



## 가교제 변화에 따른 광학용 아크릴 점착제의 점착물성에 대한 연구

백승석 · 장세정 · 황석호<sup>†</sup>

단국대학교 고분자공학과, 광에너지소재연구센터  
접수일(2014년 6월 30일), 수정일(2014년 7월 14일), 게재확정일(2014년 7월 16일)

### The Effect of Crosslinker Type on Adhesion Properties of Transparent Acrylic Pressure Sensitive Adhesives for Optical Applications

Seung-Suk Baek, Se-Jung Jang, and Seok-Ho Hwang<sup>†</sup>

Department of Polymer Science & Engineering, Center for Photofunctional Energy Materials, Dankook University, Yongin, Gyeonggi 448-701, Korea

(Received June 30, 2014, Revised July 14, 2014, Accepted July 16, 2014)

**요약** : 아크릴 단량체인 2-ethylhexyl acrylate (2-EHA), 2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA), isobornyl acrylate (IBOA)를 광중합을 통하여 3원 공중합체 시럽을 합성하였다. 이관능기 아크릴 단량체인 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA), poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA, Mn = 250, 575, 700)를 가교제로 사용하여 semi-IPN형 감압성 점착제 (Pressure sensitive adhesives; PSAs)를 UV-광가교 시켜 제조하였다. 가교제 변화에 따른 감압성 점착제의 점착특성, 저장탄성율, 그리고 광학특성을 고찰하였으며, 점착특성과 저장탄성율은 가교제의 화학구조와 분자량에 의존하였다. 광학특성은 모든 감압성 점착제에서 92.5 % 이상의 광투과도 (at 550 nm), 1.0 % 이하의 haze값, 0.3 이하의 색차계값을 보임을 확인하였다. 결과적으로 가교제의 종류에 영향을 받지 않음을 확인하였다.

**ABSTRACT** : Terpolymer syrups were photopolymerized from 2-ethylhexyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate and isobornyl acrylate to prepare acrylic pressure sensitive adhesives (PSAs). After polymerization, various crosslinkers as 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA), poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA, Mn = 250, 575, and 700) were added and then UV-irradiated to prepare the semi-IPN type PSAs. Their adhesion performance and storage modulus ( $G'$ ) were strongly dependent on their chemical structure and molecular weight of the crosslinkers. Optical properties such as transmittance ( $> 92.5\%$ ), haze ( $< 1.0\%$ ) and color-difference ( $< 0.3$ ) of PSAs samples were not affected by crosslinker types used in this study.

**Keywords** : pressure sensitive adhesives, crosslinker, semi-IPN, UV-curing, peel strength, transmittance

## I. 서론

감압성 점착제 (Pressure Sensitive Adhesives, PSAs)는 1845년 외과의사인 Horace Day에 의해 반창고로 처음 소개되었으며,<sup>1</sup> 빛이나 열, 물, 용매 등을 사용하지 않고, 상온에서 지압과 같은 작은 압력으로 단시간 동안 피착제의 표면에 점착이 가능하고, 일반 점착제와 달리 쉽게 제거가 될 수 있으며, 제거시 잔유물이 남지 않는 점착제를 말한다.<sup>2-4</sup>

이러한 감압성 점착제는 테이프화 되어 생활용품, 일반산업, 자동차, 항공, IT 산업 등 매우 다양한 분야에 다양한 형태로 활용되고 있다. 특히 IT 산업분야에는 반도체, 휴대전화, 디스플레이, 정밀제품 등의 운반, 소재의 고정 및 보호용으로 사용되고 있다. 근래에 들어 디스플레이 기기는 단순히 화면

재현기능뿐만 아니라 다양한 입력기능까지 수행하는 복잡한 구조로 진화함에 따라 각각의 기능을 디스플레이 기기에 고정하기 위한 광학용 투명 점착제에 대한 수요가 급증하고 있다. 대부분의 광학용 투명 점착제구조는 기능성 단량체 사이에 UV 광원을 이용한 가교제의 가교반응으로 인한 3차원 그물망상구조로 가교제 함량에 의해 PSAs의 물성을 조절할 수 있어 그에 관련된 소재뿐만 아니라 공정 관련 연구가 진행되고 있다.<sup>5-10</sup>

본 연구에서는 2-ethylhexyl acrylate (2-EHA), 2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA), isobornyl acrylate (IBOA)로 이뤄진 3원 공중합체를 합성하고, 가교제로 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA), poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA, Mn = 250, 575, 700)를 첨가하여 시럽을 제조하였다. 첨가된 가교제의 함량을 고정하고, 가교제 내 ether group의 유무와 가교제의 사슬 길이를

<sup>†</sup> Corresponding Author. E-mail: bach@dankook.ac.kr

조절하여 가교제가 감압성 점착제에 미치는 영향을 점착특성, 저장탄성율, 광학특성을 통해 고찰하였다.

## II. 실험

### 1. 시약 및 재료

2-ethylhexyl acrylate (2-EHA; Junsei Chemicals), 2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA; Junsei Chemicals), isobornyl acrylate (Aldrich)는 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 분자량조절제 (chain transfer agent)인 n-dodecyl mercaptan (Aldrich)과 광개시제인 Irgacure 184 (Ciba specialty chemicals)도 별도의 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 가교제로는 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA; Aldrich), poly(ethylene glycol) diacrylate (PEGDA; Aldrich)를 사용하였다. 사용된 이형필름과 PET 필름은 (주)도레이 첨단소재 제품 (ROL751, ROH751, U48)을 제공받아 사용하였다.

### 2. 시립 합성

2 구 플라스크에 단량체 (2-EHA:2-HEA:IBOA=50:25:25; mol.-%)를 광개시제 및 분자량조절제를 투입한 후 상온에서 200 rpm의 일정한 속도로 교반하면서 고순도  $N_2$  가스로 purge 하였다. Purge가 완료된 후 고순도  $N_2$  가스 기류하에서 혼합액을 교반하면서 플라스크 외부에 설치된 UV lamp (18W black light)를 조사하여 공중합체를 중합하였고, 적당한 점도의 혼합액이 형성될 때 반응을 종결시키기 위해 초고순도 air를 30분 동안 투입하면서 교반하여 라디칼반응을 종결하였다. 반응이 완료된 후 가교제 (0.65 mmol)와 광개시제 (0.5 phr)를 추가로 투입하여 점착제의 시립을 제조하였다.

### 3. 점착제 필름제조

PET backing 필름에 시립을 코팅하기 위해 bar-coater를 5.0 mm/sec의 속도로 시립을 일정하게 필름 위에 도포 한 후 UV lamp (black light)를 6분 동안 조사시켜 100  $\mu$ m 두께의 점착제 필름을 제조하였다.

### 4. 시립 특성분석

합성된 시립의 분자량을 확인하기 위해 RI detector가 부착된 Agilent 1260 GPC system (Agilent Technologies)을 이용하여 분자량을 분석하였다. 사용한 컬럼은 PLgel 5  $\mu$ m MIXED-C (Agilent Technologies)를 25  $^{\circ}$ C에서 사용하였고, 전개용매는 HPLC용 THF (1 ml/min)를 사용하였다. 분자량 표준물질로

단일분자량의 폴리스티렌이 사용되었다. 시립내 고형분은 TGA Q50 (TA Instruments)를 이용하여 220  $^{\circ}$ C에서의 잔여중량을 측정하여 시립내 고분자의 중량으로 정의하였다.<sup>11</sup> 시료는 5~15 mg으로 승온 속도는 30  $^{\circ}$ C/min으로 30 ~ 600  $^{\circ}$ C까지  $N_2$  가스 기류하에서 측정하여 220  $^{\circ}$ C에서 중량을 백분율로 환산하여 시립내 고형분을 계산하였다. 시립의 점도는 small sample adapter가 부착된 Brookfield 점도계 (Model: DV2TLVTJ0)을 이용하여 상온에서 측정하였다. 시립의 광경화 거동은 DSC Q2000 with Omnicure S2000 (TA Instruments)를 이용하여  $N_2$  가스 기류하에서 210 초 동안 70 mW/cm<sup>2</sup>의 UV 광을 조사하여 반응 엔탈피값을 측정하였다.

### 5. 점착제 특성분석

초기점착력 (probe tack) 측정은 TA.XTPlus Texture analyzer (Texture Technology)를 이용하여 깨끗한 probe 끝을 0.5 mm/min의 속도와 100 g의 접촉 하중으로 1 초 동안 점착제와 접촉 후 제거하였을 때 필요한 최대 힘을 초기점착력으로 측정하였다. 박리강도 (peel strength) 측정은 한 면이 PET 필름인 점착제를 세척된 소다라임 유리 시험판에 25 mm 너비로 부착한 후 2 kg 하중의 고무롤러를 왕복 2회 반복하여 부착시켰다. 부착 후 한 시간 경과한 후 TA.XTPlus Texture analyzer (Texture Technology)를 이용하여 상온에서 300 mm/min의 인장속도로 180 $^{\circ}$  박리력 측정을 하였다. 점탄성 거동은 ARES-G2 Rheometer (TA instruments)을 이용하여 30  $^{\circ}$ C의 온도에서 oscillation frequency는 0.1 rad/s에서 100 rad/s까지 측정하였다. 점착제의 광학적 특성을 확인하기 위해 Lambda-350 UV/Vis spectrometer (Perkin-Elmer)을 이용하여 투과도를 측정하였고, NDH 5000 (Nippon Denshoku)를 이용하여 점착제의 Haze를 측정하였고, 점착제의 색차측정은 SA 4000 (Nippon Denshoku)을 이용하였다.

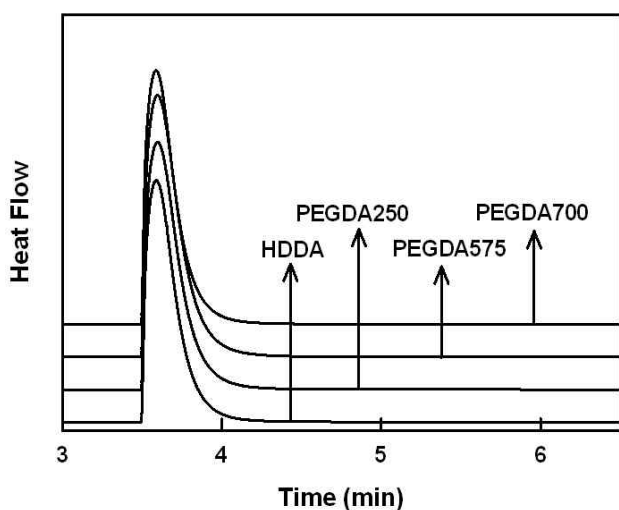
## III. 결과 및 고찰

점착제에 사용된 고분자의 분자량은 감압성 점착제의 점착력과 응집력 등과 같은 물성에 영향을 주기 때문에 시립을 중합할 때 중합체의 분자량 조절에 대해 고려해야 한다. 고분자의 분자량이 증가할수록 점착력 (peel adhesion)은 증가하다가 일정 분자량이상에서는 감소하는 반면, 전단강도 (shear strength)는 상대적으로 천천히 증가하므로 고분자의 분자량을 적절한 수준 (500,000 ~ 1,000,000 g/mol)으로 조절되어야 한다. 본 연구에서는 가교제 변화에 따른 점착물성의 변화를 확인하기 위해 분자량 조절제와 광개시제의 함량을 동일하게 투입하여 600,000 ~ 698,000 g/mol 중량 평균 분자량을 갖는 시립을 중합하였다.<sup>12</sup> 점도는 농도 및 입자의 크기에 의해 결

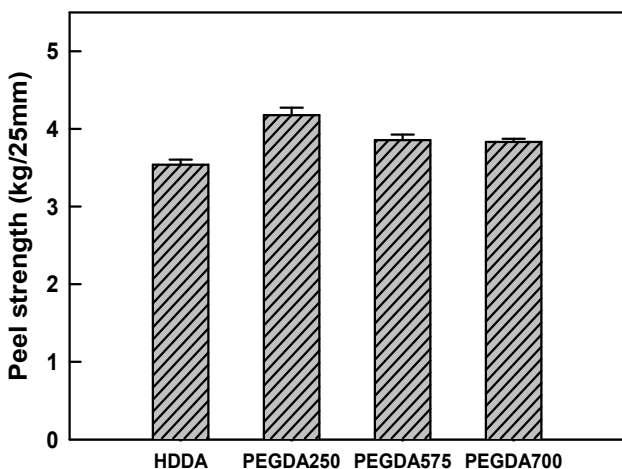
**Table 1. Characteristics of Polymerized PSAs Syrups.**

Entry no.	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI	Solid Content* (%)	Viscosity (cPs)
HDDA	276,000	655,000	2.37	24.35	10,000
PEGDA250	260,000	600,000	2.31	20.43	3,500
PEGDA575	299,000	698,000	2.33	23.39	7,700
PEGDA700	265,000	631,000	2.38	23.36	7,600

\*: measured by TGA<sup>11</sup>

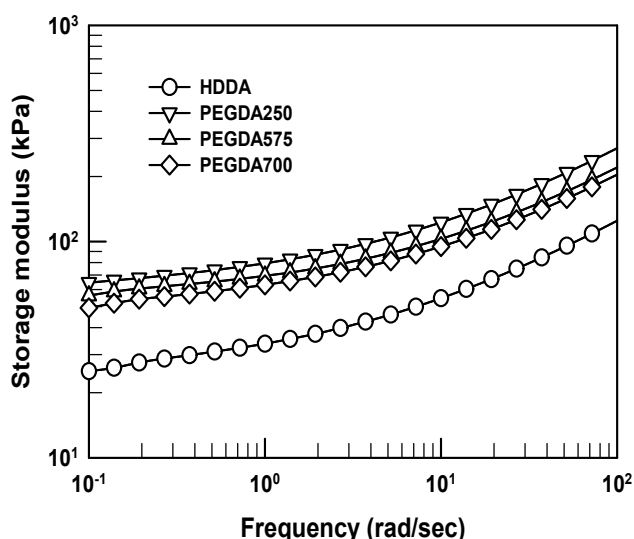


**Figure 1.** Photo-DSC thermograms of PSAs syrups.



**Figure 2.** 180° Peel strengths of PSAs with different crosslinker type

정되므로 PSAs 시럽의 점도는 고형분의 함량 및 분자량 등에 의해서 결정된다. Table 1에서 보는 바와 같이 비록 중합된 공중합체의 분자량은 비슷하지만, TGA를 통해 측정된 시럽 내 고형분 함량은 각 샘플마다 약간의 차이를 나타내고 있고



**Figure 3.** Storage modulus ( $G'$ ) with frequency of PSAs with different crosslinker type.

이로 인해 시럽의 점도도 비례하여 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 시럽을 이용한 점착필름 제조를 보다 용이하게 하기 위해서는 시럽의 점도가 일반적으로 500 ~ 40,000 cPs로 유지시켜 사용하고 있다.<sup>13</sup>

Photo-DSC를 이용하여 시럽의 광경화거동 및 경화속도를 측정하였다. 경화속도에 따라 공정속도가 달라지고, 경화속도가 느리면 미경화된 점착체가 발생할 수 있으므로 시럽의 경화속도는 점착제의 중요한 공정조건 중 하나이다. Figure 1에서 보는 바와 같이 모든 시럽은 비슷한 광경화거동과 속도를 가지고 있음을 확인하였고, 이는 가교제의 변화가 광경화 거동에 영향을 주지 않음을 확인하였다.

Figure 2는 가교제의 변화에 따른 박리력의 변화를 확인하고자 180° peel test를 수행하여 그 결과를 나타내었다. Figure 2에서 보는 바와 같이 HDDA를 사용했을 때보다 PEGDA를 사용했을 때 박리력이 증가하였다. 이러한 경향은 ether group을 가지고 있는 PEGDA가 HDDA보다 극성이 높기 때문에 감압성 점착제 내부에서 보다 강한 2차결합을 유도하여 cohe-

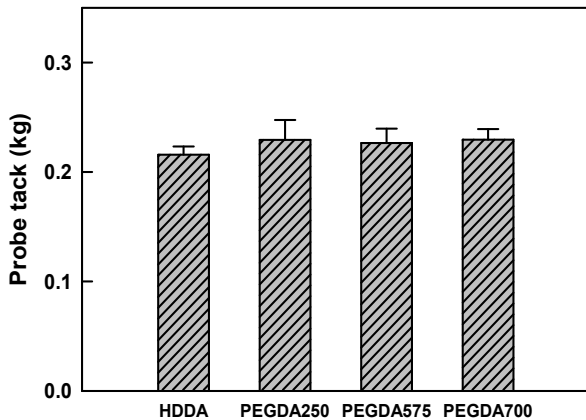


Figure 4. Probe tacks of PSAs with different crosslinker type.

Table 2. Color-difference, haze and transmittance of the PSAs and glass as reference.

Entry no.	$L^*$	$a^*$	$b^*$	$\Delta E^*$	Haze (%)	Transmittance <sup>§</sup> (%)
HDDA	96.55	-0.28	0.11	96.55	0.70	92.76
PEGDA250	96.51	-0.28	0.11	96.51	0.70	92.79
PEGDA575	96.32	-0.30	0.17	96.32	0.82	92.82
PEGDA700	96.47	-0.28	0.10	96.47	0.73	92.79
Glass	96.53	-0.32	0.16	96.53	0.24	91.86

+ $L^*$ : white, - $L^*$ : black, + $a^*$ : red,  
 - $a^*$ : green, + $b^*$ : yellow, - $b^*$ : blue  
<sup>§</sup>: measured at 550 nm wavelength

sion strength 를 증가시켰기 때문이라고 판단된다. 가교제 PEGDA 의 사슬 길이가 짧아질수록 감압성 점착제의 박리력은 증가하였다. 이러한 경향은 가교제의 사슬 길이가 짧아질수록 감압성 점착제의 가교밀도가 높아져 감압성 점착제의 탄성에 영향을 주었기 때문이라고 생각된다. 감압성 점착제의 저장탄성율 ( $G'$ )을 확인하기 위해 ARES 를 이용하여 frequency sweep 에 따른  $G'$ 을 측정하였고, Figure 3 에 그 결과를 나타내었다. 앞서 박리력에서 확인한 바와 같이 PEGDA 의 극성에 영향을 받아 HDDA 를 사용했을 때보다 PEGDA 를 가교제로 사용했을 때 높은 저장탄성율을 얻을 수 있었고, 사슬 길이가 길어짐에 따라 저장탄성율이 감소함을 확인하였다.

초기점착력은 probe 의 끝을 감압성 점착제의 표면에 1 초 동안 접촉시킨 후 제거하였을 때 최대의 힘을 측정하여 Figure 4 에 나타내었다. 초기점착력은 젖음성과 응집력 등의 물성에 영향을 받는 것으로 알려져 있다.<sup>14</sup> PEGDA 보다 HDDA 가 낮

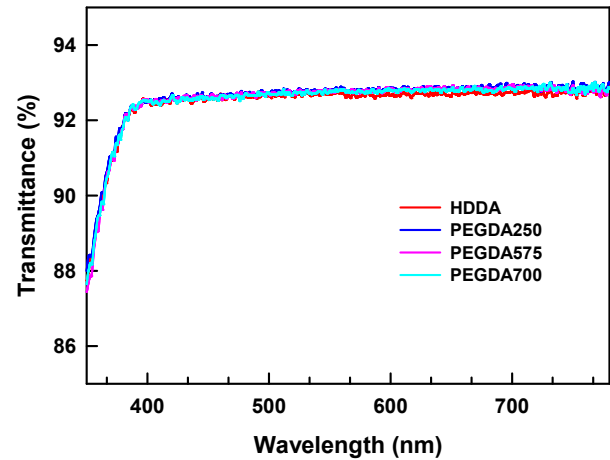


Figure 5. Transmittances of PSAs with different crosslinker type.

은 초기점착력을 보여주는 이유는 high frequency 에서의 값이 PEGDA 보다 낮기 때문에 probe 가 감압성 점착제의 표면에 떨어지는 힘이 감소하였기 때문이라고 판단된다.

감압성 점착제의 광학적 특성을 확인하기 위해 UV-vis spectrometer 를 이용하여 250 ~ 780 nm 파장의 투과도를 측정하여 Figure 5 에 나타내었으며 인간의 시각에서 가장 민감한 파장인 550 nm 파장의 투과도와 색차계, haze 값을 Table 2 에 정리하여 나타내었다. 감압성 점착제의 투과도는 550 nm 에서 92.5 % 이상의 값을 나타내었고, haze 값은 1.0 % 이하로 가교제와 상관없이 거의 동일한 광투과 특성을 가지고 있음을 확인하였다. 광개시제와 그 잔여물이 남아있을 경우 점착제가 외부의 빛에 노출되었을 때 황변현상이 일어날 수 있다.<sup>15</sup> 색차계의  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ 는 색의 3 차원 공간의 좌표를 의미하며  $D\Delta E^*$ 는 다른 2 가지 색을 3 차원 공간에서의 거리를 비교하는 것으로 (1) 식에서 구할 수 있다.

$$D\Delta E^* = (L^*2 + a^*2 + b^*2)1/2 \quad (1)$$

일반적으로  $D\Delta E^*$  값의 차이가 3 ~ 4 이하에서는 시각적으로 구분이 불가능하다고 보고되어 있다.<sup>16,17</sup> 본 연구에서 사용된 모든 감압성 점착제에서 0.3 이하의 차이를 보여주었기 때문에 육안으로 구별할 수 없는 색차를 보여주었고, 황변현상이 일어나지 않았음을 확인하였다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 2-EHA, 2-HEA 그리고 IBOA 를 사용하여 삼원공중합체를 광중합을 통하여 제조하였으며, 광경화시 사용된 가교제의 종류 및 분자량 변화를 통하여 감압성 점착제의 물성변화를 고찰하였다. HDDA 와 PEGDA 는 각각 가교제로 사용되었으며, PEGDA 의 경우 분자량의 변화가 물성에 미치

는 영향을 고찰하기 위하여 사용하였으며, 사용된 PEGDA의 수평균분자량은 각각 250, 575 그리고 700 g/mol 이었다. PEGDA를 가교제로 사용했을 때 HDDA보다 박리력, 저장탄성율, 초기점착력 등의 물성이 향상되었고 PEGDA인 경우, 가교제의 사슬 길이가 짧아질수록 박리력과 저장탄성율이 증가하였지만 초기점착력에는 영향을 주지 않았다. 또한, 가교제의 변화와 상관없이 광학적 특성은 거의 동일하게 92% 이상의 광투과도와 1.0% 이하의 haze 값을 보여주었고, 또한 0.3 이하의 색차값을 나타내었다. 이러한 감압성 점착제의 물성은 광학적 특성과 점착 특성을 요구하는 다양한 디스플레이 분야에서 사용될 수 있을 것으로 기대한다.

### 감사의 글

본 연구는 대경광역 선도산업 R&D 사업 (R0001590) 및 경기도 지역협력 연구사업 (GRRC 단국 2014-B01)에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다.

### References

1. W. H. Shecut and H. H. Day, U.S. Patent 3,965 (1845).
2. I. Benedek, "Pressure-Sensitive Adhesives and Application", 2<sup>nd</sup> Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 2004.
3. C. Creton, "Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment", VCH, Weinheim, 1997.
4. S. M. Taghizadeh, D. Ghasemi, "Rheological and adhesion properties of acrylic pressure-sensitive adhesives", *Iran. Polym. J.*, **19**, 343 (2011).
5. R. Mehnert, A. Pincus, I. Janorsky, R. Stowe, and A. Berejka, "UV & EB Curing Technology & Equipment", John Wiley & Sons, New York, 1998.
6. M. Okido, "The Latest Development of UV/EB Curable Pressure-Sensitive Adhesive", *Adhesion*, **43**, 23 (1999).
7. K. Kimura, "Fast-Curable Adhesive", *J. Adh. Soc. Jap.*, **35**, 323 (1999).
8. M. Nakazawa, "Newly UV Polymerized Non-Solvent Type Acryl Adhesive", *J. Adh. Soc. Jap.*, **36**, 28 (2000).
9. S. W. Lee, J. W. Park, C. H. Park, H. J. Kim, E. A. Kim, and H. S. Woo, "Optical properties and adhesion performance of optically clear acrylic pressure sensitive adhesives using chelate metal acetylacetonate", *Int. J. Adhes. Adhes.*, **47**, 21 (2013).
10. Z. Czech, "Crosslinking of pressure sensitive adhesive based on water-borne acrylate" *Polym. int.*, **52**, 347 (2003).
11. S.-S. Baek, S. W. Lee, and S.-H. Hwang, "Synthesis of UV Curable 4, 4'-Thiodibenzenethiol-based Epoxy Acrylate and Their Refractive Index Behavior", *Polymer-Korea*, **37**, 121 (2013).
12. A. W. Aubrey, G. N. Welding, and T. Wong, "Failure mechanisms in peeling of pressure-sensitive adhesive tape", *J. Appl. Chem.*, **10**, 2193 (1969).
13. J. Piglowski, and M. Kozlowski, "Rheological properties of pressure-sensitive adhesives: polyisobutylene/sodium carboxymethylcellulose", *Rheol. Acta*, **24**, 519 (1985).
14. M. Michaelis, R. Brummer, and C. S. Leopold, "Plasticization and antiplasticization of an acrylic pressure sensitive adhesive by ibuprofen and their effect on the adhesion properties", *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **86**, 234 (2014).
15. L. Lim, "UV/EB Curable Polymeric Materials", Korean Studies Information, Paju, 2009.
16. R. Seighi, E. Hewlett, and J. Kim, "Visual and instrumental colorimetric assessments of small color differences on translucent dental porcelain", *J. Dent. Res.*, **68**, 1760 (1989).
17. M. Gross and J. Moser, "A colorimetric study of coffee and tea staining of four composite resins", *J. Oral Rehab.*, **4**, 311 (1977).