

보호 필름용 점착제 점착 특성에 대한 경화 조건의 영향

송지은 · 임민지 · 박지현 · 김형일[†]

충남대학교 응용화학공학과

(2018년 12월 24일 접수, 2019년 1월 19일 수정, 2019년 1월 22일 채택)

Effect of Curing Condition on Adhesion Property of Pressure-sensitive Adhesive for Protective Film

Jieun Song, Minji Im, Jihyun Park, and Hyung-II Kim[†]

Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, College of Engineering, Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Korea

(Received December 24, 2018; Revised January 19, 2019; Accepted January 22, 2019)

초록: 외관 보호, 습기 및 공기로부터의 열화 방지 등의 목적으로 제품의 표면을 보호하는 보호 필름의 중요성이 점차 부각되고 있다. 보호 필름의 점착력 및 박리 후 표면 잔사를 제어하기 위해 butyl acrylate 및 acrylic acid의 공중합체를 기본 수지로 하고 경화방법, 가교제의 양을 변수로 하여 보호필름용 점착제를 제조하였다. 자외선경화 점착제의 경우 가교제의 양이 증가할수록, 자외선 조사량이 증가할수록 점착력과 잔사는 감소하였다. 열경화 점착제의 경우 경화제의 양이 증가할수록, 열 경화시간이 증가할수록 점착력과 잔사가 감소하였을 뿐만 아니라 경시변화에 따른 점착력 및 잔사의 변화가 낮아 우수한 점착특성을 나타내었다.

Abstract: The importance of protective film is more emphasized in such aspects as appearance protection, prevention of moisture, and prevention from contamination. Pressure sensitive adhesives for protective film based on copolymer of butyl acrylate and acrylic acid were prepared with various curing methods and crosslinking agents in order to control both adhesive force and residue after peeling off. For the UV cured pressure sensitive adhesives, both peel strength and residue after peeling off were reduced as both crosslinking agent content and UV dose increased. For the thermally cured pressure sensitive adhesives, both peel strength and residue after peeling off were reduced as both crosslinking agent content and thermal curing time increased. In addition, the thermally cured pressure sensitive adhesives showed better adhesive property for protective film because less variation in both peel strength and residue after peeling off was maintained after staying longer time at higher temperature.

Keywords: pressure sensitive adhesive, UV curing, thermal curing, protective film.

서 론

감압성 점착제 또는 점착제(pressure sensitive adhesives, PSA)는 점탄성 물질로서 영구적으로 끈적함을 유지하면서 가벼운 압력 하에서 단 시간에 고체 표면과 결합할 수 있는 것을 나타낸다.¹⁻³ 최근 박형화, 대형화 및 고기능화를 요구하는 가전, 디스플레이, 자동차, 철강 등의 산업분야에 다양한 점착제가 적용됨에 따라 일반적인 점착성뿐만 아니라 광학특성 및 고기능성이 요구되고 있다. 이러한 관련 산업 공정에서 점착제의 사용량이 많지는 않지만 제품의 불량률 및 신뢰성에

미치는 영향은 매우 크다. 특히 차세대 디스플레이 분야에 있어서 외관 보호, 습기 및 공기로부터의 열화 방지 등의 목적으로 제품의 표면을 보호하는 보호필름의 중요성이 점차 부각되고 있다. 이러한 보호필름은 베이스 필름 위에 비교적 낮은 점착 강도를 나타내는 점착제가 도포되어 있는데 보호필름을 제거할 시점에 피착체 표면에 점착제의 잔사가 남지 않고 깨끗하게 박리되어야 불량 발생을 방지할 수 있다. 또한 생산 공정 및 제품 사용 환경 등의 조건에 따라 점착 강도의 경시 변화율이 낮아 점착 강도 변화에 따른 불량률 없는 보호 필름용 점착제의 개발도 요구되고 있다.

여러 광학 필름들은 제품이 조립 및 완성되기까지 타발 가공, 수송, 검사, 출하 등의 공정을 거치게 되는데, 스크래치 및 이물에 의한 오염을 방지하기 위해 표면 보호필름이 필요하지만 각각의 공정 단계가 종료된 후에는 보호필름을 박리

[†]To whom correspondence should be addressed.
hikim@cnu.ac.kr, ORCID[®] 0000-0001-6975-1126
©2019 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

시켜 떼기하게 된다. 보호필름을 박리하는 속도가 빨라질수록 박리 시에 피착체를 손상시키거나 잔사 이물을 남기는 등의 불량이 발생한다. 따라서 고속 박리에 있어서도 박리력의 경시 변화가 적고 잔사 방지가 되는 보호 필름용 점착제에 대한 필요성이 증가하고 있다.

점착제의 점착력을 조절하는 방법으로 기본수지의 열경화 또는 자외선경화 기술이 적용되고 있는데 자외선경화는 빠른 경화속도, 경제적인 에너지 사용 등의 장점으로 인해 점착제 분야 적용에 빠르게 확장되고 있다.⁴⁹ 본 연구에서는 점착제 기본수지에 대한 열경화 및 자외선경화 방법에 따라 점착제의 점착력과 잔사 특성이 어떠한 영향을 받는지 조사하였다. 이를 위해 butyl acrylate 및 acrylic acid 공중합체를 기본 수지로 합성하고 열경화제로 isophorone diisocyanate, 자외선경화 개질제로 methacryloyloxyethyl isocyanate를 사용하여 아크릴 공중합체 점착제를 합성하였다. 이러한 점착제를 PET 필름에 도포 후 경화하여 보호필름을 제조하였고, 경화 방법 및 가교제 함량 등의 경화조건이 보호필름의 점착력 및 잔사 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

실 험

재료. 아크릴 공중합체 제조를 위해 단량체로는 butyl acrylate(BA)와 acrylic acid(AA)를 사용하였다. 용제로는 ethyl acetate(EAc, 99%, Samchun)를 사용했고, 개시제로 2,2'-azobisisobutyronitrile(AIBN, Daejung Chemicals)을 사용하였다. 열경화제로 isophorone diisocyanate(IPDI)를 사용하였고, 자외선경화 개질제로 methacryloyloxyethyl isocyanate(MOI)와 가교제로 ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA)를 사용하였다. 자외선 경화 개시제로 1-hydroxycyclohexylphenyl ketone(CP-4, Miwon Chemical)을 사용하였다. 실험에 사용된 모든 시약 및 용매는 추가적인 정제없이 사용하였다.

아크릴 공중합체 합성. 500 mL 용량 3구 플라스크에 환류 냉각기, 뷰렛을 설치하고 EAc 128 g, BA 40 g, AA 2 g을 넣고 질소분위기에서 교반시키며 70 °C까지 승온하였다. 뷰렛을 이용하여 EAc 10 g과 AIBN 0.042 g 혼합용액을 20분 동안 투입한 후 1시간 30분 동안 교반하며 반응을 진행시켰다. 이 과정을 3번 반복하여 결과적으로 용매 EAc 158 g, 개시제 0.126 g을 투입하였다. 이후 추가적으로 2시간 반응 후 반응 온도를 75 °C로 승온하여 2시간 추가 반응시킨 후 중합을 종결시켰다. 중합된 BA와 AA의 공중합체 구조식을 Figure 1에 나타내었다.

아크릴 점착제 열경화 보호필름 제조. 합성한 아크릴 공중합체의 AA 관능기와 IPDI 관능기 몰비가 1:1이 되는 0.015 mol IPDI, 각각 이의 1/2배(0.0075 mol), 2배(0.03 mol) IPDI로 IPDI 함량을 변화시켜 아크릴 공중합체 용액에 첨가하였다. 혼합액을 바코터를 이용하여 PET 필름 위에 12.5 μm

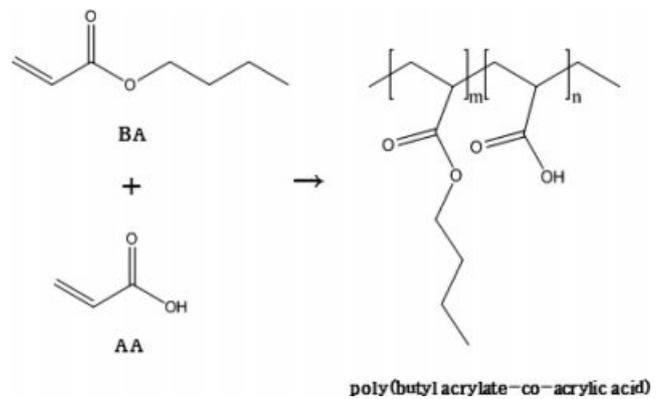


Figure 1. Chemical structure of poly(BA-co-AA).

두께로 코팅하였다. 70 °C 오븐에서 2분간 용매를 증발시킨 후 이형지를 덮고 폭 2.5 cm × 길이 16 cm로 자른 후, 2 kg의 롤러를 사용하여 슬라이드 글라스에 부착하였다. PET 필름이 부착된 슬라이드 글라스는 50 °C 오븐에서 시간을 변화시키며 열경화시켜 보호필름을 제조하였다.

아크릴 점착제 자외선경화 보호필름 제조. 합성한 아크릴 공중합체의 AA 관능기와 MOI의 관능기 몰비가 1:1이 되도록 아크릴 공중합체 용액에 MOI를 첨가한 후 45 °C에서 한 시간 동안 반응시켜 자외선경화형 아크릴 공중합체를 합성하였다. 자외선경화형 아크릴 공중합체의 화학구조를 Figure 2에 나타내었다. 공중합체에 대해 광개시제 CP-4 함량은 0.1 wt%로 고정하고 가교제 EGDMA 함량을 변화시켜 혼합한 후 PET 필름 위에 바코터를 이용하여 12.5 μm 두께로 코팅하였다. 70 °C 오븐에서 2분간 용매를 증발시킨 후 이형지를 덮고 폭 2.5 cm × 길이 16 cm로 자른 후, 2 kg의 롤러를 사용하여 슬라이드 글라스에 부착하였다. PET 필름이 부착된 슬라이드 글라스를 각각 0.5, 2, 5 mpm(meter per minute)

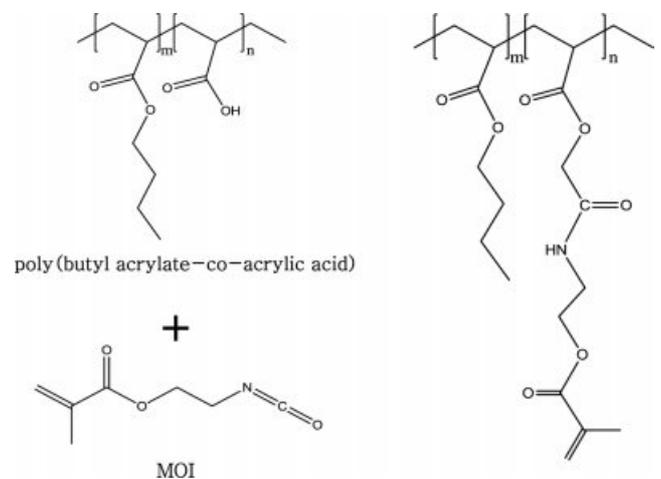


Figure 2. Chemical structure of UV curable acryl copolymer.

의 속도로 고압 수은 램프 광원으로 조사시켜 각각 2109, 610, 226 mJ/cm²의 조사량으로 경화된 보호필름을 제조하였다.

기기 분석. 아크릴 공중합체의 관능기를 확인하기 위하여 Thermo Scientific사의 iD5 ATR을 사용하여 600~4000 cm⁻¹ 범위에서 FTIR 분석을 하였다.

유리전이온도(T_g)를 조사하기 위하여 Mettler-Toledo사의 Model TGA/DSC/1600 LF를 사용하여, -60~40 °C의 범위에서 승온 속도 10 °C/min로 시차주사열량측정을 하였다.

점착력을 측정하기 위해 Yeonjin사의 Texture Analyzer를 이용해 박리시험을 진행하였다. 점착력은 슬라이드 글라스에 부착한 보호필름을 180°로 박리하는데 필요한 강도로 측정하였다. 시작 하중은 1.000 gf, 박리 속도는 1 mm/s로 설정하였다. 측정구간은 140에서 240 mm로 100 mm의 길이로 하였다.

박리 시험 후 슬라이드 글라스에 남아있는 점착제 잔사를 확인하기 위해서 Leica microsystem사의 DE/DM-2500 광학현미경을 사용하여 20배율로 잔사를 확인하였다.

경시변화는 점착제를 코팅한 PET 필름이 부착된 슬라이드 글라스를 각 조건대로 경화시킨 후 40 °C 오븐에서 각각 2, 6, 12 h, 1, 3, 5 day간 유지한 후 Texture Analyzer에 의해 1 mm/sec의 박리속도로 180° 박리시험을 진행하였고, 잔사이 물은 20배율 광학현미경으로 확인하였다.

결과 및 토론

아크릴 공중합체 분석. 합성된 아크릴 공중합체 poly(BA-co-AA)의 화학 구조 확인을 위하여 FTIR 스펙트럼을 분석하였다. Figure 3에 나타난 바와 같이 700 및 1250 cm⁻¹에서 C=O 및 C-O 피크가 확인되었다. 또한 3000~3500 cm⁻¹ 사이에 나타난 -OH 피크를 통하여 AA의 카복시기를 확인하였다.

아크릴 공중합체 poly(BA-co-AA)의 경화 전 및 경화 후의

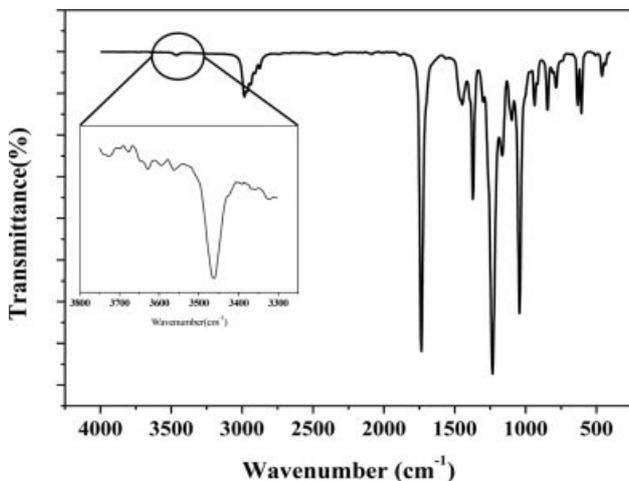


Figure 3. FTIR spectra of poly(BA-co-AA).

유리전이온도 변화를 조사하였다. Poly(BA-co-AA)의 유리전이온도는 -38 °C에서 나타났다. 반면, poly(BA-co-AA)에 대한 열경화 또는 자외선경화가 진행된 가교구조의 경우에는 유리전이온도가 증가하면서 유리전이 영역이 크게 넓어진 것으로 나타났다. 이는 고분자 사슬의 가교로 인하여 고분자의 유동성이 저하된 결과인 것으로 알려져 있다.¹⁰⁻¹²

점착력 분석. 경화방법 및 가교제 함량 변화에 따른 점착력 변화를 조사하여 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 열경화 보호필름에 있어서 가교제 함량 및 경화시간에 따른 점착력 변화를 Figure 4(a)에 나타내었다. 가교제 함량 변화에 상관없이 열경화 시간이 12시간까지 증가함에 따라 점착력이 급격히 감소하였다. 또한 동일한 열경화시간에서 열경화제 IPDI의 양이 증가할수록 점착력이 약간씩 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 가교 밀도가 증가함에 따라 나타나는 점착력 특성인 것으로 판단하였다. 자외선경화 보호필름에 있어서 가교제 함량 및 자외선 조사량에 따른 점착력 변화를 Figure

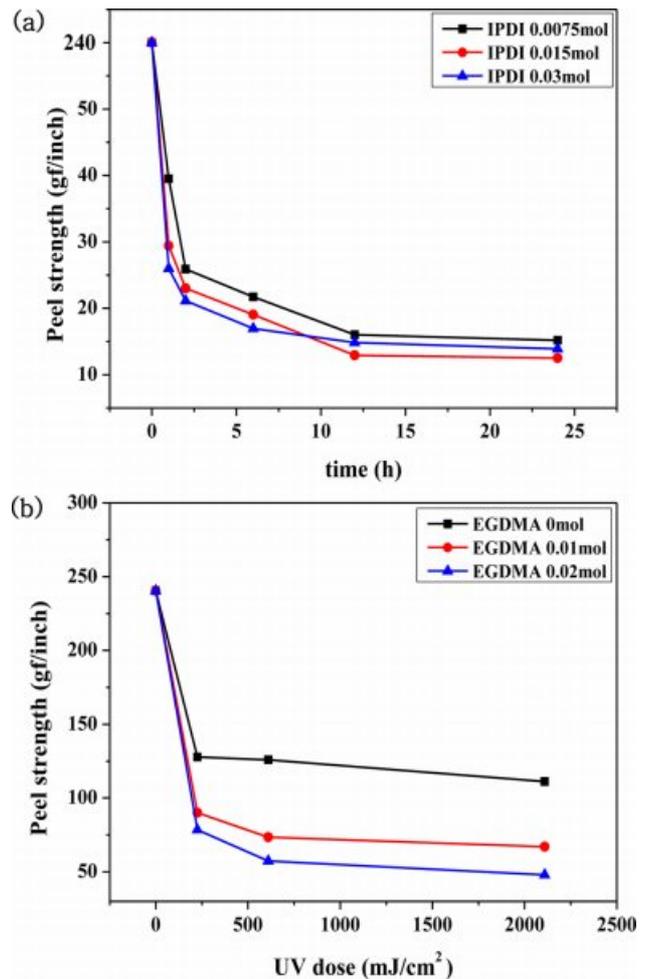


Figure 4. Peel strength of acrylic PSA depending on (a) thermal curing time and IPDI content; (b) UV dose and EGDMA content.

4(b)에 나타내었다. 가교제 함량 변화에 상관없이 자외선 조사량이 증가함에 따라 점착력이 감소하였다. 이는 자외선 조사량이 증가함에 따라 아크릴 공중합체의 가교 반응을 통하여 3차원 가교 밀도가 증가하고 점착제의 유동성이 감소되어 점착제와 피착제 사이의 계면 접촉이 감소하였기 때문이다.¹³⁻¹⁶ 또한 동일한 자외선 조사량에서는 가교제 EGDMA의 함량이 증가할수록 가교 밀도가 증가하여 점착력이 감소하였다.

점착제 잔사 분석. Peel test 후 슬라이드 글라스 표면에 남아있는 점착제 잔사를 광학현미경을 사용하여 확인하였다. 열경화 보호필름에 대한 점착제 잔사 결과를 Figure 5(a)-(c)에 나타내었다. 열경화 시간 및 IPDI 함량에 따라 큰 영향없이 공통적으로 보호필름 박리 후 잔사가 거의 나타나지 않는 것을 확인하였다. 또한 열경화 시간이 증가할수록 잔사량이 더 감소하는 경향을 보였다. 자외선경화 보호필름에 대한 점착제 잔사 결과를 Figure 5(d)-(f)에 나타내었다. 자외선 조사량 및 가교제 EGDMA 함량이 증가할수록 보호필름 박리 후 점착제 잔사량이 급격히 감소하였다. 자외선 조사량 2109 mJ/cm² 및 EGDMA 함량 0.02 mol 조건에서 경화된 보호필름은 박리 후 잔사가 거의 나타나지 않았다. 결과적으로 점착제의 잔사 특성에서는 열경화 조건이 자외선경화 조건보다 유리하였다.

점착특성 경시변화. 보호필름을 슬라이드 글라스에 부착한 후 40 °C에서 시간 경과에 따른 점착력 및 잔사특성의 경시변화를 조사하였다. Figure 6에 나타낸 바와 같이 시간이 경과함에 따라 계면 젖음성이 증가하여 점착력이 상승하였다. 하지만, 열경화 점착제는 초기 점착력 상승 이후 점착력이 일정하게 유지되는 반면 광경화 점착제는 점착력의 변화폭도 크고 시간경과에 따라 지속적으로 점착력이 상승하는 경향을 나타내었다. Figure 7에 점착력 측정 후 슬라이드 글라스 표면의 잔사 변화를 나타내었다. 열경화 점착제는 시간 경과와 무관하게 잔사가 관찰되지 않았다. 하지만, 광경화 점착제는

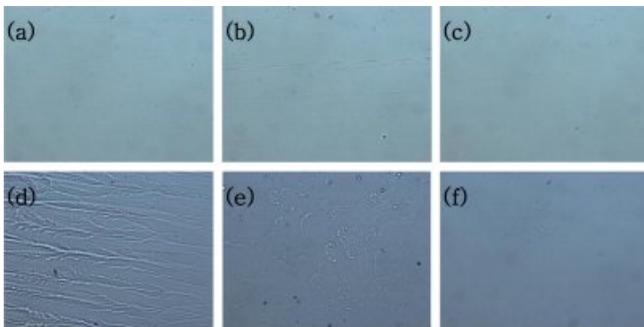


Figure 5. Micrograph of various PSAs residue: (a) IPDI 0.075 mol, thermal curing time 0 h; (b) IPDI 0.015 mol, thermal curing time 12 h; (c) IPDI 0.03 mol, thermal curing time 24 h; (d) EGDMA 0 mol, UV dose 0 mJ/cm²; (e) EGDMA 0.01 mol, UV dose 610 mJ/cm²; (f) EGDMA 0.02 mol, UV dose 2109 mJ/cm².

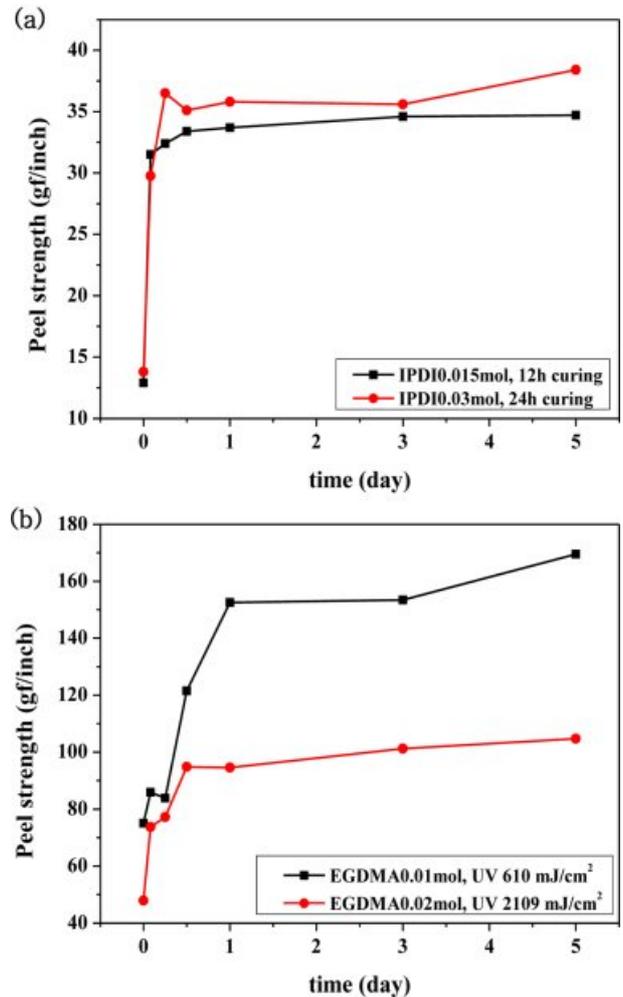


Figure 6. Variation of peel strength depending on time: (a) thermally cured PSAs; (b) UV cured PSAs.

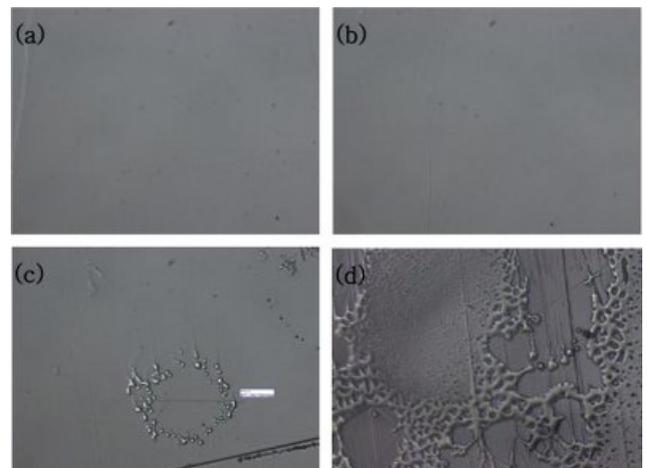


Figure 7. Micrograph of various PSAs residue: (a) IPDI 0.03 mol, 2 h; (b) IPDI 0.03 mol, 3 day; (c) EGDMA 0.02 mol, UV dose 2109 mJ/cm², 2 h; (d) EGDMA 0.02 mol, UV dose 2109 mJ/cm², 3 day.

시간경과에 따라 잔사 특성이 급격히 악화되었는데 이는 경화 반응이 충분히 진행되지 못해 접착제의 응집력이 상대적으로 낮았기 때문인 것으로 판단되었다.

결 론

보호 필름용 접착제의 경화 방법이 접착력 및 박리 후 잔사 특성에 미치는 영향을 경화 조건을 변화시켜 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 자외선 경화의 경우 가교제 EGDMA 함량이 증가할수록 또 자외선 조사량이 증가할수록 가교 밀도 상승에 따라 접착력이 감소하였고 박리 후 잔사도 감소하였다.
- 2) 열경화의 경우 경화제 IPDI 함량이 증가할수록 또 경화 시간이 증가할수록 가교 밀도 상승에 따라 접착력이 감소하였고 박리 후 잔사도 감소하였다.
- 3) 박리후 잔사특성에 있어서는 자외선 경화보다 열경화 접착제가 대체적으로 더 우수한 특성을 나타내었다.
- 4) 열경화 접착제의 경우 시간경과에 따라 접착력이 상승하였지만 일정한 접착력을 유지하였고 잔사 특성도 우수하게 유지되었다.

참 고 문 헌

1. J. Kajtna, B. Alic, M. Krajnc, and U. Sebenik, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **49**, 103 (2014).
2. S. Sun, M. Li, and A. Liu, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **41**, 98 (2013).
3. Y. Peykova, O. V. Levedeva, A. Diethert, and P. M. Buschbaum, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **34**, 107 (2012).
4. S. W. Lee, J. W. Park, Y. E. Kwon, S. Y. Kim, H. J. Kim, E. A. Kim, H. S. Woo, and J. Swiderska, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **38**, 5 (2012).
5. S. H. Lee, R. You, Y. I. Yoon, and W. H. Park, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **75**, 190 (2017).
6. Z. Czech and M. Wesolowska, *Eur. Polym. J.*, **43**, 3604 (2007).
7. J. G. Lee, G. S. Shim, J. W. Park, H. J. Kim, and K. Y. Han, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **70**, 249, (2016).
8. C. Decker, T. N. Thi Viet, D. Decker, and E. Weber-Koehl, *Polymer*, **42**, 5531 (2001).
9. J. Kajtna and U. Krajnc, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **31**, 822 (2011).
10. I. M. Cho, H. G. Kim, D. H. Lee, J. C. Lim, and K. E. Min, *Polym. Korea*, **34**, 226 (2010).
11. M. Y. Lee, C. H. Kim, C. S. Koo, B. R. Kim, and Y. K. Lee, *Polym. Korea*, **27**, 249 (2003).
12. H. G. Kim, *Polym. Korea*, **39**, 714 (2015).
13. M. D. Gower and R. A. Shanks, *J. Appl. Polym. Sci.*, **93**, 2909 (2004).
14. J. Kajtna, U. Sebenik, and M. Kranjnc, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **49**, 18 (2014).
15. D. Satas, *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
16. H. B. Yoon, H. G. Kim, and K. E. Min, *Polym. Korea*, **38**, 491 (2014).