

자외선 경화형 2-EHA/AA 점착제의 점착 물성 및 열 안정성에 미치는 실리카 함량 및 경화제 효과

김호겸[†]

경북대학교 고분자공학과
(2015년 4월 22일 접수, 2015년 6월 15일 수정, 2015년 6월 17일 채택)

Effect Of Silica Concentration and Crosslinking Agent on Adhesion Properties and Thermal Stability Of UV Cured 2-EHA/AA PSAs

Ho-Gyum Kim[†]

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, 80 Daehakro, Bukgu, Daegu 702-701, Korea
(Received April 22, 2015; Revised June 15, 2015; Accepted June 17, 2015)

요약: 자외선 경화를 통한 2-EHA/AA 점착제 제조 시 나노 충전제로 실리카를 도입하는 경우 실리카의 표면 처리 여부와 실리카 함량이 점착제의 점착 물성 및 열 안정성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 서로 다른 반복단위 길이를 가진 경화제에 따른 실리카의 보강 효과 차이도 관찰하였다. 실란으로 표면 처리된 실리카의 경우 실리카 표면과 고분자 매트릭스 간 계면 상호 작용으로 고분자 매트릭스 내 분산 정도를 높여 겔 함량의 저하 없이 0.3 wt%의 농도까지 점착 물성을 증가시키는 것으로 확인되었다. 특히 경화제로 PEGDMA를 사용할 때 분자 내 상대적으로 긴 에틸렌옥사이드 반복단위에 기인하는 분자 유연성으로 EGDMA를 사용한 계에 비해 실리카 보강 역할에 더 긍정적인 것으로 나타났다. 또한 열 분해 후 잔존량을 통해 실리카와 고분자 간 강한 계면 결합으로 인한 열 장벽 효과로 점착제의 열 안정성이 향상되는 것을 알 수 있었다.

Abstract: It was investigated that the effect of surface modification and concentration of fumed silica on the adhesion properties and thermal stability of 2-EHA/AA pressure sensitive adhesive (PSAs) prepared by UV irradiation. The influence of repeating units of crosslinking agent on PSAs were also studied. From SEM analysis, PSAs synthesized with surface modified silica had finer dispersion of silica particles in polymer matrix due to the interfacial interaction. Results of the study showed that increase in tack and peel strength when under 0.3 wt% of silane treated silica were added in the reaction mixture. The addition of PEGDMA for crosslinking agent offers positive effect on adhesion properties in comparison with PSAs using EGDMA for crosslinker, which may be attributed to high mobility of ethylene oxide repeating units in PEGDMA. From the thermal degradation residue of PSAs, it was revealed that thermal stability was improved with silica addition due to the strong interfacial bonding between silane modified silica and polymer matrix, which may act as a thermal barriers into 2-EHA/AA PSAs.

Keywords: pressure sensitive adhesive, acrylic copolymer, silica, silane, nanofiller

1. 서 론

감압성 점착제 또는 점착제(PSAs, pressure sensitive adhesives)는 매우 짧은 시간 동안 가벼운 압력 하에서 고체 기질(substrate) 표면에 강하게 점착할 수 있는 점

탄성 고체 물질을 말한다[1]. 점착제는 의료 산업에서부터 전자부품, 건축, 자동차 산업 및 테이프, 라벨, 장식용 필름과 같은 사무용품에 이르기까지 폭넓은 분야에 걸쳐 사용되고 있다[1-3].

아크릴에스터(acrylic ester)는 점착제 제조에 가장 많이 사용되는 단량체 중 하나로, 투명하고 무색이며 산화 및 자외선에 의한 변색 가능성이 낮은 특성을 갖

[†]Corresponding author: Ho-Gyum Kim (mrcairo@naver.com)

고 있다[4]. 아크릴 단량체를 이용한 점착제 제조는 최근 환경오염에 대한 규제가 강화됨에 따라 기존의 용액 또는 유화중합에 의한 합성에서 자외선에 의한 중합반응으로 전환되고 있다. 아크릴 단량체로 제조된 점착제가 넓은 온도 범위에서 태양광, 산소, 수분 및 가스제 등에 대한 안정성을 유지하기 위해서는 화학적 가교반응이 필수적이다[4,5]. 점착제의 물리, 화학적 그리고 기계적 특성은 아크릴 공중합체에 도입되는 가교제의 종류와 함량에 크게 의존하며, 생성된 가교 구조는 고분자 사슬 간 광범위한 화학적 결합을 통해 고분자의 유동성을 억제하여 전단 및 박리 강도 (peel strength)을 증가시키고 열 안정성을 높이는 반면 초기점착력(tack)을 감소시키는 역할을 한다. 기존의 열 경화에 비해 자외선(UV, ultraviolet)에 의한 경화방법은 상대적으로 환경친화적이고 더 빠른 경화속도와 낮은 전력소모, 그리고 저온 경화가 가능하다는 점 등의 장점을 갖고 있어 코팅, 점착제, 마이크로일렉트로닉스, 3차원 정밀 금형 설계 및 레이저 기록 물질 등의 분야에 많이 사용된다[4,5].

유기고분자에 나노충전재(nanofiller)를 첨가한 나노복합체(nanocomposite)는 그 유/무기 성분에 기인하는 시너지 효과를 통한 새로운 활용분야로의 기대에 부합하여 지속적인 관심을 받아왔다. 특히 고분자/실리카 나노복합체는 항공산업용 소재, 전자, 센서용 구조재 및 그 외 각종 산업 분야에서 꾸준히 사용되어 왔다 [6-8]. 충전제 및 흡착, 건조제로 사용되는 건식 실리카(fumed silica)는 표면적이 매우 큰 무취, 무미의 고체 분말로서 무정형의 응집체(aggregate) 형태를 하고 있다. 고분자/실리카 나노복합체가 우수한 물성을 가지려면 실리카가 작은 크기로 고분자 매트릭스 내에 균일하게 분포되어야 하며 이를 위해 입자 간 혹은 입자와 매트릭스 간 상호작용을 효과적으로 제어할 필요가 있다. 입자간 인력을 최소화하고 입자와 매트릭스 간 인력을 증가시키려면 이들 계면의 성질을 열, 화학적, 전기화학적 표면처리 및 커플링제 도입 등과 같은 표면 개질 방법을 통해 조절할 수 있다. 특히 커플링제는 각각 유/무기 물질과 결합할 수 있는 두 개의 관능기를 가진 물질로서 충전제와 매트릭스 간 비 상용적 성질을 크게 개선하는 역할을 한다[9-11].

점착제에 나노충전재를 도입하는 연구는 그동안 많은 연구가 진행되어 왔으나 첨가되는 실리카의 함량이 1~10 phr 정도로 이 범위에서는 열 안정성이나 내약품성 등이 대체로 향상되는 데 반해 점착 물성은 오히려 크게 저하한다는 것이 기존의 연구 결과다 [12-15]. H. I. Kim 등은 최근 실리카의 분산 정도, 농도 그리고 UV 조사량에 따른 아크릴계 점착제의 열 안정성 및 점착 물성에 대한 연구를 발표한 바 있으나 용액중합 및 자외선 경화에 의한 2단계 제조방법

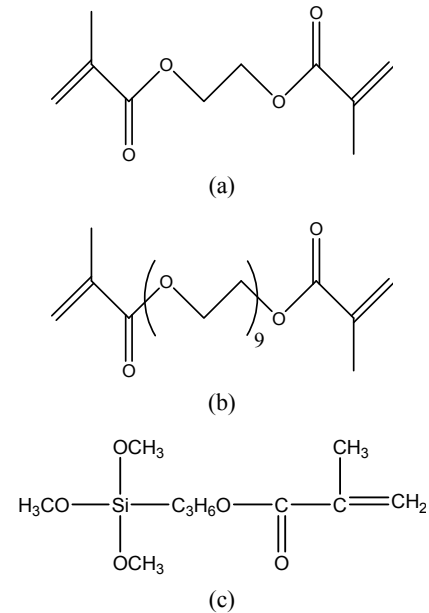


Figure 1. Chemical Structures of Materials (a) EGDMA (b) PEGDMA (c) MPS.

을 통해 점착제의 열 안정성은 향상된 반면 점착물성은 역시 뚜렷이 감소하는 것으로 나타났다[1].

본 연구에서는 자외선 조사에 의한 2-ethylhexyl acrylate (2-EHA)와 acrylic acid (AA) 공중합체에 건식 실리카와 실란 처리된 실리카를 각각 0.1~0.5 wt% 도입하고 실란 표면처리에 따른 실리카의 분산 정도와 계면 특성의 차이와 실리카 도입에 따른 점착 물성 및 열 안정성의 변화를 조사하였다. 또한 서로 다른 길이의 반복단위를 가진 두 종류의 경화제가 각각 사용되었을 때 점착제의 최종 점착 물성과 열 안정성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 시약

단량체인 2-EHA와 AA는 Sigma-Aldrich사(St. Louis, USA)로부터 구매하여 정제 없이 사용하였다. 광개시제로는 장파장 영역에서의 최대 흡수 파장대가 높은 bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenyl phosphine oxide (BAPO, Irgacure®819)를 BASF사(Floham Park, USA)로부터 구입하여 사용하였다. 대표적인 이 관능성 메타크릴레이트계 단량체인 ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA)와 poly(ethylene glycol) dimethacrylate (PEGDMA)을 경화제로 사용하였다. 건식 실리카 분말은 평균 입자 크기가 7 nm인 무정형의 가지 혹은 사슬형 응집구조를 하고 있으며, 실리카 표면에 비닐기를 부여하기 위한 실란 커플링제로는 γ -methacryloxypropyl trimethoxysilane

(MPS)을 사용하였다. 세 화합물 모두 Sigma-Aldrich사로부터 제공받았다. 경화제 및 실란 커플링제의 화학적 구조를 Figure 1에 나타내었다.

2.2. 실리카 표면 개질

에탄올 80 g에 약 2 g의 실리카 분말을 첨가하고 10 g의 암모니아 용액을 가한 뒤 10 g의 MPS를 다시 혼합하였다. 이어서 기계식 교반기를 이용하여 6시간 동안 200 rpm의 회전속도로 혼합하여 실리카 표면의 수산화기와 MPS의 methoxysilane기와의 가수분해를 실시하였다. 이후 에탄올에 세 차례 세척한 뒤 60°C에서 3시간 건조시킨 후 다시 상온에서 24시간 동안 완전 건조시켰다.

2.3. 점착제 제조

200 mL 비이커에 아크릴 단량체인 2-EHA와 AA를 80 : 20 (wt%) 함량비로 투입한 뒤 두 종류의 경화제를 각각 0.1 wt%로 첨가하였다. 농도별로 0.1, 0.3, 0.5 wt%의 습식 및 실란 처리된 실리카를 첨가하고 0.1 wt%의 광개시제를 도입한 다음 기계식 교반기를 이용하여 1시간 동안 100 rpm으로 혼합하였다. 혼합물을 PET 필름 위로 옮긴 다음 bar coater를 사용하여 50 μm 두께로 도포한 후 중압 수은 램프(UVA SPOT 400/T, Dr.Hönle, Gräfelfing, Germany)로 10분간 자외선 조사를 실시하여 점착제를 사용하였다. 램프의 최대 방출 파장대는 365 nm 부근이고 자외선 강도는 31 mW/cm²이다. 모든 조사 과정은 질소분위기 하에서 실시되었다.

2.4. 분석

자외선 조사 시간에 따른 아크릴 고분자의 전환율은 JASCO ATR PRO450-S 감쇠 전반사 흡수 분광기(attenuated reflectance spectroscopy, ATR, Jasco International Co. Ltd., Tokyo, Japan)를 이용하여 조사 시간에 따른 아크릴 이중 결합의 특성 피크 변화를 분석하여 결과를 얻었다. 실란 처리된 실리카의 표면 개질 유무 역시 ATR을 이용하여 실란 처리 전후의 특성 피크 변화를 분석하여 확인하였다. 전환율 측정을 위한 모든 과정은 추가적인 반응을 억제하기 위해 모두 암실에서 진행되었다.

경화제의 종류 및 실리카 함량에 따른 겔 함량(gel content)(%)은 tetrahydrofuran (THF) 용매 하에서 Soxhlet 추출장치를 이용하여 추출 전 후의 시편의 질량을 측정 후 아래 식에 대입하여 직접 구하였다.

$$\text{Gel content}(\%) = \frac{W_a}{W_b} \times 100$$

(W_a : 추출 후 시편 질량, W_b : 추출 전 시편 질량)

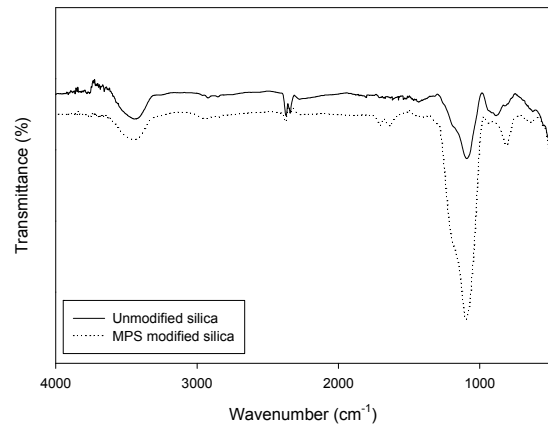


Figure 2. ATR Spectra of Unmodified Silica and Silane Modified Silica.

고분자 매트릭스 내 실리카의 분산정도는 Hitachi SU8220 전계 방사형 주사 전자 현미경(field emission scanning electron microscope, Hitachi High-Tech. Inc., Tokyo, Japan)으로 점착제 시편의 과단면을 관찰하였다. 점착제의 실리카 농도에 따른 열 안정성은 LABSYS 열 중량 분석기(thermogravimetry analyzer, TGA, SETARAM Inc., Caluire, France)를 이용하여 질소 분위기 하에서 10 °C/min 승온 속도로 1000°C까지 가열했을 때의 질량변화를 관찰하였다.

2.5. 점착 특성

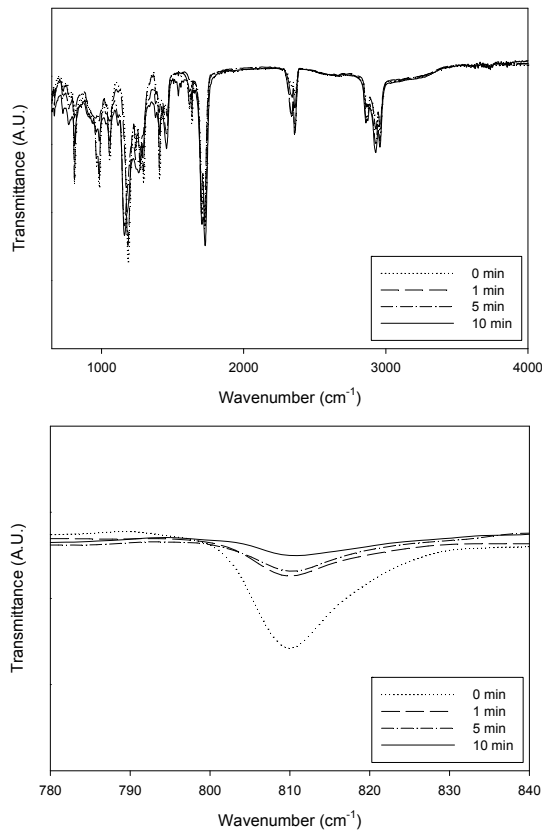
점착제의 초기점착력(tack)은 TE-6001 probe tack tester (Tester Sangyo Ltd., Saitama-ten, Japan)를 이용하여 측정하였다. 테스트는 1초 동안 200 g/cm의 압력으로 점착제 표면에 알루미늄 팁을 가한 다음 0.1 cm/s의 속도로 제거하는 데 요구되는 힘을 측정하여 결과로 취하였다. 점착제의 박리강도(peel strength)는 만능시험기(universal testing machine, UTM, Instron, Norwood, MA)를 이용한 180° peel test를 통해 결과를 얻었다. 점착제를 25200 mm 크기로 절단한 다음 알루미늄 패널 위에 단단히 부착시키고 그 위를 2 kg 고무 롤러로 3회 정도 왕복시켜 고정하였다. 테스트는 305 mm/s의 박리속도로 100 mm 박리시켰을 때까지의 최대 강도를 결과로 취하였다. 두 테스트는 각각 ASTM D2979-01 및 D903-49에 명시된 규격에 따라 실시하였다.

3. 결과 및 토론

Figure 2는 건식 실리카와 실란 처리된 실리카의 ATR스펙트럼을 나타낸 것으로, 건식 실리카의 스펙트럼에서는 나타나지 않는 800 cm⁻¹에서의 Si-C 결합에 기인하는 특성피크와 실리카에 결합된 비닐기의 C=C 결합의 신축진동에 기인하는 1620 cm⁻¹에서의 특성피

Table 1. Conversion(%) of 2-EHA/AA PSAs According to UV Irradiation Time

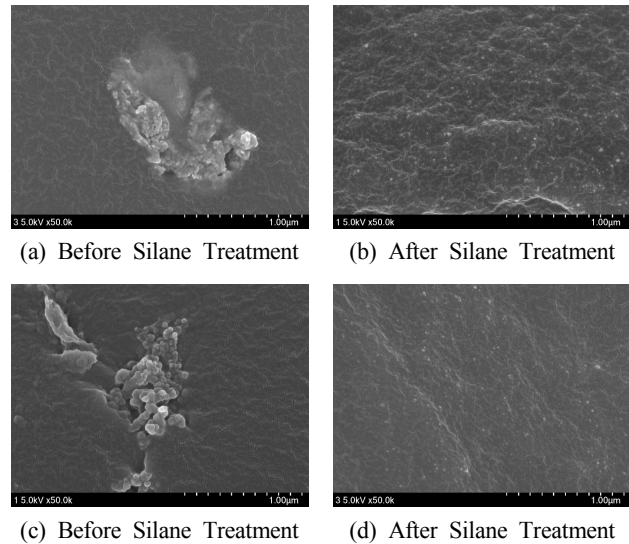
Crosslinking agent	Conversion (%)			
	0 min	1 min	5 min	10 min
EGDMA	0	59	77	93
PEGDMA	0	60	75	92

**Figure 3.** ATR Spectra of 2-EHA/AA PSAs as a Function of UV Irradiation Time.

크가 실란 처리된 실리카의 스펙트럼에서 관찰되는 것을 알 수 있다[1-3].

Figure 3는 2-EHA/AA 점착제의 자외선 조사시간에 따른 ATR 분석결과를 나타낸 것이다. 결과를 토대로 아크릴 단량체 내 C=O기의 신축진동에 의한 1732 cm⁻¹에서의 특성피크를 내부표준으로 하고 실리카 내 비닐기에 기인하는 특성 피크와의 중첩을 피하기 위해 1628 cm⁻¹에서의 C=C 이중 결합 피크 대신 810 cm⁻¹에서의 C=C 이중결합 특성피크의 감소 정도를 아래 식에 대입하여 얻은 전환율 값을 Table 1에 나타내었다.

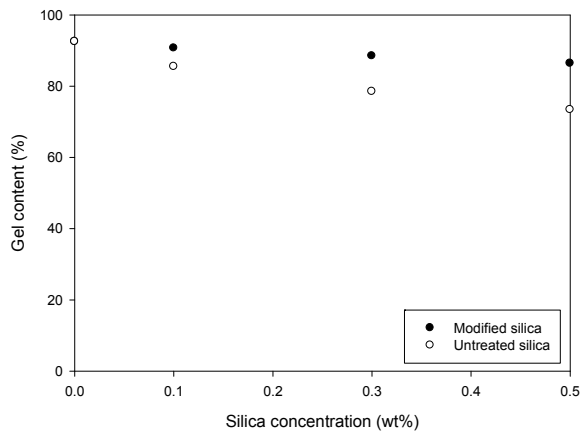
$$\text{Conversion}(\%) = 100 \times \frac{[I]_{810\text{cm}^{-1}}^{-1}}{[I_0]_{810\text{cm}^{-1}}^{-1}}$$

**Figure 4.** SEM Micrographs of 2-EHA/AA PSAs (a), (b) EGDMA (c), (d) PEGDMA for Crosslinking Agent (Silica = 0.5 wt%).

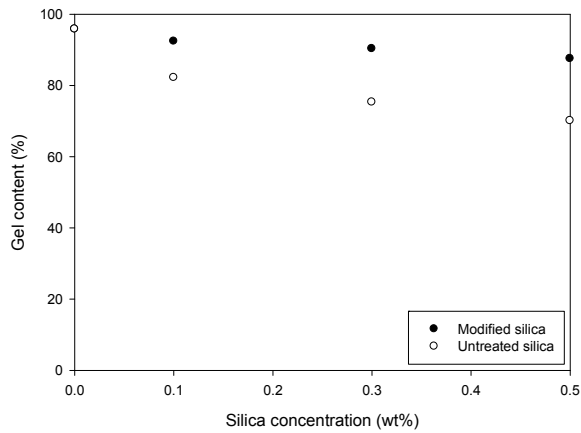
식에서 $[I_0]$ 와 $[I]$ 는 각각 자외선 조사 전후 흡수 피크 면적을 의미하며, 모두 조사 전후 1732 cm⁻¹에서의 스펙트럼으로 정규화 시킨 값을 대입하였다. Figure 3로부터 자외선 조사시간 1분에서 이미 50%의 전환율에 도달하며 5분 내에 80% 전후의 전환율을 갖는 것을 알 수 있다. 또한 경화제의 종류에 따른 최종 전환율의 차이는 미미한 것으로 확인되었다.

점착제 내 실리카의 분산 정도를 조사하기 위해 0.5 wt%의 실리카가 첨가된 점착제 시편의 절단면을 전자현미경으로 관찰한 결과를 Figure 4에 나타내었다. 결과에서 알 수 있듯이 실란 처리된 실리카가 첨가된 계의 경우 전체적으로 실리카 입자들 간 거리가 멀고 분산이 양호한 반면 건식 실리카를 그대로 첨가한 점착제 시편의 경우 사진과 같은 실리카 응집체가 많이 발견되었다. 이것은 실란 처리를 통해 실리카 입자들 간 상호 작용을 감소시키는 대신 고분자 매트릭스와 의 계면결합력이 증대되었기 때문으로 판단된다[13]. 한편 경화제 종류에 따른 모폴로지는 큰 차이가 없는 것으로 확인되었으며, 이것은 경화제의 종류가 실리카의 분산 정도에 큰 영향을 미치지 않는다는 것을 의미한다.

아크릴 공중합체의 경화도에 대한 실리카의 표면 개질 효과 및 농도의 영향을 확인하기 위해 실시한 겔 함량 측정 결과를 Figure 5에 나타내었다. 결과에서 실란 처리된 실리카가 도입된 고분자의 겔 함량은 실리카 농도 증가에 거의 영향을 받지 않는 반면 건식 실리카를 첨가한 계는 실리카 농도가 증가할수록 겔 함량이 크게 감소하여 0.5 wt%의 농도에서는 실리카가



(a)

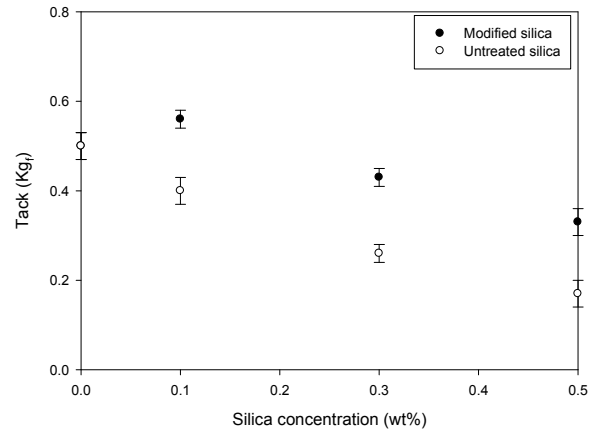


(b)

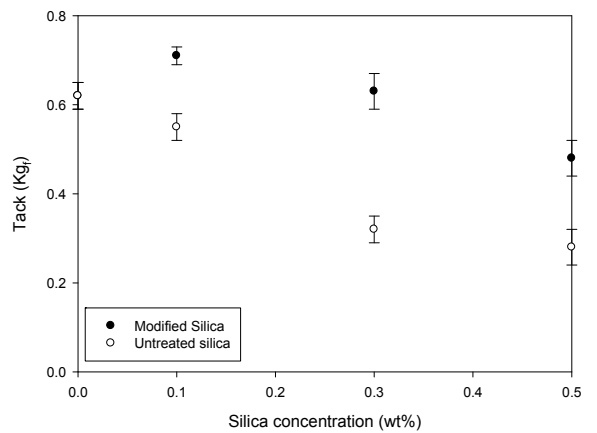
Figure 5. Gel Content of 2-EHA/AA PSAs as a Function of Silica Concentration (a) EGDMA (b) PEGDMA for Crosslinking Agent.

첨가되지 않은 고분자에 비해 15~20% 정도 낮은 겔 함량을 나타내었다. 실란 처리된 실리카가 첨가된 고분자의 겔 함량이 실리카 농도와 관계없이 거의 일정한 것은 실리카 표면의 C=C 이중결합과 아크릴 공중합체 간의 반응으로 두 성분 간 상용성이 증가했기 때문인 것으로 추측된다[12-15]. 반면 표면 개질 없이 첨가된 실리카는 높은 입자 간 상호작용에 의해 형성된 응집체들이 고분자 사슬 내에 존재하여 경화 반응을 저해하기 때문에 겔 함량이 감소한 것으로 판단된다[12,13].

Figure 6는 2-EHA/AA 점착제의 실리카 함량에 따른 초기 점착력 측정 결과를 나타낸 것으로 경화제 종류에 관계없이 0.1 wt% 실리카 농도에서 초기 점착력이 증가한 후 그 이상 농도에서 감소하는 경향을 보였다. 일반적으로 점착제의 초기 점착력은 고분자의 사슬 유연성 및 유리전이온도와 밀접한 관계에 있으므로 화학적 가교반응은 점착제의 초기 점착력을 감소시킨다



(a)

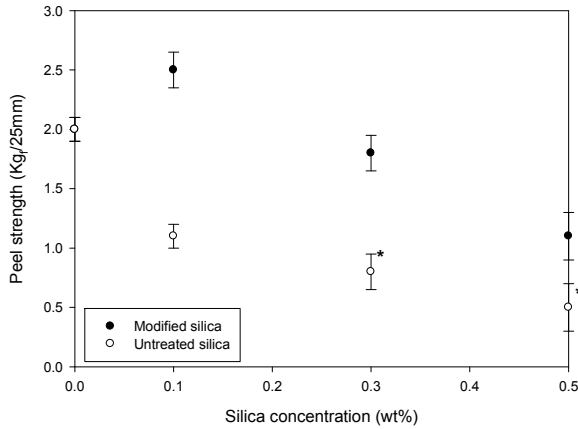


(b)

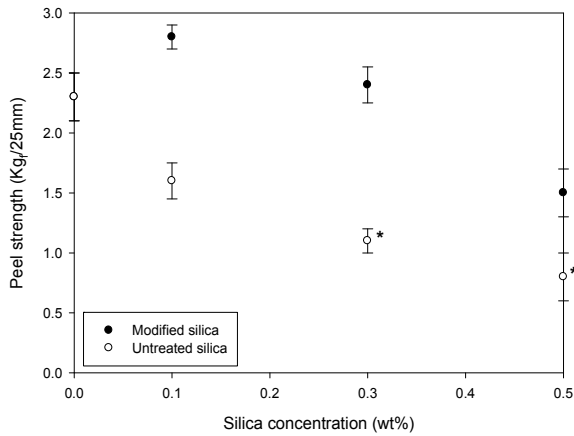
Figure 6. Tack of 2-EHA/AA PSAs as a Function of Silica Concentration (a) EGDMA (b) PEGDMA for Crosslinking Agent.

[14]. 그러나 경화제로 PEGDMA를 사용한 점착제의 경우 EGDMA를 도입한 계와 비교했을 때 동일 실리카 함량에서 상대적으로 높은 초기 점착력을 갖는 것은 분자 내 상대적으로 긴 에틸렌 옥사이드 반복 단위의 존재로 인해 실리카 도입 시 사슬 유연성을 다소 유지할 수 있어 피착제 계면을 효과적으로 적셨기 때문으로 판단된다[14-16].

한편 고분자 매트릭스 내에 분산된 실리카와 고분자 사이의 결합은 분자 사슬의 움직임을 제한하므로 점착제가 기질 표면을 적시거나 표면 공극을 채우는 능력을 감소시켜 높은 실리카 농도에서 점착제의 초기 점착력을 저하시키는 것으로 생각된다[17-19]. 특히 표면 개질을 하지 않은 실리카가 도입된 점착제의 경우 실란 처리된 실리카 계에 비해 약 2배 가까이 초기 점착력이 떨어지는 것을 알 수 있으며, 이것은 상대적으로 더 많이 존재하는 미 분산된 실리카 덩어리



(a)



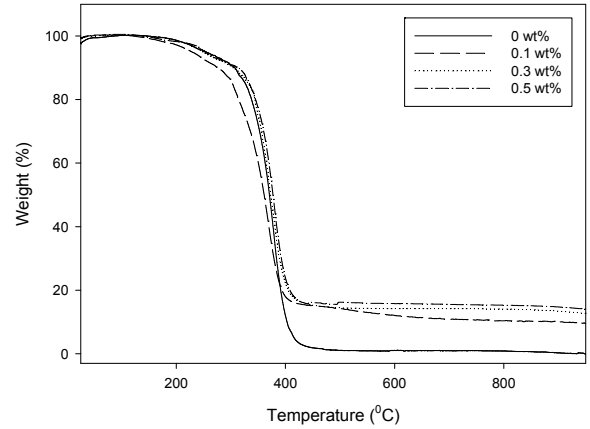
(b)

Figure 7. Peel strength of 2-EHA/AA PSAs as a Function of Silica Concentration (*means cohesive failure) (a) EGDMA (b) PEGDMA for Crosslinking Agent.

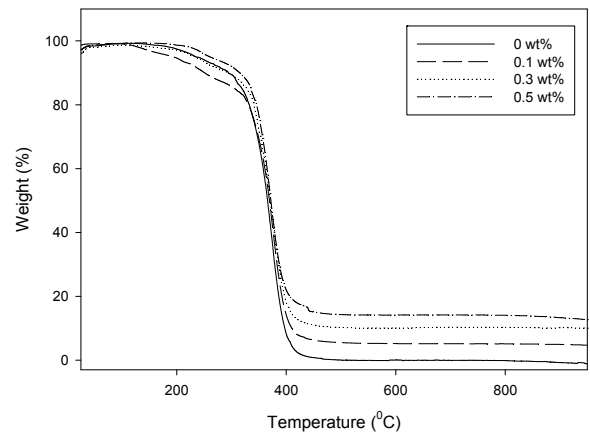
들이 점착제/기질 간 계면을 포화시켜 계면간 접촉 면적을 감소시켰기 때문으로 추측된다[17].

실리카 함량이 2-EHA/AA 점착제의 박리강도에 미치는 영향을 조사한 결과를 Figure 7에 나타내었다. 결과에서 실란 처리된 실리카가 첨가된 점착제의 경우 초기 점착력과 유사하게 증가 후 감소하는 경향을 보였으며, 특히 동일한 실리카 농도에서 PEGDMA를 경화제로 첨가한 점착제의 경우 EGDMA를 사용한 계에 비해 높은 박리강도를 갖는다는 것을 확인할 수 있었다. 분자량이나 가교밀도의 증가는 고분자의 탄성을 강화시켜 점착제의 박리강도를 저하시키는 것으로 알려져 있다[6-9]. 그러나 앞서 초기 점착력의 결과와 마찬가지로 0.1 wt%의 낮은 실리카 농도에서는 사슬 유연성의 큰 저하 없이 향상된 응집력에 의해 점착 물성이 증가하는 것으로 추측된다.

본 연구의 경우 앞서 초기 점착력과 마찬가지로



(a)



(b)

Figure 8. Thermal Degradation Curves of 2-EHA/AA PSAs as a Function of Modified Silica Concentration (a) EGDMA (b) PEGDMA for Crosslinking Agent.

PEGDMA 분자 내 긴 에틸렌 옥사이드 반복단위가 0.3 wt%의 실리카 함량에서도 피착제와의 계면 접촉을 유지할 수 있도록 유연성을 부여했기 때문에 박리강도의 큰 저하를 초래하지 않은 것으로 추측된다. 선행 연구에서도 0.01 wt%의 MMT를 도입한 2-EHA/AA 점착제의 경우 0.05 wt%의 낮은 경화제 함량에서는 응집 파괴 없이 높은 박리강도를 갖지만 경화제 함량이 증가하게 되면 박리강도가 크게 저하하는 것을 확인한 바 있다[18].

한편 건식 실리카를 그대로 혼합한 점착제의 박리강도는 실리카 농도와 함께 크게 감소하였으며 0.3 wt% 이상에서 응집 파괴가 일어났다. 이것은 미 분산된 실리카 입자들과 이들의 경화제로 인해 발생한 저 분자량 물질들이 고분자의 응집력 감소를 초래하여 박리시 응집파괴를 야기하는 것으로 판단된다[14-17].

2-EHA/AA 점착제에 첨가한 표면 개질된 실리카의

Table 2. Temperature at 50% Weight Loss for 2-EHA/AA PSAs with Different Silica Contents

Silica content (wt%)	T ₅₀ (°C) ^a	T ₅₀ (°C) ^b
0	368	365
0.1	370	368
0.3	373	372
0.5	378	377

^aEGDMA for crosslinking agent

^bPEGDMAfor crosslinking agnet

농도에 따른 열 안정성의 변화를 TGA를 통해 측정된 결과를 Figure 8에 나타내었다. 열분해곡선으로부터 대부분의 점착제들이 약 300°C 부근에서 열 분해가 시작되며 실리카 농도가 증가할수록 분해 후 잔존 시료량이 증가한다는 것을 알 수 있다. 이것은 열 분해 후 남은 고분자 잔존물과 실리카에 기인하는 것으로 특히 실란 처리된 실리카 입자의 경우 고분자 사슬과 계면에서 강한 화학 결합이 일어나 점착제 표면에 존재하는 실리카 입자들이 분자 내 열 전달을 막는 열 장벽(thermal barrier) 역할을 하기 때문인 것으로 판단된다. 또한 분산 정도가 우수할수록 나노충전제가 보다 효과적으로 고분자 매트릭스 내 열 전달을 차단할 수 있는 것으로 알려져 있다[19-22]. 경화제의 종류에 따른 분해 후 잔존 시료량의 차이는 동일 실리카 농도에서 큰 차이가 없는 것으로 판단되며, 이것은 앞서 모폴로지 결과에서 확인되었듯이 열 장벽 역할을 하는 실리카의 분산 정도가 거의 유사하기 때문으로 추측된다 [20-22].

Table 2는 점착제의 50% 질량 손실이 일어날 때의 열 분해 온도(T₅₀)를 측정한 것으로 경화제의 종류와 관계없이 실리카의 함량이 증가할수록 분해온도가 향상되어 경화제로 PEGDMA를 사용한 점착제의 경우 0.5 wt% 실리카 농도에서 10°C 정도 향상된 것을 확인할 수 있다. 결과를 종합해 볼 때 0.5 wt% 이하의 표면 처리된 실리카의 도입으로 2-EHA/AA 점착제의 점착물성 및 열 안정성이 향상되었다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

자외선 조사에 의한 2-EHA/AA 점착제를 제조하고 여기에 실란 화합물로 표면 처리한 실리카를 나노충전제로 첨가했을 때 실리카의 농도가 점착제의 점착물성과 열 안정성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 이때 분자 내 반복 단위의 길이가 서로 다른 이관능성 단량체인 EGDMA와 PEGDMA를 경화제로 각각 사용하였을 때 경화제의 종류에 따른 각종 물성의 영

향에 대해서도 알아보았다. 실란 표면 처리된 실리카의 경우 실리카 표면에 도입된 C=C 이중결합과 고분자 간 화학 반응으로 상용성이 증대되어 고분자 매트릭스 내 균일하게 분산되었으며 미 분산된 실리카 응집체에 의한 겔 함량의 저하 역시 관찰되지 않았다. 점착 물성의 경우 0.5 wt% 미만의 농도에서 실란 처리된 실리카가 도입된 점착제의 초기 점착력과 박리강도 모두 향상되었으나 표면 처리하지 않은 실리카가 첨가된 점착제는 미 분산된 실리카 응집체의 경화저해로 인해 겔 함량이 감소하고 점착 물성도 농도 증가와 함께 크게 감소하는 것이 확인되었다. 한편 경화제로 PEGDMA가 사용된 점착제의 점착 물성이 EGDMA를 사용한 계에 비해 대체로 우수한 것으로 나타났으며 이것은 PEGDMA 분자 내 상대적으로 긴 에틸렌옥사이드 반복단위에 의해 높은 실리카 함량에서도 사슬 유연성을 유지시켜 점착제와 피착제 간 계면 접촉을 향상시켰기 때문으로 추측된다. 열 분해 곡선을 통한 점착제의 열 안정성을 조사한 결과 실란 처리된 실리카가 첨가된 점착제의 경우 실리카 농도가 증가할수록 열 분해 후 잔존량이 증가하였으며 이것은 고분자 매트릭스와 강하게 결합된 실리카 입자들이 점착제 표면에서 열 분해를 막는 장벽 역할을 한 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. B. Pang, C. M. Ryu, and H. I. Kim, *Mat. Sci. and Eng.*, **B178**, 1212 (2013).
2. Y. S. Lee, J. K. Ha, and E. S. Lee, *J. Adhesion and Interface*, **9**, 22 (2008).
3. D. Satas, *Handbook of Pressure-Sensitive Adhesive Technology*, Third ed., New York, Reinhold (1999).
4. Z. Czech, *Int. J. of Adhes. & Adhes.*, **24**, 503 (2004).
5. Z. Czech, *Politechnika Szczecinska, Szczecin* (1999).
6. A. Kaboorani and B. Riedl, *Composites, A*, **42**, 1031 (2011).
7. H. Dodiuk, S. Kenigm, I. Dotan, and A. Buchman, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **25**(3), 211 (2005).
8. E. S. Park, H. D. Hwang, C. H. Park, Y. H. Lee, J. I. Moon, and H. J. Kim, *J. Adhesion and Interface*, **12**, 47 (2011).
9. P. S. Kim, S. M. Lee, S. H. Jung, and W. K. Lee, *J. Adhesion and Interface*, **14**, 191 (2013).
10. T. Y. Wei, T. F. Chang, S. Y. Lu, and Y. C. Chang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 2003 (2007).
11. S. D. Bhagat, C. S. Oh, Y. H. Kim, Y. S. Ahn,

- and J. G. Yeo, *Microporous Mesoporous Mater.*, **100**, 350 (2007).
12. N. Y. Kim and S. W. Kim, *J. of Kor. Oil Chemists' Soc.*, **29**(1), 141 (2012).
 13. S. J. Park, K. S. Cho, and M. Zaborski, *Polymer(Korea)*, **26**(4), 445 (2002).
 14. L. Bokobza, L. Ladouce, Y. Bomal, and B. Amram, *J. Appl. Polym. Sci.*, **82**, 1006 (2001).
 15. H. Ismail, U. S. Ishiaku, Z. A. M. Ishak, and P. K. Freakley, *Eur. Polym. J.*, **33**(1) (1995).
 16. S. W. Jin, K. H. Yu, and H. I. Kim, *Polymer(Korea)*, **28**(6), 487 (2004).
 17. A. K. Sing, D. S. Mehra, U. K. Niyogi, S. S. Sabharwal, J. Swiderska, Z. Czech, and R. K. Khandal, *Int. J. of Adhes. & Adhes.*, **41**, 73 (2013).
 18. H. G. Kim and K. E. Min, *Polymer(Korea)*, **39**(2), 281 (2015).
 19. H. H. Joo, C. Y. Park, T. K. Kim, J. H. Chun, W. K. Lee, and S. T. Oh, *J. Adhesion and Interface*, **11**, 106 (2010).
 20. G. T. Lu and Y. Huang, *J. Mater. Sci.*, **37**, 2305 (2002).
 21. L. J. Kim, H. G. Yoon, S. S. Lee, and J. Kim, *Polymer(Korea)*, **28**, 391 (2004).
 22. G. H. Ryu, Y. L. Liu, and H. H. Liao, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **39**, 986 (2001).