate | 5 |
| II-3-2. Butyl acrylate | 5 |
| III. 실 험 | 6 |
| III-1. 실험재료 | 6 |
| III-2. 시험장비 | 8 |
| IV. 실험방법 및 측정 | 9 |
| IV-1. 점착제 합성 | 9 |
| IV-2. 물성 측정 | 10 |
| V. 결과 및 고찰 | 13 |
| VI. 결 론 | 32 |
| VII. 참고문헌 | 33 |

List of Table

Table 1. The Chemicals Used for the Experiments

Table 2. Polymerization Conditions of EPDM Graft with
Acrylic Monomer



List of Figures

Figure 1. Molecular structure of EPDM

Figure 2. Graft polymerization of acrylic monomer onto EPDM

Figure 3. FT-IR spectrum of EPDM and M-3

Figure 4. FT-IR spectrum based on the amount of MMA

Figure 5. FT-IR spectrum based on the amount of BA

Figure 6. Solid contents at different contents of acrylic monomer

Figure 7. Graft ratio at different contents of acrylic monomer

Figure 8. Peel strengthes at different contents of acrylic monomer

Figure 9. Gel contents at different contents of acrylic monomer

Figure 10. Loop tacks at different contents of acrylic monomer

Figure 11. Tensile strengthes based on the amount of MMA

Figure 12. Tensile strengthes based on the amount of BA



The graft polymerization of acrylic monomer for improve adhesion of EPDM

Dae Yong Go

*Department of Polymer Engineering. Graduate School.
Pukyong National University*

ABSTRACT

Ethylene propylene diene monomer rubber (EPDM) is excellent in the weatherability, ozone resistance and heat resistance. However, adhesion of EPDM to most adherend is lower than the natural rubber and SBR. In this study, graft polymerization of acrylic monomer such as methyl methacrylate(MMA), butyl acrylate(BA) with EPDM was carried out for improving adhesion force of EPDM. Then gel content, peel strength, tensile strength and elongation were evaluated. With the increase of monomer content the gel content was increased.

When the weight ratio of EPDM and acrylic monomer was 1:0.1 the peel strength obtained was the highest level. As the content of the acrylic monomer increases tensile strength was increased, but elongation was decreased.

I. 서론

감압접착제(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 산업이 발전함으로서 산업 각 분야에 걸쳐 고기능성의 점착 테이프를 필요로 하게 되었고 그 시장도 점점 커져가고 있는 실정이다 [2-4]. 특히 전기·전자 절연성 테이프, 자동차용 테이프, 의료용 테이프, 라벨용 테이프, 건축·토목의 양생 및 방수용 테이프, 가정용 테이프, 마스킹 테이프, 표면보호용 테이프, 강관가공용 테이프, 도로표시용 테이프 등 다양한 용도로 사용되어지고 있다.[5-8]

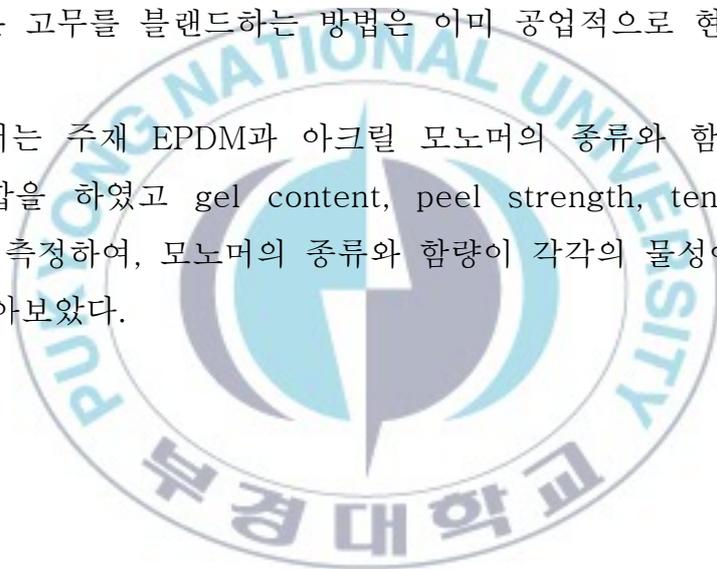
점착제를 제품형태로 분류해 보면 용액형, 유화형, 핫멜트형 및 액상경화형 등의 형태로 만들어지나 일반적으로 용액형과 유화형으로 대별된다[9]. 유화형에는 아크릴계 점착제와 고무계 점착제가 있다. 유화형은 물을 매체로 사용하기 때문에 유기용매를 사용할 때 보다 내수성이 떨어지는 단점이 있으나 도포 가공시 안전위생, 무공해 등의 장점이 있다. 그리고 용액형은 고무계 점착제, 아크릴계 점착제 및 실리콘계 점착제가 있으며 톨루엔 및 에틸아세테이트 같은 유기용매를 사용하여 제조되고 무용제형에는 핫멜트형 점착제가 대부분을 차지하고 있다. 또한 구성 성분으로 분류하면 고무계, 비닐계, 실리콘계, 아크릴계 등으로 나눌 수 있다[10-12]. 아크릴계 점착제는 아크릴산 고급에스테르류를 주성분으로 하는 라디칼 중합체로 고무계와 실리콘계 점착제가 가지지 못한 내후성, 내열성, 내유성이 우수하며, 고분자 분자중에 임의의 극성기를 유도하면 목적에 맞는 점착제를 비교적 용이하게 만들 수 있는 특징을 가진다. 또한 빛과 산소에 노출이 되어도 투명성과 점착력에 변화가 적으며 젖은(wetting) 상태에서도 좋은 점착성을 띠고 독성이 적어 알러지(allergy) 반응을 일으키지 않으므로 외과 수술용 테이프와 식품 포장에 사용되며 종이와 나무 같은 다공성 표면을 잘 고착시키므로 실용면에서 여러 가지로 가치가 크다[13-16]

한편 고무계는 예전부터 가장 널리 사용되는 점착제로서 점착력과 피착면과의 밀착성은 좋으나 불포화기를 함유하고 있기 때문에 내열성과 내후성이 약하고 온도변화에 따라 유동성이 심하므로 고온에는 부적합하다는 단점이

있다. 그러나 고무계 중 EPDM(Ethylene propylene diene monomer rubber)은 최초 개발된 이래 오늘에 이르기 까지 수요가 비약적으로 신장되었으며 클로로프렌 고무나 아크릴로 니트릴고무를 능가하는 위치를 점하게 되었다. 이는 EPDM의 우수한 특성 때문인 것으로서 예를 들면 내열성, 내후성, 내오존성, 내약품성 등의 특성이 사용실적이 늘어나는데 따라 일반에게 널리 인식되는 한편 가공성을 중심으로 끊임없는 품질개선을 이룩한 결과 오늘날과 같은 적극적인 사용의 결실을 얻은 것이라고 본다.

하지만 EPDM은 천연고무에 비해 분자응집 에너지가 적기 때문에 천연고무, SBR과 같은 정도의 점착성을 보이지 못하는 단점이 있다. EPDM의 점착성을 향상시키기 위해 증점제의 첨가나 극성기의 도입에 의한 개질 또는 점착성이 좋은 고무를 블랜드하는 방법은 이미 공업적으로 현장에서 상용되어지고 있다.

본 연구에서는 주재 EPDM과 아크릴 모노머의 종류와 함량을 달리하여 그래프트 중합을 하였고 gel content, peel strength, tensile strength, elongation을 측정하여, 모노머의 종류와 함량이 각각의 물성에 미치는 영향에 대하여 알아보았다.



II. 이론적 배경

그래프트 공중합체는 블록 공중합체와 비슷한 열역학적 거동을 보이고, 거의 직접적으로 두 상의 존재를 알 수 있다. 그러나 그들의 거동에 대한 해석은 그 용액물성과 관련되어 있다. 그래프트 공중합체의 상분리 구조에 대해서는 많은 연구가 되어왔지만 내충격 폴리스티렌(HIPS)과 ABS수지 같은 고무강화 플라스틱등에 한정되어 있고, 그나마 그래프트 공중합체에 대해서는 블록공중합체 만큼 분자구조와 상분리 거동 사이의 관계에 대한 분석은 되어 있지 않다.

II-1 고무 그래프트 중합

고분자 사슬 사이의 용해도 파라미터차는 중요한 역할을 한다. 그 차이가 너무 작으면, 결정화로부터 에너지 기여가 없을 때 적절치 못한 상분리가 일어난다. 반면에 그 차이가 너무 크면 그 물질은 뛰어난 강도를 갖지만 가공이 어렵게 된다. 고무특성을 갖기 위해서는 한 성분고분자는 해당 온도에서 높은 사슬 유연성을 가져야만 하고 다른 성분 고분자는 유리상이거나 높은 결정화도를 가져야 한다. 게다가 고무상 고분자는 주쇄이어야만 하는데 그 이유는 사슬의 얽힘(entanglement)이 높은 변형하에서도 견딜 정도로 탄성을 가지기 전에 연질상(soft phase)과 경질상(hard phase) 사이에 갇혀야 하기 때문이다. 질긴 주쇄에 결합된 고무상 곁사슬(side-chain)은 얽힘이 풀림으로써 생기는 자유로운 말단을 가질 수 있다. 이상적인 고무상 그래프트 공중합체는 모든 주쇄사슬이 정확하게 두 개의 유리상 또는 결정상의 곁사슬을 가진다고 가정할 수 있다.

고분자 주쇄에서의 특정위치에서 개시가 일어나도록 라디칼 그래프팅 공정을 화학적으로 제어하거나 라디칼 사슬이동으로의 반응성을 증진시킬 수 있도록 주쇄에 반응위치를 도입시켜 반응성을 증진시키려는 시도등이 이뤄져 왔다.[17-18] 그래프팅 효율은 주쇄에 붙어있는 그래프트 사슬 고분자의 비율로 정의된다. 주쇄분자당 그래프트 위치의 수와 얽힘 그물 속에 주쇄분자가 어느 정도 들어있는가에 대해서는 거의 연구된 바가 없다. 단량체의 전환율이 높을 때 겔이 형성되는 것이 열가소성 고무를 만들기 위한 자유 라

디칼 그래프팅 공정에서의 문제점이다.

II-2. EPDM

-50°C에서 에틸렌과 프로필렌을 작용시키면 고무상(狀)의 중합체가 생긴다. 이 중합체는 이중결합이 적어서 가황(加黃)을 할 수 없어 성형하기가 곤란하므로 다이사이클로펜타다이엔 등의 제3성분을 가하여 3원 혼성중합시키면 이중결합을 많이 함유하는 터폴리머(3성분 고분자물질)를 얻는다. 이것을 EPDM이라 한다. EPDM은 화학적으로 안정하며, 가황한 것은 물리적 성질이 천연고무와 SBR의 중간성질을 보인다. 견고한 고분자 구조를 갖춤으로 인해 내후성과 내오존성이 타 합성고무보다 우수한 특징을 갖고 있기 때문에 자동차부품, 전기/전선 절연 피복 소재, 건축용 Roofing Sheet, 타이어튜브, 일반산업용 고무부품소재 등 우리의 생활속에서 다양하고 폭넓게 활용되고 있다.



Figure 1. Molecular structure of EPDM

II-3. 아크릴산 에스테르

아크릴산 에스테르는 아크릴산과 알코올로부터 생성되는 에스테르의 총칭으로서 $CH_2=CHCOOR$ 의 기본적인 구조를 가지고 있다. 실험실에서는 진한 황산을 촉매로 하여 아크릴산과 알코올을 반응시키면 얻을 수 있다. 공업적으로는 메틸에스테르가 가장 중요하며, 아세틸렌·메탄올·니켈카르보닐을 사용한 레페법에 의해 제조되었으나, 현재는 프로필렌의 접촉산화에 의해 제조

된 아크릴산을 메탄올로 에스테르화하는 제조법으로 바뀌어가고 있다. 이 방법에서는 프로필렌 675 kg과 메탄올 400 kg으로부터 1 t의 아크릴산메틸 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$ 이 얻어진다. 고급알코올의 에스테르는 아크릴산메틸로부터 에스테르교환반응을 이용하여 합성한다. 메틸에스테르로부터 헥사데실에스테르까지의 동족체는 어느 것이나 상온에서 액체이다. 저급알코올의 에스테르는 불쾌한 냄새가 나고 독성이 강하므로 흡입이나 피부 접촉을 피해야 한다. 과산화물·빛·열 등에 의해 중합을 일으키기 쉽고, 중합사슬 사이에 다리결침을 일으키므로 아크릴수지의 원료가 된다. 공업적으로는 메틸에스테르 외에 에틸, 부틸, 2-에틸헥실에스테르가 쓰인다. 주요 용도는 아크릴섬유의 개질(改質), 도료·접착제 등이며, 모두 혼성중합체가 쓰이고 있다.

II-3-1. Methyl methacrylate

α -메타아크릴산메틸이라고도 한다. 화학식 $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$, 녹는점 -48.2°C , 끓는점 101°C , 비중 0.9440(20°C)이다. 에스터 냄새가 나는 무색 투명한 액체로, 물에는 약간 녹으나 대부분의 유기용매에는 잘 녹는다. 빛·열·방사선·과산화물 등에 의해서 쉽게 중합을 일으켜 메타아크릴수지(樹脂)가 된다. 공업적으로는 아세톤에 사이안화수소를 작용시켜 아세톤사이안하이드린을 만들고, 이것을 진한 황산으로 탈수하여 메탄올 처리를 하여 제조한다. 공업적으로 메타아크릴수지, 불포화 폴리에스테르수지의 원료로서 중요하다.

II-3-2. Butyl acrylate

화학식 $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_2$, 녹는점 -64°C , 끓는점 147°C , 비중 0.894(25°C)이다. 부틸 아크릴레이트 모노머는 공중합체의 기반으로서 코팅, 접착제, 잉크, 윤활유, 포화제, 플라스틱 등으로 상당한 장점을 제공한다.

Ⅲ. 실험

Ⅲ-1. 실험재료

그래프트 중합에서 뼈대가 되는 주재 EPDM 고무는 금호폴리캠 회사의 KEP 570P grade를 사용하였으며, 아크릴 모노머로 사용된 methyl methacrylate(이하 MMA)와 butyl acrylate(이하 BA)는 일본 Junsei 회사에서 생산하는 GR grade를 사용하였고, 용매인 toluene도 같은 회사의 제품을 선택하였다. 개시제인 benzoyl peroxide(이하 BPO)는 Samchun Chemicals 회사의 제품을 상온에서 클로로포름에 용해시킨 후 다량의 메탄올에 주입시켜 재침전법으로 정제하여 사용하였다[19]. 실험에 사용된 재료는 다음 Table 1에 나타내었다.



Table 1. The Chemicals Used for the Experiments

| | Grade | Remark |
|---------|---------|-------------------|
| EPDM | KEP570P | 금호폴리켄 |
| MMA | GR | Junsei |
| BA | GR | Junsei |
| Toluene | GR | Junsei |
| BPO | 1급 | Samchun Chemicals |



III-2. 시험장비

III-2-1. FT/IR spectrometer

적외선 분광법은 물질과 적외선간의 에너지 교환 현상을 이용한 측정법이다. 특정 물질의 적외선 흡수 스펙트럼은 그 물질의 화학적, 물리적 특성들에 관한 매우 중요한 정보를 제공한다. 일반적으로 적외선 분광법은 유기화합물의 분석에 폭넓게 적용되고 있으며 다원자 무기 화합물과 유기 금속 화합물의 분석에도 매우 유용하다.

본 실험에서는 EPDM과 아크릴 모노머의 중합과정에서 샘플을 취하여 과량의 acetone에 침전하여 insoluble phase를 얻은 후 toluene에 녹여 IR cell(AgCl)을 이용하여 측정하였으며 측정결과 얻은 자료는 EPDM과 아크릴 모노머의 합성과정에서 반응의 여부를 확인하는데 사용하였다. 기기는 Jasco 회사의 FT/IR-4100을 사용하였다.

III-2-2. Universal testing machine

만능 재료 시험기라고도 하는 Universal testing machine(UTM)은 인장, 압축, 굽힘, 전단 등의 시험을 할 수 있다. UTM에는 유압식과 공간(槓桿)식 2종이 있다. 앞에 것의 대표적인 것은 암슬러식, 뒤의 것은 올젠식이 있고, 또 공간식에는 모르식이 있다. 본 실험에서는 합성물의 인장강도와 신장률 테스트를 위해 Daekyung Tech 회사의 UTM이 사용되었다. 측정조건은 ASTM D 412에 따라 Dumbbell No 3를 사용하여 500 mm/min 속도와 100 kgf Load Cell 조건으로 25 ± 1 °C에서 측정하였다.

III-2-3. Texture analyser

Texture analyser는 인장, 압축 기능을 이용하여 가공식품, 농산물, 점착, 제약, 화학, 임산가공학, 섬유산업 그리고 포장 산업에 이르기까지 다양한 제품과 원료의 물리적 성질을 측정하여 분석하는 기기로서 넓은 받침대 위에 시료를 놓고 Probe를 아래 위로 이동 시켜 안정되고 신속하게 시험 할 수 있다. 본 실험에서는 MHK상사의 TAXTplus를 사용하여 합성물의 peel strength와 loop tack을 측정하였다.

IV. 실험방법 및 측정

IV-1. 점착제 합성

실험에 사용한 점착제는 EPDM-g-Acrylic monomer 점착제로서 반응 공식은 다음 Figure 2에 나타내었고, 용액중합을 통해 고형분 5 wt%로 설계되었다. EPDM : 아크릴 모노머의 조성을 100 : 10, 100 : 30, 100 : 50 세 가지 비율로 변화시켰고, 아크릴 모노머로는 methyl methacrylate(이하 MMA), butylacrylate(이하 BA) 두 가지를 사용하였다. BPO는 아크릴 모노머 첨가량에 대해 10 PHR(part per hundred resin)로 고정하였다. 반응용기는 500 ml 4구 flask에 EPDM 15 g과 toluene 285 g을 혼합하여 넣고 oil bath를 이용하여 100 °C로 가열하고 EPDM이 완전히 용융되는 것을 확인한 후 BPO를 완전히 용해시킨 아크릴 모노머를 첨가하여 6 hr 동안 라디칼중합을 하였다. 그래프트 중합에 사용된 조성은 Table 2에 나타내었다.



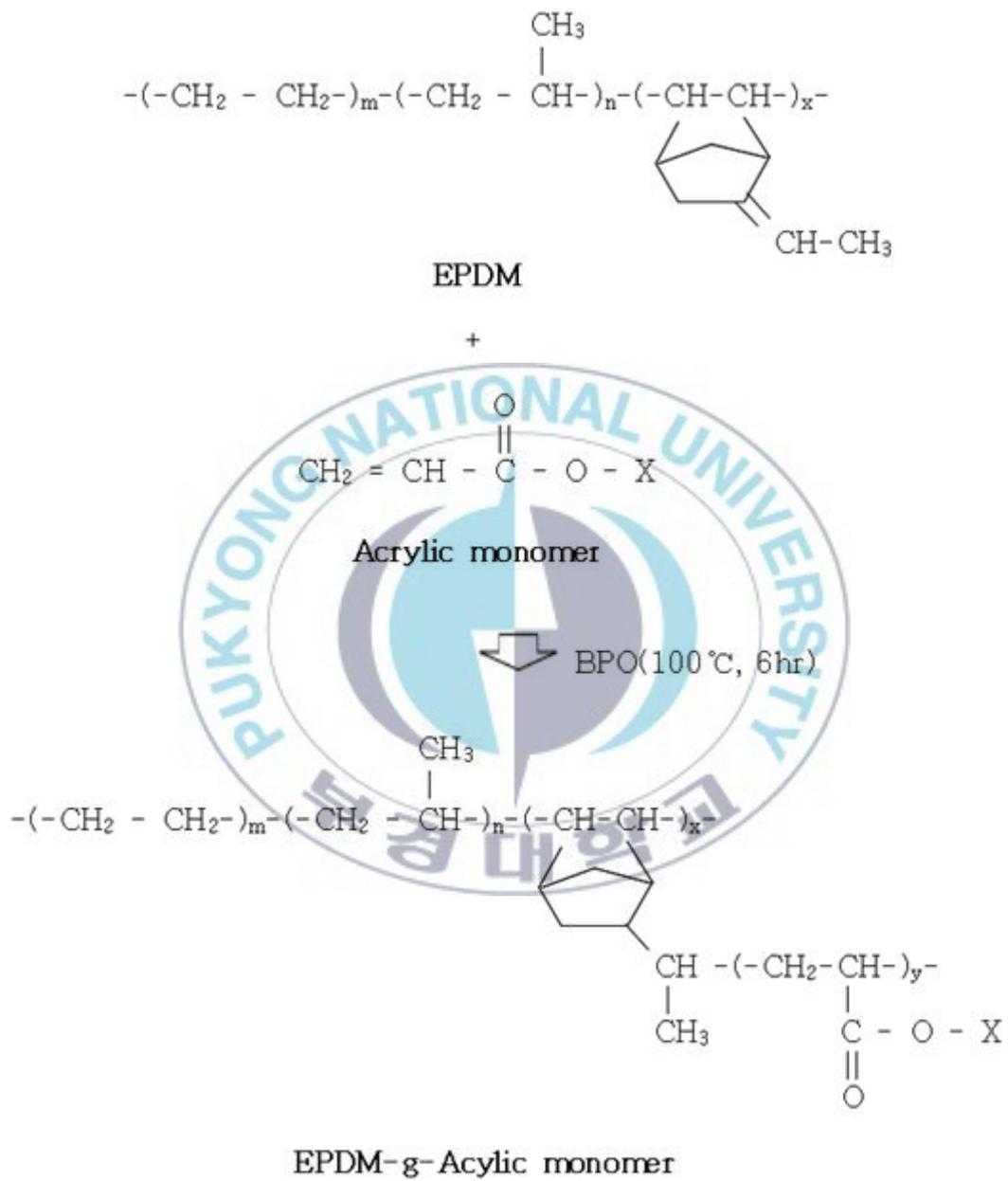


Figure 2. Graft polymerization of acrylic monomer onto EPDM



Table 2. Polymerization Conditions of EPDM Graft with Acrylic Monomer

| | M-1 | M-2 | M-3 | B-1 | B-2 | B-3 |
|------------|------|------|------|------|------|------|
| EPDM(g) | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| MMA(g) | 1.5 | 4.5 | 7.5 | | | |
| BA(g) | | | | 1.5 | 4.5 | 7.5 |
| BPO(g) | 0.15 | 0.45 | 0.75 | 0.15 | 0.45 | 0.75 |
| Toluene(g) | 285 | 285 | 285 | 285 | 285 | 285 |



IV-2. 물성 측정

IV-2-1. FT-IR 분석

EPDM과 아크릴 모노머의 중합 과정에서 샘플을 취하여 nonsolvent로서 과량의 acetone을 가하여 침전시키고 insoluble phase를 얻은 후 toluene에 녹여 IR cell(AgCl)을 이용하여 측정하였으며, MMA와 BA 두 아크릴 모노머가 공통적으로 가지고있는 에스테르기의 C=O stretching 피크 ($1750\sim 1730\text{ cm}^{-1}$)를 확인하여 중합의 여부를 판단하였다.

IV-2-2. 고형분 측정

합성한 시료 0.1 g을 hot plate를 사용하여 건조하였고, 용매로 사용된 toluene의 끓는점(110°C)보다 높은 120°C 조건에서 실시하였다. 약 2시간 건조 후 무게 변화가 없는 것을 확인하였고 3회 측정하여 평균값을 사용하였다.

IV-2-3. Adesive properties

점착물성은 peel strength와 loop tack을 측정하였다. 점착력 시험용 시편의 제조 순서는 다음과 같다. 합성한 점착제를 PET필름 (약 $50\ \mu\text{m}$)에 부은 다음 YOSHIMITSU 사의 YBA-형 바코터를 이용해 $40\ \mu\text{m}$ 로 도포하였다. 도포된 필름을 120°C 의 dry oven에서 300초 동안 건조시킨 후 25 mm 너비로 자른다.

Peel test는 점착력을 측정하는 방법으로서, 앞서 제작한 시편을 스테인리스스틸(SUS-304) 시험판에 접착면을 아래로 해서 2 kg 고무롤러로 8회 왕복 부착시킨다. 부착 후 24 hr이 경과한 뒤에 300 mm/min의 측정 속도로 $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 에서 Texture analyzer를 사용하여 3회 측정하고 평균값을 사용하였다.

Loop tack test는 압력에 민감한 점착제의 초기점착력을 측정하는 방법으로서 앞서 제작한 시편을 유리 시험판에 300 mm/min의 측정 속도로 $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 에서 Texture analyzer를 사용하여 3회 측정하고 평균값을 사용하였다.

IV-2-4. Gel content

겔 함량은 합성한 점착제 구조 내의 가교 정도를 알려주는 지표이다. 측정 방법은 합성한 점착제의 일부를 Actone에 침전하여 얻은 고형물을 110 °C로 가열된 진공오븐에서 3시간 건조하여 샘플을 얻는다. 얻어진 샘플을 상온(25 °C)에서 용매로 사용된 toluene에 넣고 magnetic bar를 이용해 2시간 동안 교반한 후, 필터를 이용하여 용해되지 않고 잔류하는 고분자를 분리하였다. 분리된 고분자를 일정한 무게를 나타낼 때까지 120 °C에서 건조하였다. 겔 함량은 다음의 식 (1)과 같이 계산이 된다.

$$\text{Gel content(\%)} = W_b / W_a \times 100 \quad (1)$$

이 때 W_a 는 toluene에 용해하기 전의 샘플의 무게이고, W_b 는 Toluene에 용해되지 않고 filter paper에 잔류한 샘플의 무게이다.

IV-2-6. 인장강도 및 신장률

인장강도는 시편이 인장 하중에 의해 파단할 때의 최대응력을 말하는 것으로 ASTM D 412에 따라 Dumbbell No 3를 사용하여 500 mm/min 속도와 100 kgf Load Cell 조건으로 25 ± 1 °C에서 측정하였다. 신장의 경우 기기에 장착된 카메라로 시편 파단시의 거리를 측정하였다. 합성한 점착제 100 g을 petri dish에 부어 상온건조 하여 고무상의 sheet를 만들어 너비 5 mm로 시편을 제작하였다.

V. 결과 및 고찰

V-1 그래프트중합 분석

본 연구에서는 주재인 EPDM 고무에 아크릴 모노머를 그래프트 중합하여 EPDM-g-Acrylic monomer 점착제를 제조하였다. Acrylic monomer로는 앞서

언급된 Table 2의 조성과 같이 MMA와 BA 두 가지가 사용되었으며, 각각 EPDM과 Acrylic monomer의 비가 100 : 10, 100 : 30, 100 : 50의 세 가지로 합성되었다. 먼저 EPDM-g-Acrylic monomer 점착제의 합성 여부를 고찰하기 위하여 측정한 적외선 분광분석(FT-IR) 스펙트럼을 Figure 3에 나타내었다.

EPDM과 Acrylic monomer의 구조 중 Acrylic monomer에만 존재 하는 ester기의 C=O stretching peak($1750\sim 1730\text{ cm}^{-1}$)를 관찰 하였다. 그래프트 중 합을 하지 않은 순수 EPDM의 경우 C=O stretching peak가 나타나지 않았지만 MMA 7.5 g을 중합에 사용한 M-3의 경우 1730 cm^{-1} 부근에서 강한 피크를 확인할 수 있었다.



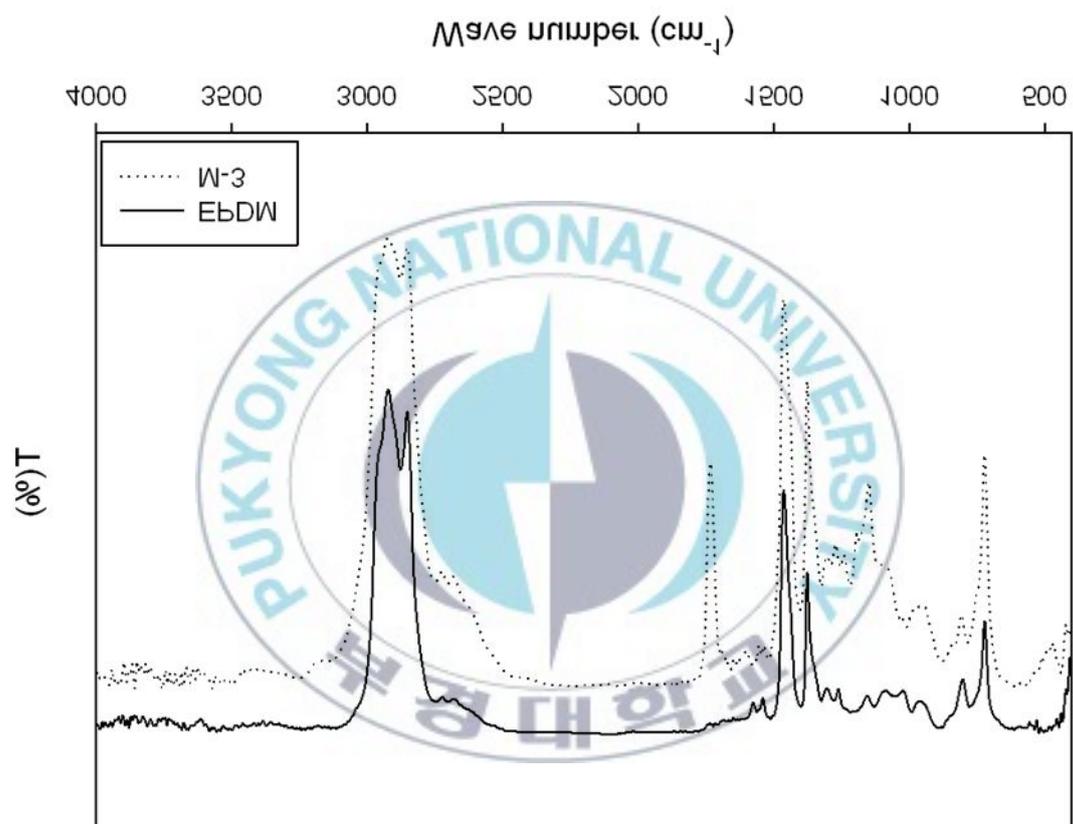


Figure 3. FT-IR spectrum of EPDM and M-3

Figure 4와 5에서 EPDM 대비 아크릴 모노머의 양이 증가 할수록 MMA를 사용한 그룹과 BA를 사용한 그룹 모두 1750~1730 cm^{-1} 에서 아크릴 모노머 내 에스테르기의 C=O stretching 피크의 강도가 강해지는 것으로 미루어 아크릴 모노머의 양이 증가할수록 그래프트율이 증가함을 알 수 있었다.



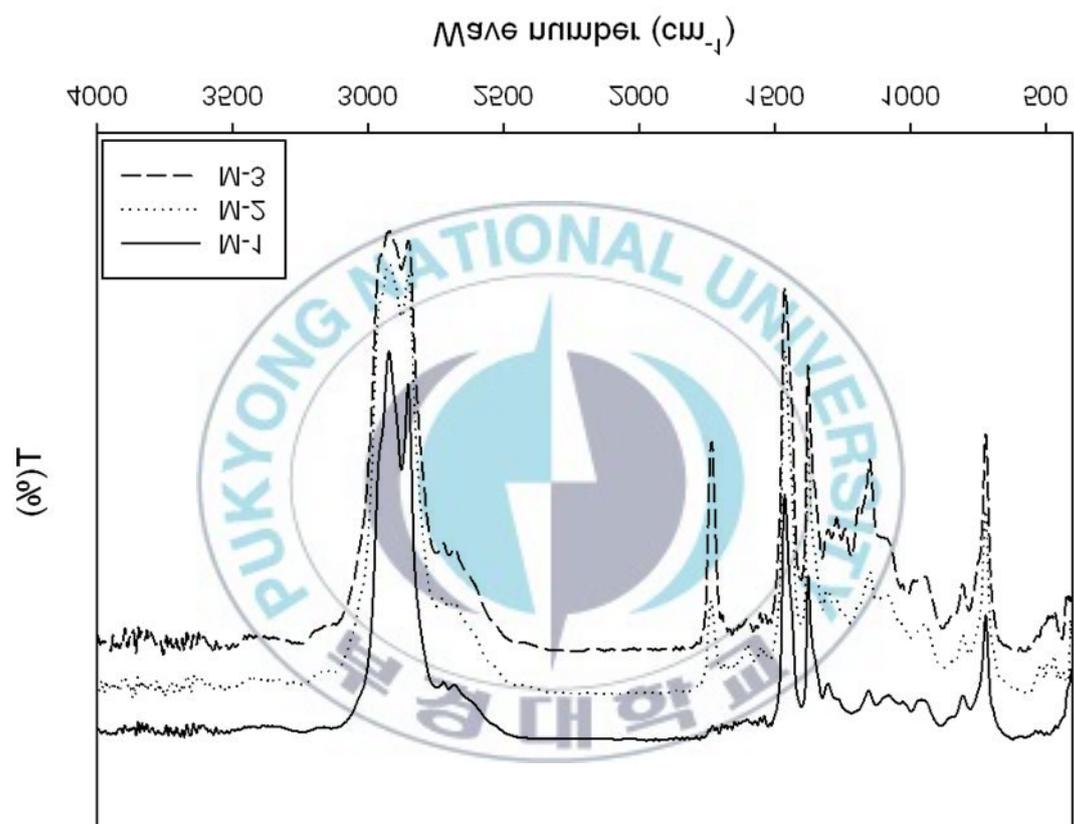


Figure 4. FT-IR spectrum based on the amount of MMA

Figure 6에서 아크릴 모노머 첨가량에 따른 점착제의 고형분을 나타내었다. EPDM 대비 아크릴 모노머 첨가량에 따라 MMA그룹과 BA그룹 모두 고형분이 증가함을 확인 할 수 있는데 이는 위의 FT-IR 데이터의 결과와 같이 아크릴 모노머의 첨가량이 증가함에 따라 합성된 점착제의 그래프트율이 증가했다고 판단할 수 있다. 그래프트율은 측정된 고형분을 이용하여 그래프트된 아크릴 모노머의 무게를 구하고 다음 식 (2)를 이용하여 계산하였고 Figure 7에 나타내었다.

$$\text{Graft ratio}(\%) = (W_g / W_e) \times 100 \quad (2)$$

이때 W_g 는 그래프트된 아크릴 모노머의 무게이고, W_e 는 사용된 주재 EPDM의 무게이다.



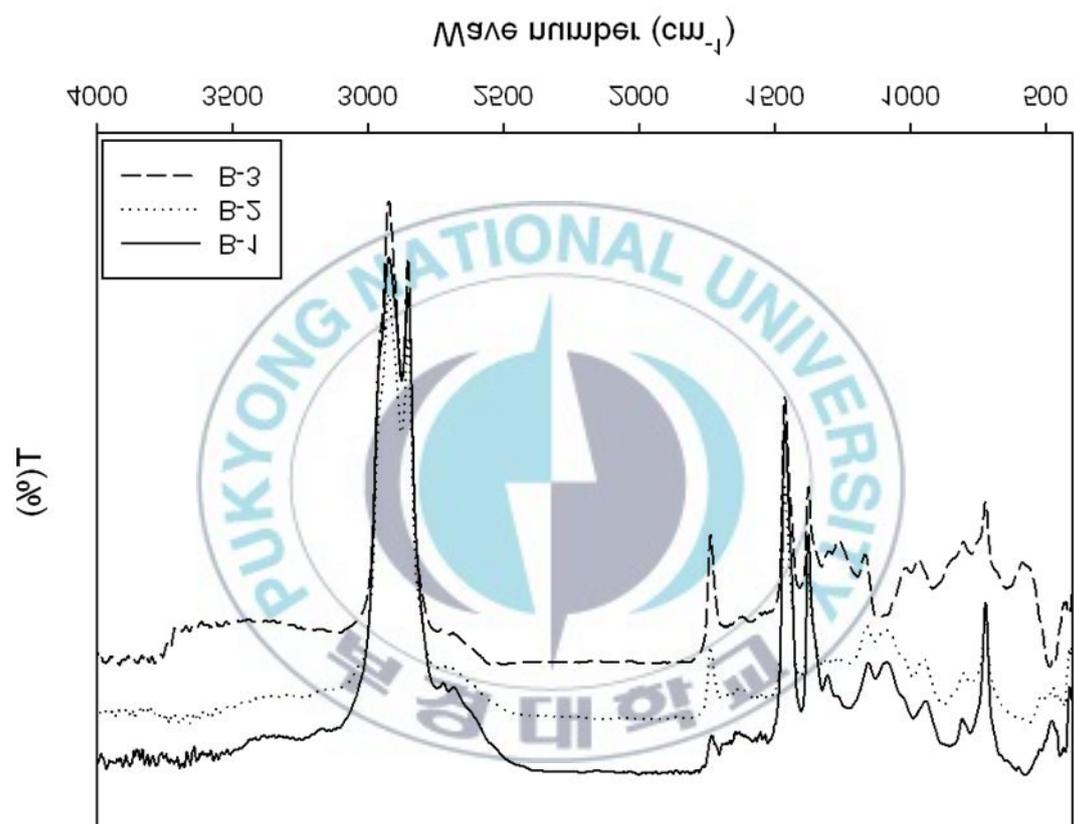


Figure 5. FT-IR spectrum based on the amount of BA



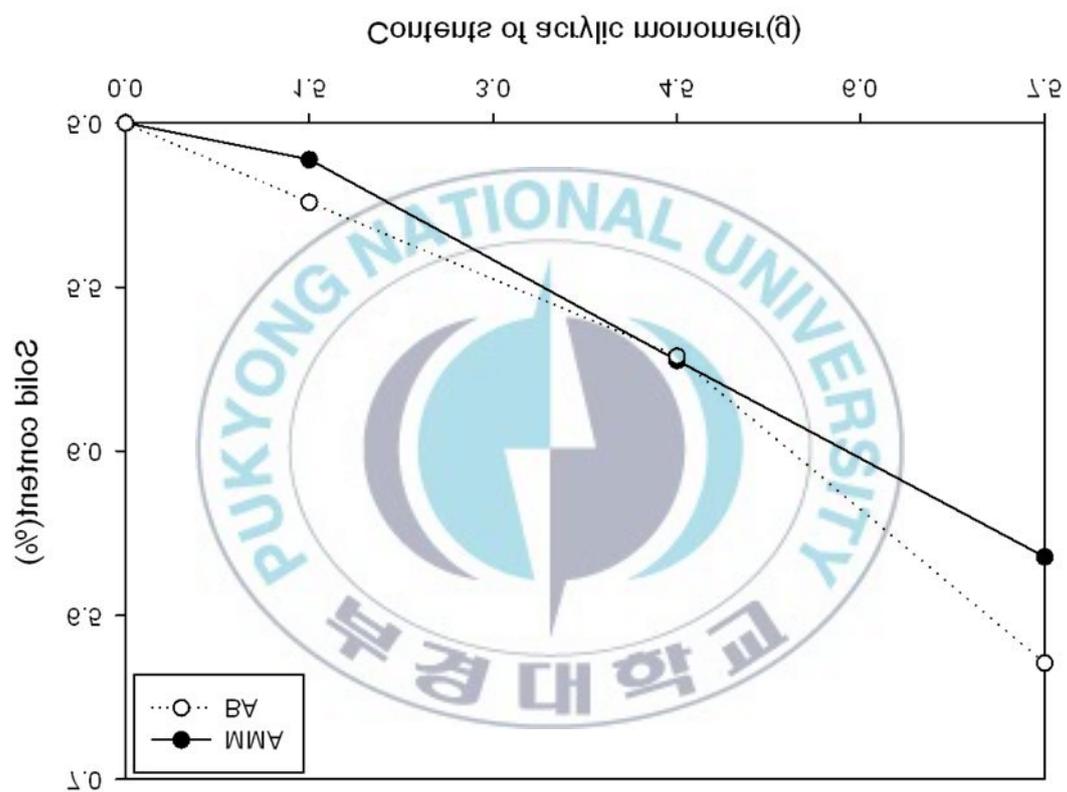


Figure 6. Solid contents at different contents of acrylic monomer

Figure 7에서 MMA그룹은 모노머의 첨가량이 1.5 g에서 graft ratio(이하 GR)가 27%, 4.5 g에서 53%로 26% 증가하여 약 두 배가 되었지만 7.5 g 첨가하였을 경우는 72%로 19% 증가하여 증가폭이 줄어들었다. BA 그룹은 모노머의 첨가량이 1.5 g에서 GR이 53%, 4.5g에서 53%로 거의 변화가 없었으나 7.5 g 첨가하였을 경우는 72%로 19% 증가하였다. 본 실험에서는 BA그룹이 MMA 그룹보다 그래프트율이 좋다고 판단된다.



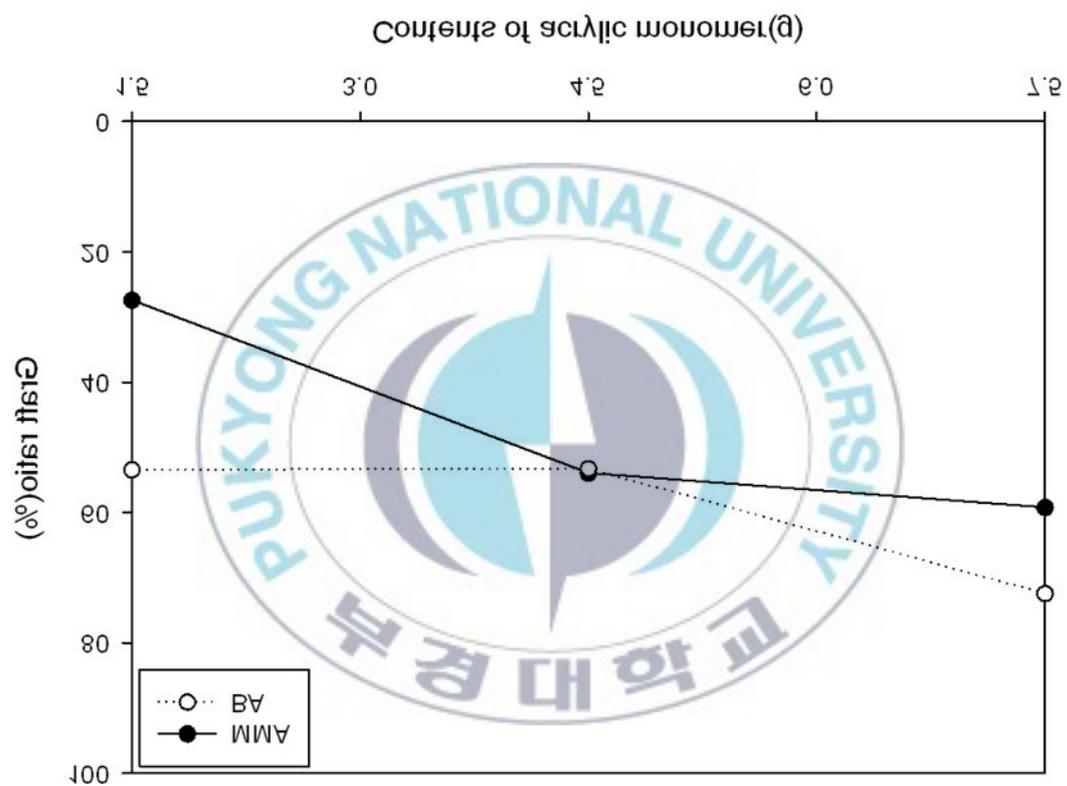


Figure 7. Graft ratio at different contents of acrylic monomer

V-2 점착물성

점착물성은 peel test와 loop tack test 두 가지를 측정하였다. 아크릴 모노머의 종류와 첨가량에 따른 peel strength 변화를 Figure 8에 나타내었다. 먼저 EPDM을 toluene에 용해시킨 reference로 테스트 한 경우 점착력이 전혀 없어 측정이 불가하였다. 아크릴 모노머의 첨가량이 1.5 g일 경우 MMA와 BA 두 그룹 모두 점착력이 발생하였지만 MMA의 경우 모노머 첨가량의 4.5 g, 7.5 g으로 증가에 따라 감소하는 경향을 보였고 BA의 경우는 점착력이 완전히 감소하여 측정이 불가하였다. 결론적으로 EPDM과 아크릴 모노머의 그래프트 중합이 점착성 발현에 효과가 있다고 판단된다.



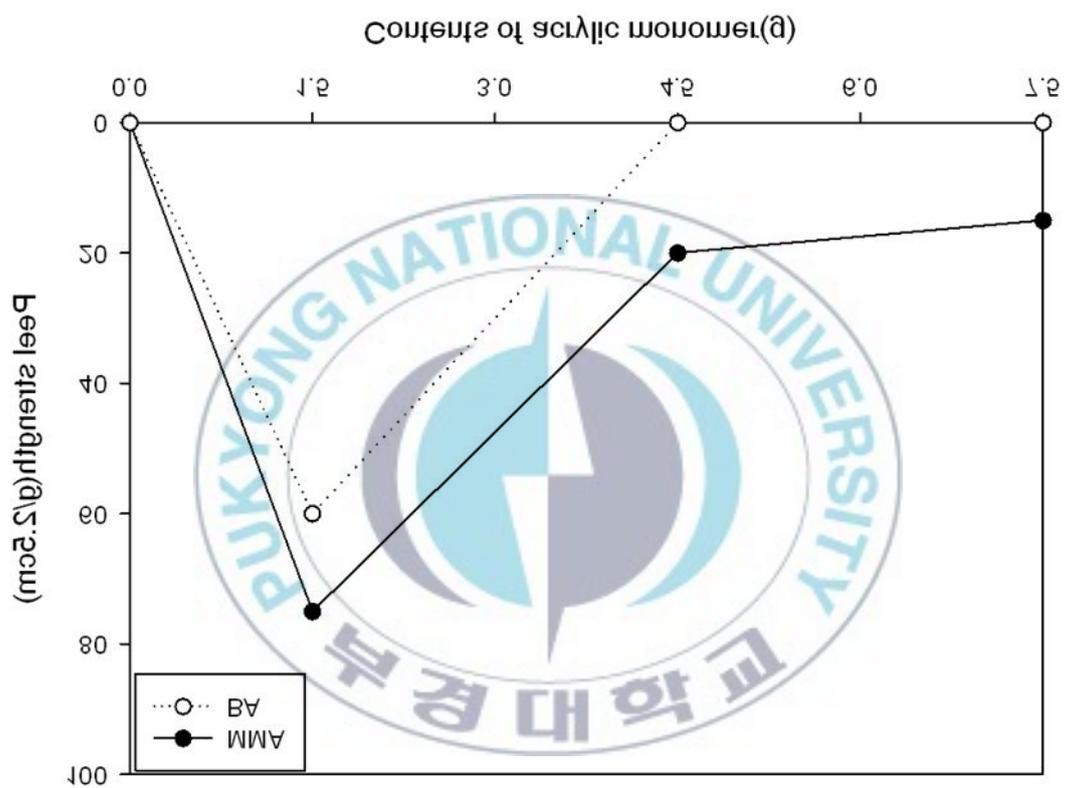


Figure 8. Peel strengths at different contents of acrylic monomer

Figure 9에는 아크릴 모노머의 함량에 따른 겔 함량을 나타내었다. 점착제에서 겔 함량은 가교도라고 할 수 있다. 가교도의 증가는 점착제 내의 응집력의 증가인데 일반적으로 점착력과 응집력은 반비례의 관계에 있다. Figure 6에서 모노머의 첨가량이 1.5 g일 경우 그래프트 된 아크릴 모노머에 의해 점착력이 발현되었지만 4.5 g, 7.5 g의 경우 오히려 떨어졌는데 이는 응집력의 증가로 인해 오히려 점착력이 감소한 것으로 생각된다. 그리고 겔 함량은 MMA그룹이 BA그룹보다 낮은 것을 확인하였는데, BA의 분자 말단의 부틸기가 MMA의 메틸기보다 길어 분자와 분자사이 엉킴이 증가하였기 때문이다. 이로 인해 MMA 그룹의 점착력이 BA그룹과 비교하여 전체적으로 높은 것으로 판단된다.



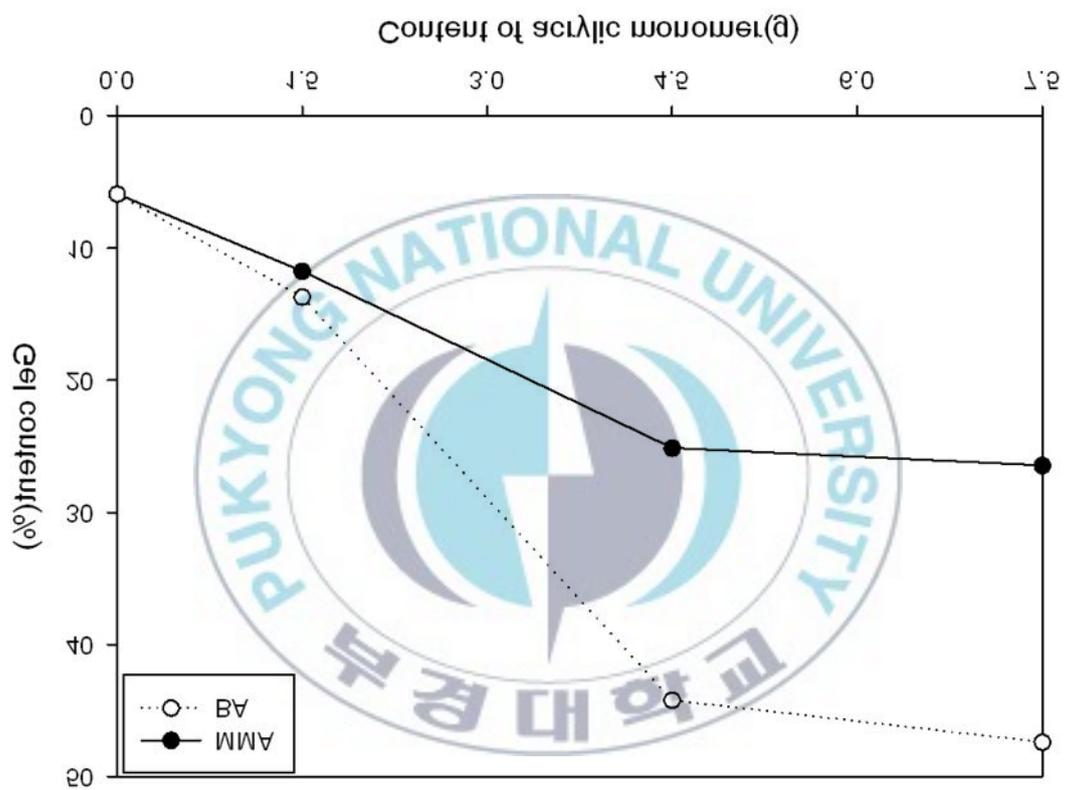


Figure 9. Gel contents at different contents of acrylic monomer

일반적으로 고무점착제는 초기 점착력이 우수한 것으로 알려져 있지만 점착물성이 낮은 EPDM 고무는 그렇지 않다. 아크릴 모노머의 그래프트 중합이 초기점착력 증가에 효과가 있는지 loop tack test를 이용하여 측정하여보았고 그 결과는 다음 Figure 10에 나타내었다. MMA 그룹의 경우 첨가 모노머의 양이 1.5 g일 경우 오히려 tack이 감소하였지만 4.5 g, 7.5 g으로 증가함에 따라 tack이 증가함을 보였다. BA 경우 모노머의 첨가량에 따라 불규칙적인 tack을 보였는데 이는 BA그룹의 긴 말단기인 부틸기와 그로인한 높은 가교도가 EPDM의 젖음성 향상에 기여하지 못한 것으로 판단된다.



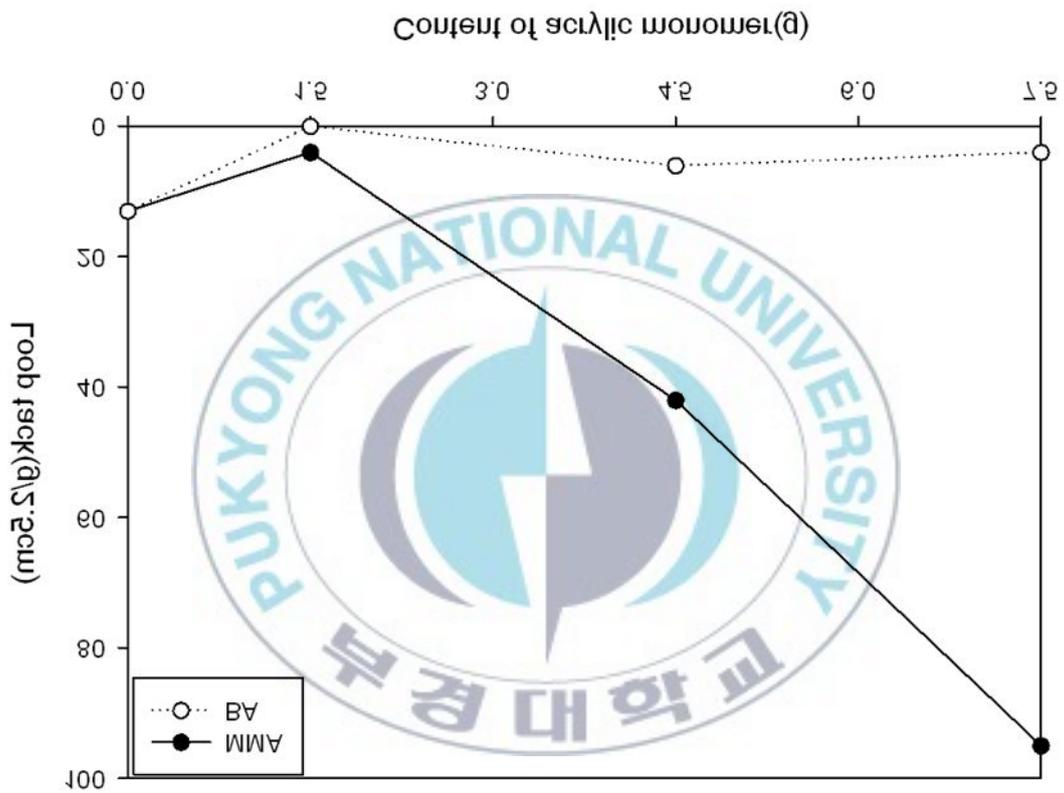


Figure 10. Loop tacks at different contents of acrylic monomer

V-3 인장강도와 신장률

EPDM은 견고한 고분자 구조를 갖춤으로 인해 내후성과 내오존성이 타 합성고무보다 우수한 특징을 가지고 있다 그 중 보통 EPDM은 상당히 단단한 것에 비해 신장률이 450%로 높다는 장점이 있다. 다음 Figure 11 및 12에서 EPDM과 아크릴 모노머의 그래프트 함량에 따라 인장강도와 신장률에 어떠한 영향을 가져오는지 나타내었다. MMA, BA 두 그룹 모두 첨가량이 증가 할수록 인장강도가 증가하고 신장률이 줄어드는 경향을 보였다. EPDM-g-Acrylic monomer에서 인장강도는 점착력과 밀접한 관련이 있다. PET필름에 점착제 도포 후 건조과정을 거치게 되면 필름위에는 고무상의 EPDM-g-Acrylic monomer만이 남게 된다. 이때 인장강도는 점착제 내의 응집력이라고 볼 수 있다. 응집력은 점착테이프가 피착체에 점착하여 점착제를 상대 피착체에 남기지 않고 깨끗이 떨어지기 위한 영향중 하나의 인자이다.

tack < adhesion < cohesion < keying

위는 점착력의 영향인자 4가지 중 그 영향성을 표시한 것이다. 여기에서 keying은 지지체와 점착제간의 결합력이고 실용적으로는 하인체로서 해결되어야 하므로 점착제 그 자체로서는 tack, adhesion, cohesion의 균형을 잘 취하여 목적에 맞는 물성치를 얻을 것인가가 문제가 된다.

Cohesion(응집력)은 점착제 자체가 응집하는 힘이고 분자간의 힘, 가교, 분자의 연결, 분자량 등에 관계하고 있다. Adhesion(점착력)은 박리력이고 피착체와의 계면에서의 결합력과 점착제의 점탄성적 변형 에너지의 크기가 관계하고 실용적으로는 붙어있는 테이프류가 떨어지는지 어떤지의 기준이 된다. Tack는 피착체에 잘 젖어주는 성질, 표면점착, 초기 점착이라고 불려지는 것처럼 테이프를 피착체에 부착시킬 때의 용이성으로 볼 수 있다

아크릴 모노머의 첨가에 따라 인장강도가 상승하고 신장률이 저하됨을 확인할 수 있고 나아가 EPDM 그래프트 중합에서 모노머의 첨가량에 따라 합성된 점착제의 응집력을 조절할 수 있음을 알 수 있었다.

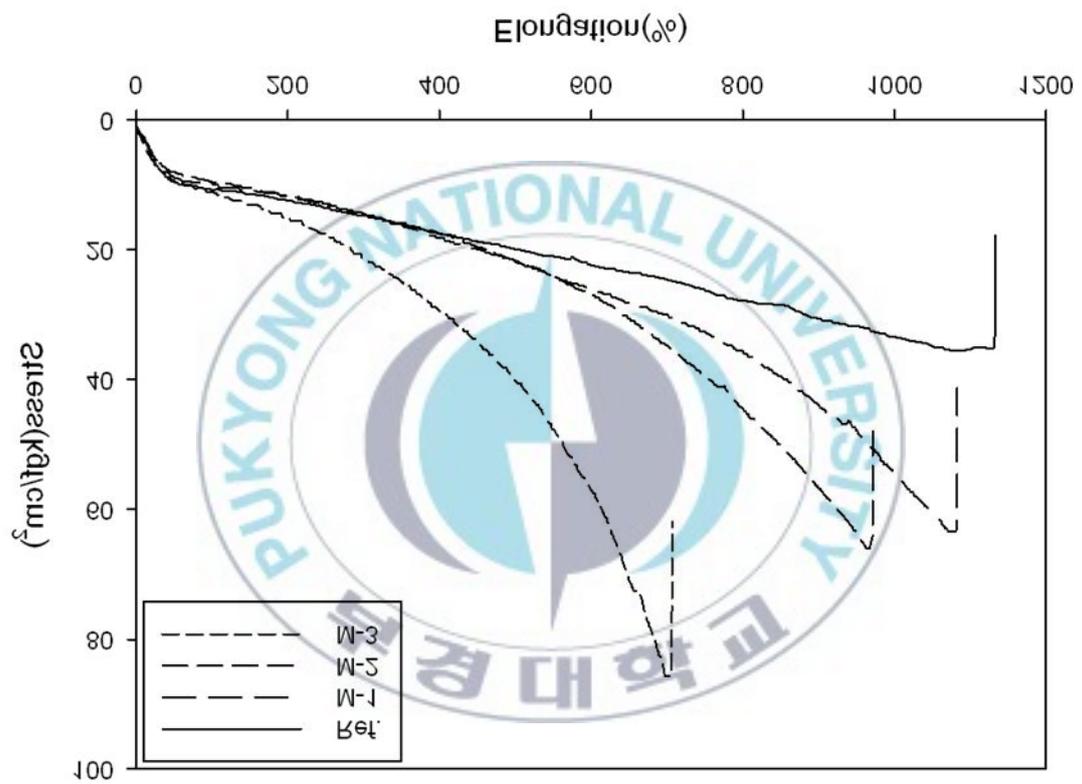


Figure 11. Tensile strengths based on the amount of MMA

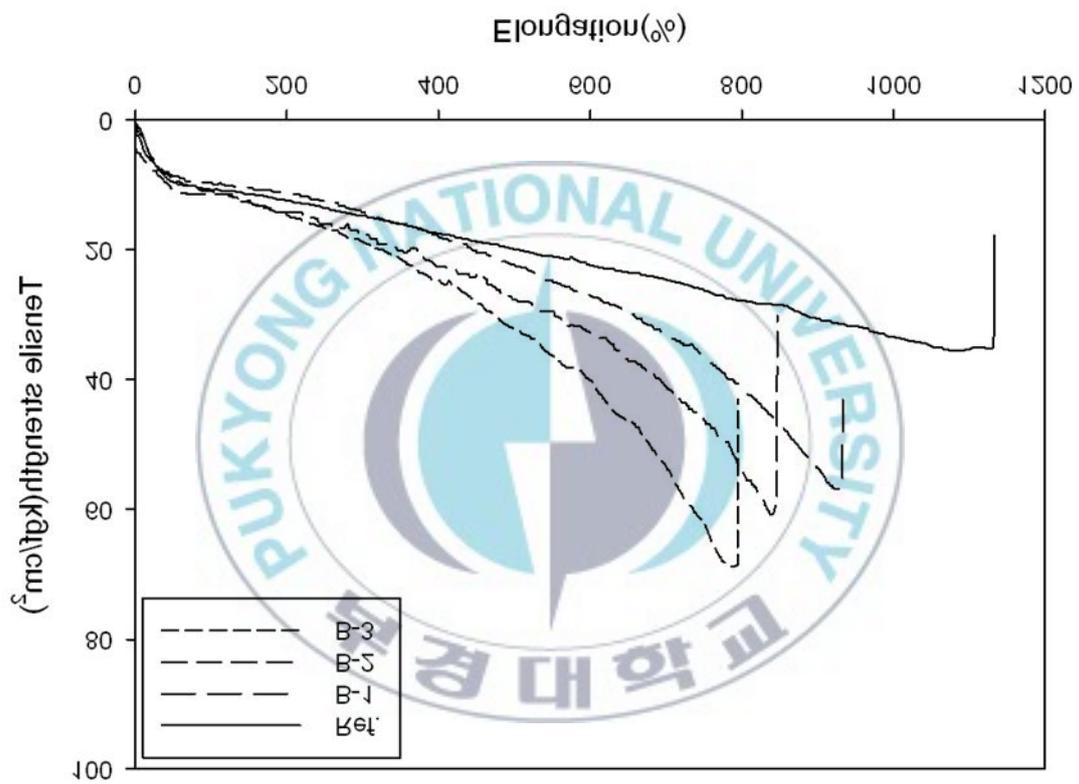


Figure 12. Tensile strengthes based on the amount of BA

VI. 결론

EPDM에 MMA와 BA를 첨가하여 그래프트 중합을 이용해 점착제를 합성하였고 중합분석, 점착물성 변화, 인장강도 및 신장률을 확인하였다. EPDM-g에 있어서 MMA와 BA의 함량이 증가함에 따라 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. FT-IR을 측정하여 $1750\sim 1730\text{ cm}^{-1}$ 에서 C=O ester 결합에서의 특성 피크가 증가하여 그래프트 중합이 되었음을 확인할 수 있었다.
2. 점착제의 고형분 측정으로 모노머의 첨가량이 증가할수록 그래프트율이 증가함을 확인하였다.
3. 아크릴 모노머 그래프트로 인해 peel strength 변화를 확인하였고, MMA와 BA 두 그룹 모두 1.5 g 첨가한 경우 가장 강한 점착력을 보였다.
4. 아크릴 모노머의 그래프트 결과 MMA그룹은 첨가량의 증가에 따라 Loop tack이 증가함을 보였고 BA그룹은 거의 변화가 없었다.
5. 아크릴 모노머의 첨가량이 증가할수록 인장강도는 증가하지만 신장률은 감소하는 특징을 확인하였다.

VII. 참고문헌

1. H. J. Kim, and H. Mizumachi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 56, 201(1995).
2. D. Satas, "Handbook of pressure Sensitive Adhesive Technology", 2nd ed. Chap. 5, Van Nostrand Reinhold, New York (1989).
3. K. J. Fukuzawa, *J. Jap. Adhesive Soc.*, 18, 14 (1982).
4. N. Brenda, *Adhesive Age*, 30, 28 (1987).
5. C. Wangman, *Adhesives Age*, 20, 23 (1977).
6. 三谷惠敏, 上北廣一, “粘着劑品の 最新應用技術,” (株)シエムシー, 72, 65 (1989).
7. 森本雄一, “粘着劑品の 最新應用技術,” (株)シエムシー, 101 (1989).
8. K. C. Stueben, *Adhesives Age*, 20, 16 (1977).
9. Y. Ota, T. Moritani, and Y. Tanaka, *jpn. Kokaki*, 78 (1978).
10. J. T. Hayes, *Adhesive age*, 22, 34 (1979).
11. S. J. Yamazaki, *Color materials*, 20, 13 (1977).
12. D. W. Aubrey, and M. J. Sherriff, *J. polymer Sci.*, C, 16, 2631 (1978)
13. F. M. Mussur, *Adhesive Age*, 19, 38 (1976).
14. W. W. Mooncai, *Adhesive Age*, 11, 33 (1968).
15. 金子 讓 日本接着力會誌, 12, 431 (1976).
16. W. J. O'Malley, *Adhesive Age*, 18, 17 (1975).
17. ALLEN, P. W. Chemistry and Physics of Rubber-Like Substances, ed. L. Bateman, Maclaren, London, 1963, Chapter 3.
18. R. S. Prabhakara, and M. Santappa, *J. Polym. Sci.*, Pt. A-1, 5, 2681, (1967).
19. H. S. Park, *J. Korea Fiber Sci.*, 35, 44 (1998).