Appl. Chem. Eng., Vol. 31, No. 2, April 2020, 230-236
https://doi.org/10.14478/ace.2020.1005

Communication

소수성 UV 경화형 우레탄 아크릴레이트와 아크릴 점착제 사이의 계면 부착력 향상을 위한 에폭시 실란의 영향

노지은 · 변민선 · 조태연 · 함동석 · 조성근†

한국화학연구원 화학소재솔루션센터
(2020년 1월 23일 접수, 2020년 2월 18일 심사, 2020년 3월 9일 채택)

Effect of Silane Coupling Agent on Adhesion Properties between Hydrophobic UV-curable Urethane Acrylate and Acrylic PSA

Jieun Noh, Minseon Byeon, Tae Yeun Cho, Dong Seok Ham, and Seong-Keun Cho†

Chemical Materials Solutions Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, 141 Gajeongro, Yuseong, Daejeon 34114, Korea
(Received January 23, 2020; Revised February 18, 2020; Accepted March 9, 2020)

초 록

본 연구에서는 모바일 기기용 방수 및 내충격 기능성 소재로 사용되는 우레탄-아크릴레이트 점착테이프의 부착력 향상 연구를 수행하였다. 소수성 표면을 가진 기재(substrate) 필름과 아크릴 점착제 사이의 젖음성 및 밀착력 하락으로 인한 점착테이프의 물성 저하를 개선하기 위해, 에폭시 작용기를 가진 실란 커플링제인 3-glycidoxy-propyl trimethoxysilane (GPTMS)을 UV 경화형 우레탄-아크릴레이트 수지에 함량별로 첨가하여 필름을 제조하였다. FT-IR, EDS, XPS를 이용하여 실란 커플링제의 함량에 따른 기재 필름의 표면 결합 특성을 확인하였고, 인장강도, 접촉각, 겔 분율(gel fraction)을 측정하여 기계적 물성 변화를 비교하였다. 또한 우레탄-아크릴레이트 필름의 양쪽에 아크릴 점착제를 코팅하여 양면 점착테이프를 제조하고, 180, 90° 박리강도(peel strength)를 측정하여 실란 커플링제 함량별로 기재 필름과 점착제 사이의 접착력(밀착력)을 비교하였다. 실란 커플링제 함량이 증가할수록 기재필름의 다양한 물성의 변화를 보였지만, 0.5~1 wt% 정도의 첨가는 기타 물성의 손실 없이 효과적으로 점착층과의 계면 부착력을 향상시켰다.

Abstract

In this study, an adhesive tape with water and impact resistance for mobile devices was developed using a UV-curable urethane acrylate based polymer as a substrate. The substrate fabricated by UV-curable materials shows hydrophobicity and poor wettability, which significantly deteriorates the interface-adhesions between the substrate and acrylic adhesive. In order to improve the interface adhesion, 3-glycidoxy-propyl trimethoxysilane (GPTMS), a silane coupling agent having epoxy functional groups, was selected and incorporated into UV-curable urethane acrylate based polymer resins in various contents. The changes of the chemical composition according to the contents of GPTMS was studied with Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) to know the surface bonding properties. Also mechanical properties of the substrate were characterized by tensile strength, gel fraction and water contact angle measurements. The peel strengths at 180° and 90° were measured to compare the adhesion between the substrate and adhesive according to the silane coupling agent contents. The mechanical strength of the urethane acrylate adhesive tape decreased as the silane coupling agent increased, but the adhesion between the substrate and adhesives increased remarkably at an appropriate content of 0.5~1 wt%.

***Keywords**: UV-curable urethane acrylate, Silane coupling agent, Acrylic PSA, Adhesives*

1. 서 론

최근 모바일 기기를 중심으로 디스플레이가 박막화 및 소형화됨에 따라 기기 베젤의 폭이 축소되고, 이에 따라 패널 모듈에 활용되는 접착 소재를 기반으로 한 고분자 필름의 고 특성화가 요구되고 있다[1-3]. 특히 점접착 소재의 경우 방수 및 내충격 기능화를 위한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 일반적으로 내충격 기능 소재로 다양한 폼(foam)

† Corresponding Author: Korea Research Institute of Chemical Technology, Chemical Materials Solutions Center, 141 Gajeongro, Yuseong, Daejeon 34114, Korea
Tel: +82-10-5458-8192 e-mail: chosg@krict.re.kr

pISSN: 1225-0112 eISSN: 2288-4505 @ 2020 The Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry. All rights reserved.

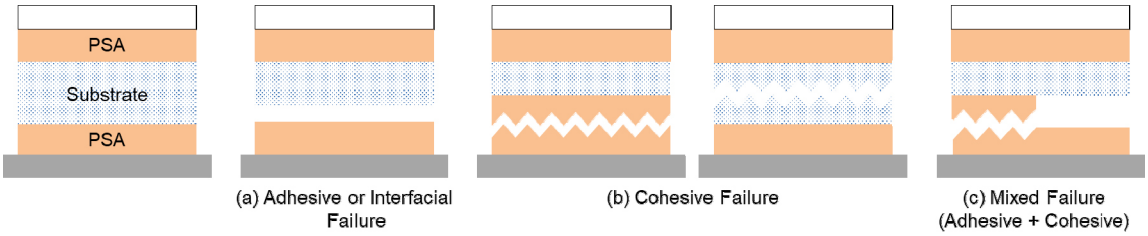

Figure 1. Types of adhesive failure. (a) Adhesive or interfacial failure, (b) cohesive failure, (c) mixed failure (Adhesive and cohesive failure).

소재 합성 고분자인 에틸렌, 우레탄, 아크릴, 스티렌 등을 사용하는데[4], 고분자 폼은 가교가 진행될 때 발생하는 반응성 기체와 물리적 발포에 의해 점도가 빠르게 증가하는 이유로 일반적인 캐스팅 방식의 코팅법을 적용하기 어렵다[5]. 우레탄-아크릴레이트는 우레탄의 유연성과 내마모성, 아크릴레이트의 높은 내후성을 함께 나타내는 고분자 재료로 말단의 아크릴레이트 작용기로 인해 반응성이 높아 생산 속도가 빠르다는 장점이 있다[6-9]. 특히 폴리부타디엔을 주쇄로 하는 우레탄-아크릴레이트 올리고머는 부타디엔의 소수 특성에 의해 방수성을 부여하고, UV 경화 후 고분자 필름의 백탁 또는 황변 현상을 방지할 수 있다[10]. 그러나 UV 경화형 우레탄-아크릴레이트 올리고머에 방수성을 부여하기 위해 소수성 모노머를 다량 첨가하게 되면 경화 후 필름 표면의 소수성이 증가하고, 그에 따라 필름의 표면에너지가 낮아진다[11,12]. 이처럼 소수성 표면을 가진 우레탄-아크릴레이트 필름 위에 -OH, -COOH와 같은 친수성 작용기를 다량 포함한 아크릴 점착제를 코팅하게 되면 기재 필름에 대한 점착제의 젖음성(wettability)이 좋지 않음은 물론, 기재 필름과 점착제 사이의 결합력이 낮아져 테이프의 점착 물성에 나쁜 영향을 주게 된다. 특히 박리강도 측정 시 Figure 1과 같이 다양한 접착 파괴 현상이 발생하게 된다[13-15]. 기재로 사용된 필름이나 점착제 내부에서 파괴가 일어나는 것을 재료파괴 또는 응집파괴(cohesive failure)라고 하며, 기재 필름과 점착제 사이에서 파괴가 일어나는 경우를 접착파괴(adhesive failure) 또는 계면파괴(interfacial failure)라고 한다. 이러한 점착제와 고분자 계면의 결합력은 점착제의 응집력, 젖음성(wettability), 점착층 또는 기재 필름의 두께 등 다양한 요소에 의해 영향을 받는다. 특히 계면 파괴 현상을 해결하기 위해 UV ozone, corona, 상압 plasma, 또는 스퍼터나 CVD와 같은 진공 plasma 공정을 이용하여 필름 표면에 다양한 친수성 작용기를 도입하고, 표면에너지를 조절하여 접착력을 높이는 방법이 연구되었다[16-18].

이러한 표면처리 장비를 활용한 표면에너지 조절은 고가의 장비를 갖춰야하고, 고 에너지가 사용되는 이유로 필름의 물성에 영향을 줄 수 있다는 단점이 있다. 따라서 표면 소수성을 갖는 UV 경화형 기재필름과 점착층 사이의 계면 부착력을 향상시키는 방식으로 파괴 현상을 개선하기 위해 실란 커플링제를 첨가하는 방식이 이용되고 있다[19,20]. 본 연구에서는 말단에 에폭시 작용기를 가진 유기 실란 커플링제를 우레탄-아크릴레이트 수지에 첨가하고, 첨가제의 함량에 따른 우레탄-아크릴레이트 기재필름의 기계적 물성 및 점착층과의 부착 특성, 최종 테이프의 박리력 변화를 비교하였다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 재료

기재로 사용되는 소수성 표면을 가진 UV 경화형 필름 제조를 위해 지방족(aliphatic) 우레탄-아크릴레이트 올리고머(PU2050, 미원상사)를

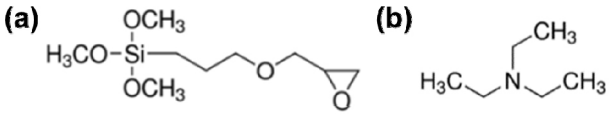

Figure 2. Chemical structures of additives using UV-curable urethane acrylate resin. (a) 3-glycidoxy-propyl trimethoxysilane (GPTMS), (b) triethylamine (TEA).

사용하였다. 우레탄-아크릴레이트 올리고머를 주쇄로 2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA)를 점도 조절제로 사용하였고, 3 종의 아크릴 모노머를 배합하여 UV 경화형 우레탄-아크릴레이트 수지를 제조하였다. 실란 커플링제는 3-glycidoxy-propyl trimethoxysilane (GPTMS, 98%, Aldrich)를 사용하였고, 중화제 및 촉매제로 사용되는 triethylamine (TEA, 99%, Sigma-Aldrich)과 1 : 1 비율로 첨가하였다. 경화제인 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA)와 광 개시제 Irgacure 819 (Ciba Specialty Chemicals Co.)는 별도의 정제 과정 없이 사용하였다. 사용된 실란 커플링제의구조식을 Figure 2에 나타내었다. 아크릴 점착제는 전문기업으로부터 이액형 열경화형 아크릴 점착제(PSA-1, C&A Tech)를 제공받아 사용하였고, 유기 용매인 Toluene에 고형분 30 wt%로 희석하여 사용하였다.

2.2. UV 경화형 우레탄-아크릴레이트 수지 배합

500 mL HDPE bottle에 우레탄-아크릴레이트 올리고머와 모노머 및 광 개시제를 Table 1과 같은 조성비로 배합하고, 상온에서 일정한 속도로 교반하여 혼합한다. 실란 커플링제인 GPTMS와 TEA를 1 : 1로 혼합한 후 수지 대비 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1, 3, 5, 10, 15 wt%의 함량으로 첨가하였다. GPTMS와 TEA를 첨가한 수지를 다시 상온에서 교반한 뒤 200 mesh 사이즈의 필터를 사용하여 수지의 불순물 및 기포를 제거하였다.

2.3. UV 경화형 우레탄-아크릴레이트 기재형 필름 제조

필름 제조과정에서 우레탄-아크릴레이트 수지의 광 경화 효율을 높이기 위해 상하단에 75 μm 두께의 실리콘 이형 필름을 거치하여 대기 중 산소와의 접촉을 최소화 하였고, 고점도용 블레이드 코터(GBC-A4, GIST Co. Ltd.,)를 이용하여, 이형필름 사이에 수지를 도포한 다음, 20 mm/s의 속도로 일정하게 코팅하였다. 공정 조건은 경화 후 필름 두께가 40 μm가 되도록 세팅하고, 코팅 후 자체 제작한 UV 경화 챔버(UV BL lamp, UV-A, 15W)로 약 1 min 간 경화한 후 60 ℃ 조건의 convection oven에서 24 h 동안 숙성하였다.

2.4. UV 경화형 우레탄-아크릴레이트 필름의 특성 분석

GPTMS 함량에 따른 우레탄-아크릴레이트 기재의 기계적 강도의 변화를 측정하기 위해 필름의 인장강도(tensile strength)를 측정하였고,

Table 1. Formulations of UV-curable Urethane Acrylate Resin for Substrate

Formulations of Urethane acrylate substrate						
PUA[1] Resin (phr[2])			Additives (wt%)			
PU2050	2-HEA	IBOA	TEA[3]	GPTMS[3]	HDDA	initiator
45	45	10	0~10	0~10	3.5	3.5

1) (poly)urethane acrylate, 2) part per hundred parts of resin, 3) ratio of TEA and GPTMS is 1:1

물 접촉각(water contact angle)으로 기재필름의 표면에너지를 비교하였다. 또한 FT-IR (ALPHA-P, Bruker), XPS (Axis Nova, KRATOS), EDS (Quantax 200, Bruker)를 사용하여 GPTMS 함량 별 기재 표면의 화학적 변화를 분석하였다.

2.5. 겔분율(Gel fraction) 측정

실란 커플링제인 GPTMS를 함량별로 다르게 첨가하여 제조된 우레탄-아크릴레이트 기재필름을 동일한 크기로 잘라 무게를 측정 한 다음 20 mL 유리 바이알에 담아 동일한 양의 Toluene에서 3 day 간 함침 시킨 후 여과하여 100 ℃ 오븐에서 1 h 건조한 다음 무게를 측정하였다. Toluene에 함침하기 전, 후의 무게를 측정하여 아래의 식으로 계산하여 겔 분율을 나타내었다.

$$\text{Gel fraction (\%)} = W_f / W_i \times 100$$

W_i = Toluene 함침 전 필름의 무게
W_f = Toluene 함침 및 건조 후 필름의 무게

2.6. 아크릴 점착 필름 제조

이액형 아크릴 점착제 PSA-1 (아크릴 점착제, C&A Tech)를 toluene으로 희석하여 고형분을 30 wt%로 고정하였다. 경화제는 TDI 계 경화제(HD-1, C&A Tech)를 0.1 wt% 사용하였고, 상온에서 교반한 다음 200 mesh 사이즈의 필터를 사용하여 점착제의 불순물 및 기포를 제거하였다. 75 μm 두께의 실리콘 이형필름에 점착제를 도포하고 고점도 용액 코팅용 블레이드 코터를 이용하여 20 mm/s 속도로 일정하게 코팅한 후 110 ℃에서 2 min 간 건조하여 용매를 제거하여 점착필름을 제조하였다. 이때 점착층의 최종 건조 두께는 30 μm이다.

2.7. 양면형 점착테이프 제조

UV 경화 후 24 h 숙성한 우레탄-아크릴레이트 기재형 필름의 양면에 건조된 점착 필름을 합지(laminating)하여 최종 점착테이프를 제조하였다. 박리강도 테스트를 위해 점착테이프의 한쪽 면에는 25 μm 두께의 PET 필름을 합지하였다. 제조된 점착테이프의 구조를 Figure 3에 나타내었다.

2.8. 점착테이프의 박리강도 측정

박리강도(peel strength)는 접착력 시험기(AR-1000, Chem Instruments)를 사용하여 측정하였다. 시편은 ASTM D-3330 규격에 따라 폭 25 mm, 길이 15 cm로 잘라 준비하고 피착제로는 SUS 304 측정판을 사용하였다. SUS 304 측정판에 시편을 부착 후 2 kg 하중의 고무 롤러로 2회 왕복하여 부착하였다. 박리강도는 SUS 304 측정판 부착 후 상온에서 30 min, 24 h 방치한 후 각 샘플을 180, 90° 조건으로 측정하였고, 조건 별로 5회 반복 측정하여 평균값을 표시하였다.

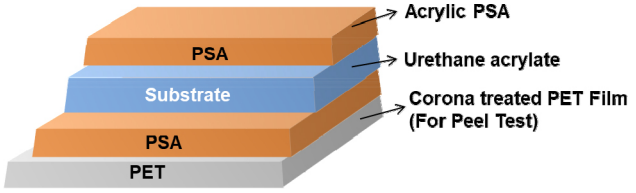

Figure 3. Structure of urethane acrylate pressure sensitive adhesive (PSA).

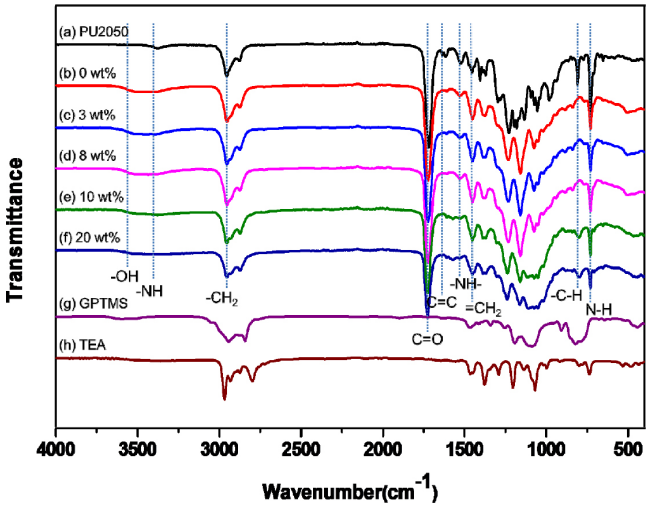

Figure 4. FT-IR spectra of UV-curable urethane-acrylate substrate films. (a) PU2050 only, (b) GPTMS 0 wt%, (c) GPTMS 3 wt%, (d) GPTMS 8 wt%, (e) GPTMS 10 wt%, (f) GPTMS 20 wt%, (g) GPTMS only, (h) TEA only.

3. 결과 및 고찰

3.1. FT-IR analysis

점착테이프의 기재와 점착제 사이의 부착력은 기재-점착제 사이 계면의 물리적 또는 화학적 작용과 같은 다양한 요소들에 의해 결정된다. GPTMS와 같은 실란 커플링제의 경우, 일반적으로 UV 경화 반응에 참여하지 않고 단분자 상태로 존재하며 경화 필름의 접착 물성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 말단에 Epoxy 작용기를 가진 실란 커플링제인 GPTMS의 경우, 외부 수분 등에 반응하여 필름 표면에 -OH 같은 친수성/극성 작용기를 일부 증가시켜 아크릴 점착제의 -OH, -COOH 작용기와 화학적 또는 물리적 결합을 통해 기재 필름과 점착제 사이의 결합력을 증가시킬 것으로 예상하였다. 이와 같은 경화 필름 표면의 화학적 조성 변화에 의해 다양한 점착 파괴(adhesion failure) 현상이 개선될 것으로 기대하였다. 먼저 GPTMS를 우레탄-아크릴레이트 수지와 혼합하여 UV 경화를 진행할 때 어떠한 화학적 결합이 형성되는지 확인하기 위하여 FT-IR 분석을 진행하였다. Figure 4에

Table 2. EDS Analysis Results on Surfaces of Urethane-acrylate Films according to GPTMS Contents

Contents of GPTMS (wt%)	Element content (at.%)		
	C	O	Si
0	68.2	31.9	0
1	73.7	26.1	0.14
3	73.4	26.3	0.36
5	73.2	26.2	0.57
10	69.6	28.6	1.83

GPTMS의 첨가 유무에 따른 우레탄-아크릴레이트 기재 필름의 IR 흡수 스펙트럼을 비교하였다. GPTMS를 첨가하지 않은 필름의 IR 스펙트럼을 통해 3,430 cm^{-1}에서 N-H 결합, 2,955과 2,870 cm^{-1}에서 -CH_2- and -CH_3 진동 흡수 피크가 관찰되었고, 1,723 cm^{-1}에서 C=O 결합과 관련된 피크가 뚜렷하게 관찰되었다. 또한 1,447, 1,186과 811 cm^{-1}에서 우레탄 아크릴레이트 올리고머에서 볼 수 있는 이중결합의 흡수 피크가, 1,610 cm^{-1}에서 C-N, 730 cm^{-1}에서 CN-H 등의 피크가 관찰되는 것으로 볼 때 제조된 필름이 전형적인 aliphatic 우레탄 아크릴레이트 올리고머의 조성을 갖는 것을 확인하였다[21,22]. 하지만 GPTMS의 함량이 0~5 wt% 첨가된 시료에서는 예상되었던 1,000~1,100 cm^{-1}의 Si 결합과 관련된 피크들이 뚜렷하게 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 첨가된 실란 커플링제의 양이 미량이고, 실란 커플링제로부터 관찰되는 피크들이 기재의 다른 결합들로부터 발생하는 피크들과 중첩되기 때문으로 판단된다. GPTMS의 함량이 8 wt% 이상에서는 900~1,100 cm^{-1}에서의 피크가 변화하는 것을 확인하였는데, 이는 GPTMS가 과량으로 첨가되면서 우레탄-아크릴레이트 올리고머와 단량체 사이의 경화를 저해하기 때문으로 여겨진다. 실란 커플링제의 함량이 20 wt%로 과량 첨가되었을 때는, 기재의 -OH 작용기에서 유래된 피크 증가가 확인되었다. 표면의 -OH 작용기 증가로 인해 기재 표면의 친수 특성이 증가하여 점착제와의 부착력이 향상될 것으로 예상했지만, 실제 실란 커플링제로 사용된 GPTMS와 TEA가 너무 과량으로 혼합되면서 필름 기재의 기계적 강도가 낮아지고, 박리력 측정이 불가능하였다.

3.2. SEM-EDS analysis

수지 대비 미량 첨가된 GPTMS의 분포 여부를 확인하기 위하여 EDS로 표면 분석을 수행하였다. Table 2에 표시된 것처럼 첨가된 GPTMS의 함량이 높아질수록 EDS 데이터 상의 Si 원소의 함량이 경향성 있게 증가하는 것을 확인하였다. 또한 Figure 5와 같이 표면 image mapping 결과에서도 빨간색 점으로 표시된 Si 원소가 필름 표면에 고르게 분포되어 있는 것으로 보아, 우레탄-아크릴레이트 고분자 필름의 표면에 GPTMS가 고르게 도입 되어있음을 알 수 있다.

3.3. XPS analysis

GPTMS의 함량이 우레탄 아크릴레이트 필름 표면의 화학 조성에 어떠한 변화를 주는지 확인하기 위하여 XPS를 이용하여 분석하였고, Figure 6에 GPTMS 함량에 따른 XPS 분석결과를 나타내었다. GPTMS의 양이 미량인 이유로, XPS 스펙트럼을 통해 GPTMS와 우레탄-아크릴레이트 올리고머 사이에 형성된 화학적 결합은 직접 확인하기 어려웠다. Figure 6에서와 같이 C1 (C-C/C-H/C-Si), C2 (C-O-C), C3 (C-N/C=N) 및 C4 (O-C=O)의 결합에너지는 각각 284.8, 286.1, 287.1 및 288.5 eV에서 관찰되었다. 또한 O1 (C=O) 및 O2 (C-O)의 경우는 531.2 및 532.5 eV에서, Si 2p의 결합에너지는 98.9와 99.5 eV에서 각각 관찰되었다. Figure 6(b)와Table 3에서와 같이, GPTMS의 함량이 증가할수록 O 1s 그래프에서 C=O (531.2 eV) 결합의 비율이 커지는 경향을 보이는데, 이는 C=O 결합과 유사한 결합에너지를 갖는 GPTMS의 Si-O-C (532.8 eV) 결합의 증가함에 따라 피크가 중첩되어 나타난 결과로 이해할 수 있다.

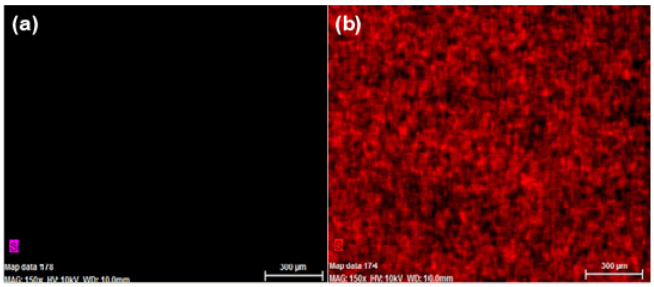

Figure 5. EDS-Mapping images of urethane-acrylate substrate films. (a) PU, (b) PU + GPTMS 3 wt%.

3.4. Gel fraction

실란 커플링제의 첨가가 기재 필름의 표면 소수성 및 물리적 구조에 미치는 영향을 확인하기 위하여 UV 경화한 우레탄-아크릴레이트 기재 필름의 겔 분율(gel fraction)을 측정하였다. Figure 7의 그래프에서 GPTMS를 첨가하지 않은 우레탄-아크릴레이트 기재 필름은 약 98%의 높은 겔 분율을 나타내는 것을 볼 수 있다. 높은 겔 분율은 필름 내의 미반응 단량체가 거의 존재하지 않는다는 것을 말하고, UV 조사 후 고분자 수지의 경화도가 매우 높아졌다는 것을 의미한다. GPTMS를 0.1~1 wt% 첨가한 경우, GPTMS를 첨가하지 않은 기재에 비해 겔 분율이 다소 낮아졌으나, 여전히 90% 이상 유지하고 있었다. 반면, 3 wt% 이상으로 첨가량이 증가한 기재 필름의 경우, 겔 분율이 70% 이하로 GPTMS를 첨가하지 않은 기재에 비해 약 30% 정도 경화도가 낮아진 것을 확인하였다. 이는 일정 수준 이상으로 과량 첨가된 실란 커플링제가 경화단계에서 우레탄-아크릴레이트 올리고머와 모노머 사이의 고분자 형성을 방해하고, 필름을 구성하는 성분들이 단분자와 같은 저분자 상태로 존재하기 때문이다.

3.5. Water contact angle analysis

실란 커플링제의 첨가로 인한 우레탄 아크릴레이트 필름의 표면에너지 변화를 관찰하기 위해 물 접촉각을 측정하고 비교하였다. GPTMS를 첨가하지 않은 기재 필름의 표면은 약 102°의 높은 접촉각을 나타내었지만 실란 첨가제인 GPTMS를 0.5 wt%로 미량 첨가한 기재의 경우 약 95°로 약 5~6% 가량 낮아졌으며(Figure 8), 이는 GPTMS의 첨가로 필름 표면의 -OH 작용기가 증가하기 때문으로 생각할 수 있다. 하지만 이후, 첨가된 GPTMS의 함량이 증가할수록 물 접촉각이 점점 증가하다가 6 wt% 이상에서는 약 100~104° 수준의 접촉각을 유지하였다. 이러한 현상은 실란 커플링제인 GPTMS의 함량이 증가할수록 우레탄 아크릴레이트 올리고머와 다른 모노머들의 경화반응이 저해되고, 반응에 참여하지 못한 과량의 실란 커플링제가 기재 필름 표면에 migration 되는 등 복합적인 현상에 기인하기 때문으로 여겨진다.

Table 3. Results of 180° and 90° Peel Strength Measurements at Room Temperature

Contents of GPTMS (wt%)			0	0.1	0.2	0.3	0.5	0.7	1	3	5	10
Peel strength (kgf/in)	180°	R.T. 30 min	f-af	3.2	2.6	2.5	2.5	2.4	2.4	2.4	2.3	1.1 (f-af)
		R.T. 24 hr	f-af	3.2 (p-af)	3.0	3.0	2.9	2.8	2.8	2.6	2.4	1.6
	90°	R.T. 30 min	1.8	2.0	1.9	1.9	1.8	1.8	1.8	1.7	1.6	1.4 (f-af)
		R.T. 24 hr	2.2	2.3	2.1	2.1	2.1	2.1	2.1	1.8	1.7	1.5

*f-af : full adhesive failure, p-af : partial adhesive failure

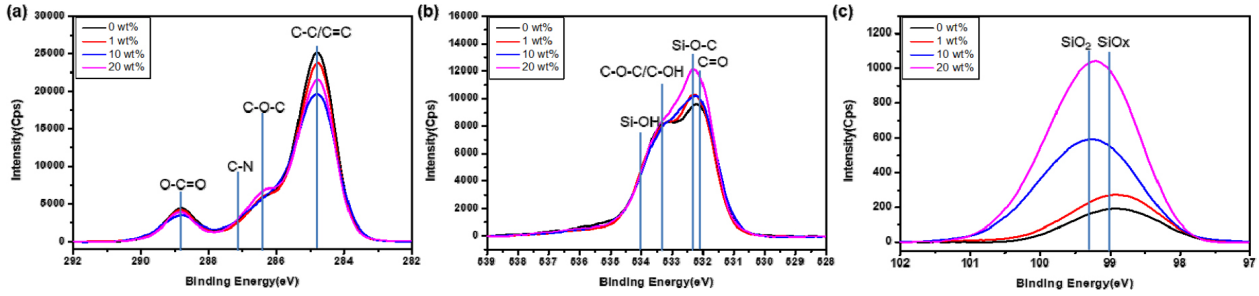

Figure 6. XPS spectrum of urethane acrylate surfaces according to contents of GPTMS. (a) C 1s, (b) O 1s, (c) Si 2p.

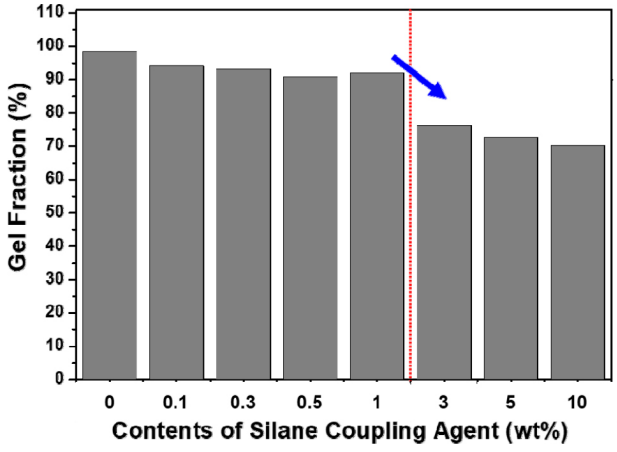

Figure 7. Gel fraction of UV-curable urethane acrylate substrate films according to GPTMS contents.

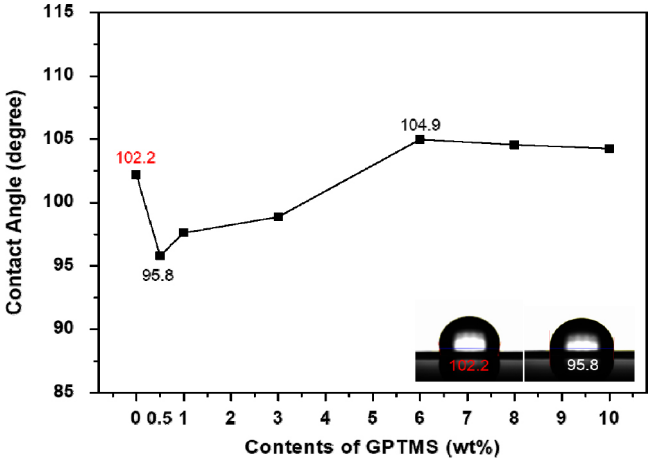

Figure 8. Result of water contact angle analysis of UV-curable urethane acrylate films according to contents of GPTMS in urethane acrylate resin.

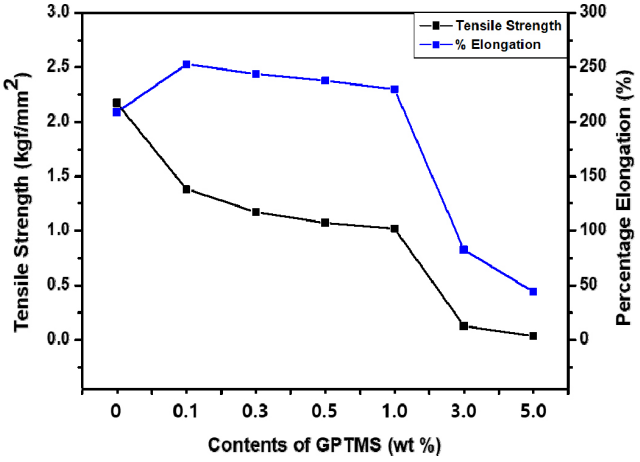

Figure 9. Analysis of mechanical properties of UV-curable urethane acrylate substrate films according to contents of GPTMS. Tensile strength (black), Percentage elongation (Blue).

3.6. Tensile strength test

GPTMS의 함량이 높아짐에 따라 인장강도(tensile strength)는 감소하는 경향을 보였고, 특히 함량이 3 wt%로 증가할 때 급격히 하락하였는데, 이는 겔 분율 측정 결과와 유사하다. GPTMS를 약 0.1 wt% 첨가했을 때, 첨가하지 않은 기재 필름에 비해 인장강도가 약 60% 정도 하락하였으나 연신율(percentage elongation)은 오히려 약 20% 정도 상승하였다(Figure 9). 하지만 이후 실란 첨가제의 함량이 높아질수록 인장강도와 연신율 모두 하락하는 경향을 보였고, GPTMS 함량이 10 wt%를 넘어가면서 매우 약한 힘에도 필름이 끊어지는 수준으로 인장강도 측정이 불가능하였다. 이러한 결과는 앞선 겔 분율 결과와 마찬가지로 과량으로 첨가된 실란 커플링제가 올리고머의 광경화 반응을 방해하고 고분자 네트워크 구조를 형성하지 못하기 때문이다.

3.7. Peel strength test

점착테이프의 박리력 테스트를 위해, 실란 커플링제의 함량을 각각 0~10 wt%로 다르게 첨가 하면서 제조된 기재 필름의 양면에 아크릴 점착제(acrylic PSA)를 코팅하고, 양면형 점착테이프를 제조하였다. 제조된 테이프를 상온에서 30 min과 24 h 동안 방치한 후 각각 180와 90° 조건에서 박리강도를 측정하고 결과 값을 Table 3에 나타내었다. GPTMS를 첨가하지 않은 기재의 경우 소수성 표면을 가진 우레탄-아크릴레이트 기재와 아크릴 점착제 사이의 결합력이 낮기 때문에 점착제와 기재 필름 사이에 계면파괴[Figure 1(a)]가 발생하여 박리강도를 측정할 수 없었다. 반면, GPTMS를 첨가한 기재 필름의 경우, 0.1 wt% 정도의 소량 첨가로도 계면파괴 현상이 눈에 띄게 개선되는 것을 확인하였고, 180° 박리력도 3 kgf/in 이상을 유지하는 것을 확인하였다. 하지만 동일 샘플을 SUS 304 측정판에 부착시킨 후 상온에서 24 h 방치한 후 박리력을 측정 하였을 때에는 기재와 점착제 사이에서 일부 계면파괴 현상이 발생하였는데, 이는 시간에 지남에 따라 피착제인 SUS 304측정판과 점착제 사이의 결합력이 상승하면서 상대적으로 밀착력이 약한 기재와 점착제 사이에서 일부분 분리가 일어나기 때문으로 여겨진다. GPTMS의 함량이 높아지면서 기재와 점착제 사이의 결합 파괴 현상은 상당부분 개선이 되었으나, 박리력은 소폭 하락하는 것을 확인하였다. 하지만, GPTMS가 5 wt% 이상으로 과량 첨가되었을 때는 0.1 wt% 첨가 대비 박리력이 약 30% 수준 낮아진 것을 알 수 있다. 90° 박리강도 측정 결과에서도 180° 박리와 유사한 거동을 보였다.

4. 결 론

본 연구에서는 소수성 표면을 가진 우레탄-아크릴레이트 기재 필름의 방수성과 내충격성을 유지하면서 아크릴 점착제와 기재 필름 사이에서 발생하는 접착 파괴(adhesive failure) 현상을 개선하고자 하였다. 계면의 부착력 강화를 위해 우레탄-아크릴레이트 수지에 실란 커플링제인 GPTMS를 함량별로 첨가한 후 코팅 및 UV 경화를 통해 필름 상태로 제조하고, 필름의 화학적, 기계적 물성을 비교하였다. 첨가된 GPTMS가 우레탄-아크릴레이트 수지 대비 미량인 이유로, FT-IR, XPS 등의 표면 분석법으로는 단량체 및 올리고머와의 유의미한 화학적 결합을 확인할 수는 없었으나, 박리시험(peel strength test) 결과 기재 필름과 점착제 사이의 결합력이 상승한 것을 확인하였다. GPTMS를 첨가하지 않은 기재를 사용한 점착테이프는 박리강도 측정 시 기재 필름과 아크릴 점착제 사이의 계면이 완전히 분리되는 계면 파괴 현상[Figure 1(a)]이 관찰되었다. 우레탄-아크릴레이트 수지에 GPTMS를 첨가하면 함량에 따라 SUS 304에 대한 점착테이프의 박리력은 다소 낮아지는 경향을 보였으나, 기재와 점착제 사이의 결합력이 상승하여 계면 분리 현상이 높은 수준으로 개선되었다. 물 접촉각 분석을 통해 실란 커플링제가 첨가되어도 90° 이상의 높은 접촉각을 유지하는 것을 관찰하였고, GPTMS의 첨가가 기재 필름의 표면 소수성에는 크게 영향을 미치지 않는다는 것을 확인하였다. 또한 겔 분율 및 인장강도 측정 결과에서는 GPTMS 함량이 수지 대비 8~20 wt% 이상 과량으로 첨가되면, 아크릴 단량체와 우레탄-아크릴레이트 수지 사이의 UV 경화를 방해하여 기재 필름의 경화도를 낮추고, 최종적으로 점착테이프의 기계적 물성을 약화시킴을 확인하였다. 결론적으로, 실란 커플링제로 사용된 GPTMS의 적정량 첨가는 우레탄-아크릴레이트 기재 필름에 대한 점착제의 젖음성(wettability)를 증가시키고, 기재와 점착제 사이 계면의 결합력을 높여주어 계면 파괴(interfacial failure)를 해결하는데 매우 효과적이었다. 사용되는 실란 커플링제의 함량은 최대 3 wt%를 넘지 않는 것이 좋으며, 0.5에서 1 wt% 수준에서 가장 안정적인 기계적 물성과 계면 부착력 향상을 보였다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부 전략적핵심소재원천기술개발사업(80 μm 이하 두께를 가지는 방수 및 내충격성이 우수한 모바일 기기용 배면 테이프 개발, 과제 번호: 10067433)의 연구 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

Rerefenres

1. N. Kim, J. Kim, H. S. Lim, and S. H. Kim, Technological trend of special coating materials for surface functionalization, *Journal of Adhesion and Interface*, **18**(1), 33-38 (2017).
2. N. Kim, J. Kim, H. S. Lim, and S. H. Kim, Technological trend of special coating materials for surface functionalization, *Journal of Adhesion and Interface*, **18**(2), 82-88 (2017).
3. M. J. Choi, B. Y. Jeong, J. M. Cheon, K. Park, and J. H. Chun, Synthesis and characterization of waterborne polyurethane for water resistance, *Journal of Adhesion and Interface*, **18**(1), 8-12 (2017).
4. F. L. Jin, M. Zhao, M. Park, and S. J. Park, Recent trends of foaming in polymer processing: A review, *Polymers*, **11**(6), 953-976 (2019).
5. X. Hu, E. M. Wouterson, and M. Liu, *Handbook of Manufacturing Engineering and Technology*, A. Y. C. Nee, pp 125-168, Springer, London (2014).
6. N. V. Gama, A. Ferreira, and A. B. Timmons, Polyurethane foams: Past, present, and future, *Materials (Basel)*, **11**(10), 1841-1875 (2018).
7. K. Fukuzawa, S. Node, T. Yamagishi, and Y. Chishima, *Proceedings of the International Adhesion Symposium on Adhesion Science and Technology*, Yokohama, Japan (1994).
8. D. Eaves, *Handbook of Polymer Foams*, 289, Rapra Technology Ltd., Shawbury, UK (2004).
9. W. V. Titow, *PVC Technology*, 146, Rapra Technology Ltd., Shawbury, UK (2001).
10. 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**(1), 121-126 (2013).
11. J. W. Won, J. H. Park, J. Y. Kim, Y. J. Yoon, K. D. Jang, M. C. Park, J. H. Chun, and J. S. Hwang, Synthesis and characterization of fluorine-induced, UV curable urethane acrylate oligomers, *Journal of Adhesion and Interface*, **18**(3), 127-133 (2017).
12. J. Wen, C. Feng, H. Li, X. Liu, F. Ding, H. Li, and C. Huang, UV-curable hydrophobic coatings of functionalized carbon microspheres with good mechanical properties and corrosion resistance, *Coatings*, **8**, 439 (2018).
13. T. Zhanga, W. Wua, X. Wanga, and Y. Mub, Effect of average functionality on properties of UV-curable waterborne polyurethane-acrylate, *Prog. Org. Coat.*, **68**, 201-207 (2010).
14. J. G. Quini and G. Marinucci, Polyurethane structural adhesives applied in automotive composite joints, *Mat. Res.*, **15**(3), 434-439 (2012).
15. F. C. Campbell, *Manufacturing Processes for Advanced Composites*,

241-301 (2004).
16. J. P. Muller, E. Mitzner, H. Goering, and J. Gahde, Surface modification of polyurethanes by multicomponent polyaddition reaction, *J. Mater. Sci. Lett.*, **17**(2), 115-118 (1998).
17. Y. Ozdemir, N. Hasirci, and K. Serbetci, Oxygen plasma modification of polyurethane membranes, *J. Mater. Sci.: Mater. M.*, **13**(12), 1147-1152 (2002).
18. M. J. Shenton, M. C. Lovell-Hoare, and G. C. Stevens, Adhesion enhancement of polymer surfaces by atmospheric plasma treatment, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **34**, 2754-2760 (2001).
19. E. P. Plueddemann, Silane adhesion promoters in coatings, *Prog. Org. Coat.*, **11**(3), 297-308 (1983).
20. Y. Zhao, W. Li, X. Jiang, F. Li, X. Li, W. Zhang, J. S. Jiang, J. Liu, K. Ariga, and M. Hu, Coordination polymer nanoglue: Robust adhesion based on collective lamellar stacking of nanoplates, *ACS Nano*, **11**(4), 3662-3670 (2017).
21. Z. Yao, M. Cui, Z. Zhang, L. Wu, and T. Xu, Silane cross-linked sulfonted poly(ether ketone/ether benzimidazole)s for fuel cell applications, *Polymers*, **9**, 631-645 (2017).
22. F. Najafi, B. S. Hadavand, and A. Pournamdar, Trimethoxysilane-assisted UV-curable urethane acrylate as clear coating: From synthesis to properties, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **295**, 1717-1728 (2017).