

UV경화형 아크릴계 점착제의 박리 에너지 변화

손희철 · 김호겸 · 이동호 · 민경은[†]

경북대학교 공과대학 고분자공학과

(2007년 10월 2일 접수, 2008년 5월 17일 수정, 2008년 5월 20일 채택)

The Peel Energy Behavior of UV-Cured Acrylic PSAs

Hee-Chul Son, Ho-Gyum Kim, Dong-Ho Lee, and Kyung-Eun Min[†]

Department of Polymer Science,

Kyungpook National University, Daegu 702-701, Korea

(Received October 2, 2007; Revised May 17, 2008; Accepted May 20, 2008)

초록 : UV개시에 의해 광경화형 아크릴 공중합체를 합성하고, 제조된 아크릴 점착제(PSA)의 박리 에너지와 물리적 특성을 조사하였다. 이때 acrylic acid(AA)의 함량을 변화시켜 점착제의 물성을 변화시켰으며, 피착제의 표면 거칠기, 표면 요철방향, 점착제의 두께를 변화시킴으로써 박리 에너지의 변화 추이를 조사하였다. 공단량체인 acrylic acid의 함량이 증가함에 따라 표면 거칠기가 낮은 피착제가 높은 박리 에너지를 보였으며 점착제의 두께가 두꺼워 질수록 증가하였다. 또한 피착제 표면의 요철방향이 박리방향과 수평일 때 특히 높은 박리 에너지를 갖는 것으로 나타났다. 이것은 점착제의 두께 감소와 피착제 표면 거칠기의 증가가 wetting의 감소를 초래하지만 박리 시 저항력은 오히려 증가하는 경향을 나타내기 때문일 것이라는 예상과도 잘 일치한다.

Abstract : Acrylic pressure sensitive adhesive(PSA) was prepared by UV radiation curing and the peel energy and physical properties of PSA were investigated. The increase of amount of acrylic acid leads to improve the peel energy, associated with the substrate having smooth surface and high layer thickness. The high peel energy is obtained when the direction of irregularity in substrate is horizontal with the peeling direction. This is attributed to the increase of resistance to peeling in spite of decrease of wetting and the result corresponds to our supposition.

Keywords : PSA, acrylic, surface energy, peel, roughness.

서 론

감압성 점착제(Pressure sensitive adhesive, PSA) 또는 간단히 점착제는 물, 용제, 빛, 열 등의 원동력을 필요로 하지 않으며 지압과 같은 극히 작은 압력으로 단 시간 내에 다른 물체의 표면에 접착이 가능하고, 이것을 떼어낼 경우 피착물을 오염시키지 않고 쉽게 떨어지는 점착제를 말한다.^{1,2} 아크릴계 점착제는 아크릴산 에스테르계 공중합물로서 무색투명하고 햇빛에 노출되어도 황변이 일어나지 않으며 산화 저항성이 우수하고 내후, 내유성 및 내열성 등이 우수하여 기능성 단량체를 잘 활용하면 용도에 맞추어 물성을 조절할 수 있는 장점이 있다. 또한 가격도 저렴하고 제조 공정이 비교적 간단하여 현재 점착제 시장의 대부분을 차지할 만큼 널리 사용되고 있다.³⁻⁶

아크릴계 점착제의 제조 방법으로 최근 환경에 대한 관심과 휘발성 유기물질(Volatile organic compounds, VOCs)의 배출을 규제하는 선진국들의 입법에 따라 무용제형인 UV 경화 시스템에 대한 연구가 각광을 받고 있다.⁷ UV 경화 시스템은 에너지원으로 사용되는 UV를 상온에서 국소부분에 조사하여 짧은 시간에 경화가 가능하

고 에너지 절감과 무용제화를 통한 공해 문제 해결이 가능하며 원료의 손실 없이 100% 고형분을 얻을 수 있다. 이러한 장점으로 인쇄용 잉크, 금속 및 목재의 코팅, 전자 산업, 의료 및 홀로그램 저장 매체, 점착제 등 광범위한 분야에 사용되고 있다.⁷

통상적으로 점착제의 점착물성이란 초기 점착력(tack), 박리 강도(peel strength), 그리고 전단강도(shear strength)의 세 가지를 말하며 이 중 박리 강도는 피착제 표면으로부터 점착제 또는 점착테이프를 박리시킬 때 박리에 대한 저항력을 의미한다.⁸ 박리 강도는 점착제와 피착제의 계면에서 발생하는 일종의 파괴현상에서 비롯되는 힘으로 일정 박리속도로 평가하는 것이 일반적이다. 박리 강도에 대한 연구는 1970년대부터 시작되었으며 최근 점착제의 고유물성과 박리 강도와의 상관관계를 해석함에 있어 점착제의 점탄성 거동과 계면에너지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.⁹⁻¹² 점착제와 피착제 계면에서 작용하는 에너지는 통상 고유 점착 에너지(intrinsic adhesion) 또는 점착 일(work of adhesion)이라고 불리며 Dupre¹³ 열역학적으로 점착제와 피착제의 고유 점착 에너지를 다음과 같이 해석하였다.

$$W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12}$$

여기서 W_{12} 는 각각 점착제와 피착제의 고유 점착 에너지이며 γ_1 , γ_2

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: minkyee@knu.ac.kr

그리고 η_2 는 각각 접착제와 피착제의 표면 에너지와 두 물질의 계면 에너지이다. Gent와 Schultz는^{14,15} 고유 접착 에너지를 유변학적 관점에서 다음과 같은 모델을 제시했다.

$$G = W\{1 + \phi(v, T)\} \approx W\phi(v, T)$$

이 모델의 경우 실제 측정되는 고유 접착 에너지(G)는 이론상 고유 접착 에너지(W)와 크랙 팁(crack tip)에서의 접착제 자체의 변형정도(ϕ)의 함수로 표시된다. 여기서 변형정도는 접착제의 점탄성 또는 소성적 변형에 의한 에너지 분산(energy dissipation)을 나타내며 박리속도(v)와 온도(T)에 의존한다. 높은 박리속도와 낮은 온도 조건에서는 ϕ 값이 1이 되므로 고유 접착 에너지는 측정값(G)과 이론값(W)이 같아진다.

대부분의 피착제들은 접착되기 전 표면 에너지의 강화를 통한 접착력의 증대를 위해 전처리 공정을 거치게 된다. 이들 전처리 공정은 피착제 표면의 거칠기를 변화시키게 되고 이들 표면 거칠기는 접착력에 많은 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다. 그러나 많은 연구결과에서 피착제의 표면 거칠기와 접착력 사이의 관계는 현재까지 명확히 규명 짓지 못하고 있다.¹⁶⁻²⁵

본 연구에서는 UV경화형 아크릴계 접착제를 제조함에 있어 공단량체인 아크릴산(acrylic acid, AA)의 함량에 따른 접착 물성과 박리 에너지의 관계를 조사하고 특히 피착제의 표면 거칠기와 접착제의 두께, 피착제의 표면 요철 방향의 변화가 미치는 영향에 대해 조사하였다.

실 험

재료. 접착제 합성을 위해 주단량체로 2-ethylhexyl acrylate (2-EHA)와 *n*-butyl acrylate(BA)를 사용하고 공단량체로 acrylic acid(AA)를 사용하였다. 접착제로서 필요한 물성 가운데 비교적 우수한 접착 성질을 부여할 수 있는 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA)를 경화제로 도입하였으며 실제 가교제로서 dimethacrylate를 사용하는 경우 다소 유동성이 떨어져 접착력의 저하가 초래되므로 HDDA를 활용하였다. 모두 Aldrich Chemical사로부터 구매하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다. 중합에 사용된 광개시제는 benzoyldimethyl-ketal(BDK)을 Ciba Chemical사로부터 구매하여 사용하였다. 피착제로는 35×150 mm의 바(bar) 형태의 스테인리스 강(stainless steel, SUS420J2)을 사용하였다.²⁶

접착제 제조. 주단량체인 2-EHA와 *n*-BA를 70/30(w/w)의 비율로 고정하고 공단량체로 AA를 0~9 wt%의 함량으로 혼합하였다. 여기에 경화제로 다관능성 단량체인 HDDA를 0.1 phr 첨가하였다. 혼합물에 광개시제인 BDK를 0.1 phr 첨가하고 빛을 차단한 채 기계식 교반기로 적절히 혼합한 다음, 중압 수은 램프(UVA spot 400/T, Dr.Hönle)가 장착된 UV chamber내에서 질소 분위기 하에서 UV조사를 실시하였다. UV램프의 최대 흡광 파장 대는 365 nm이며 UV 강도는 31 mW/cm²였다. UV조사는 3단계로 실시되었는데 1단계로 우선 단량체 혼합액에 UV를 조사하여 경화제의 분산이 용이한 수준의 점도의 올리고머를 제조하고 2단계로 경화제를 첨가한 후 UV를 조사하여 코팅에 적절한 수준의 점도의 core syrup을 제조하고 wire bar-coater로 25 μ m 두께의 PET 필름 위에 각각 25, 50, 100 μ m의 서로 다른 두께로 코팅하였다. 3단계로 코팅

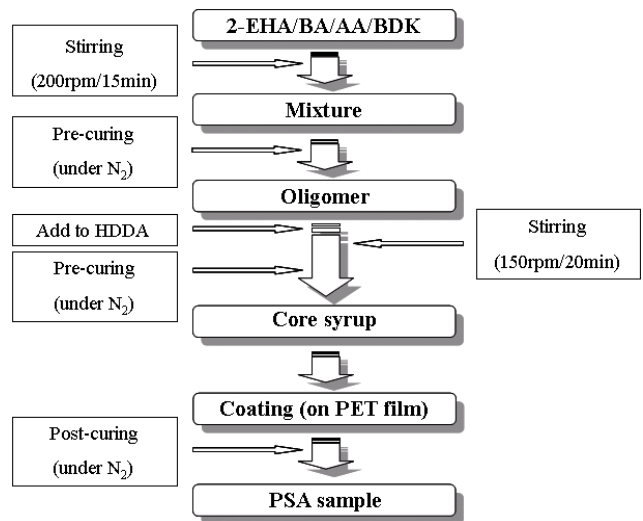


Figure 1. Preparation of PSA sample.

된 필름에 UV조사를 실시하여 최종 접착제를 완성하였다. 접착필름의 제조 과정은 Figure 1에 나타내었다.

올리고머 및 core syrup의 점도는 Brookfield viscometer (Model DV-II+)를 통해 측정하였다. 제조된 접착제의 UV조사 시간별 전환율을 측정하기 위해 TA instruments사의 DSC(differential scanning calorimeter) 2910으로 질소 기류 하에서 UV조사 후 남아있는 미반응 개시제의 등온 및 비등온 반응 시 얻어지는 반응열(ΔH)을 다음 식에 대입하여 전환율(X)을 계산하였다.

$$X = (\Delta H_s - \Delta H_{res}) / \Delta H_s$$

(ΔH_s : total heat of reaction, ΔH_{res} : residual heat of reaction)

여기서 ΔH_s 는 시료의 무게를 5~10 mg으로 하여 5 °C/min의 승온 속도로 25~300 °C까지 온도를 올려 반응시킬 때 얻어지는 반응열 값이며 ΔH_{res} 는 150 °C에서 1시간 동안 등온반응 후 다시 5 °C/min의 승온 속도로 재가열하였을 때 얻어지는 반응열 값이다.

피착제 표면처리. 피착제의 전처리 공정으로 Okamoto사의 소형 평면 연삭기를 사용하였으며 80 mesh의 산화알루미늄 연마 휠을 사용하였다. 연마 방향과 피착제에 가하는 하중을 달리하여 표면 형상 및 표면 거칠기의 변화를 주면서 네 종류의 피착제를 제조하였다. 연마한 피착제의 표면 거칠기와 연마방향에 의한 표면 형상은 Nano-system사의 Nanoview E1000 비접촉 3차원 미세 형상 측정 시스템을 사용하여 관찰하였다. ISO 4287 규정에 정의된 중심선 평균 거칠기 값(arithmetic mean roughness, R_a)을 표면 정보로 취하였다.

점탄성 거동. 접착제의 점탄성 거동은 Thermoelctronic사의 HAAKE MARS rheometer를 사용하여 측정하였다. 상온에서 20 mm parallel plate를 이용하여 1 mm gap에서 주파수 변화 시험(frequency sweep test)을 통해 저장 및 손실 탄성률을 측정하였다. 주파수 범위는 0.1~100 rad/s로 하였다.

표면 에너지. 접착제의 표면 에너지는 AH TECH사의 Phoenix 300 접촉각 측정기를 사용하여 측정하였다. 표준 액체로는 물과 diiodomethane을 사용하였으며 시편 당 5회를 측정하여 그 평균치를 측정값으로 취하였다. 표준 에너지는 극성 성분(polar component)

과 분산 성분(dispersive component) 향으로 표현되는 Owens와 Wendt의 식에²⁷ 의해 계산하였다. 사용된 표준 액체들의 표면에너지와 극성 성분 및 분산 성분 값을 Table 1에 나타내었다.

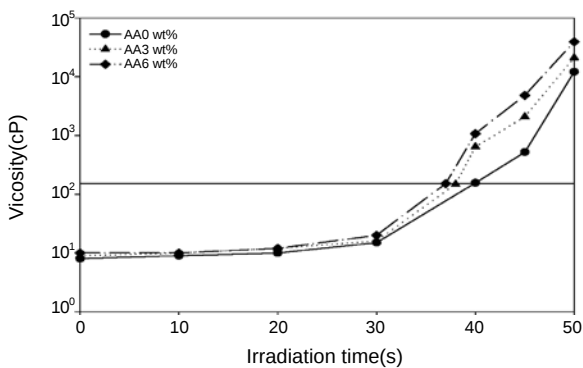
박리 에너지. 점착제의 박리 에너지는 ASTM D903-49 규정에 따라 180° peel test를 실시하여 측정하였다. 점착제 필름을 25×250 mm의 크기로 절단하여 미리 준비된 서로 다른 표면 거칠기 및 형상을 가지는 피착제 위에 2 kg roller를 3회 왕복시켜 완전히 접착시켰다. 빛의 노출을 차단하면서 상온에서 20시간 숙성시킨 후 Instron사의 universal test machine(UTM)을 이용하여 305 mm/min의 박리 속도로 박리 시 에너지 값을 각 시편에 대해 5회씩 측정을 하여 그 평균치를 취하였다.

결과 및 토론

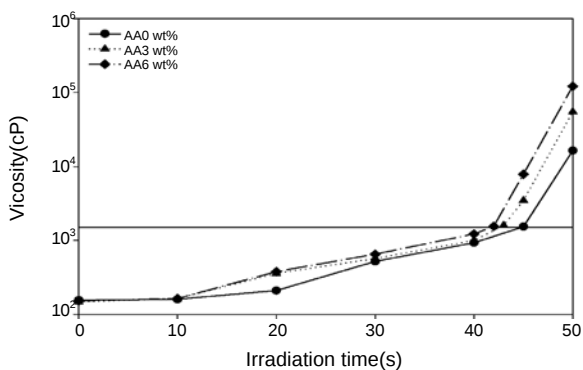
점착제 분석. Figure 2는 각각 2-EHA와 BA 단량체의 비를 70/30 wt%로 고정하고 AA 단량체 함량을 각각 0, 3, 6 wt%로 하였을 경우 UV조사 시간에 따른 올리고머의 점도 변화와 AA 함량

Table 1. Surface Energy Components of Wetting Liquids

Liquid type	Surface energy [mJ/m ²]		
	Total energy	Dispersive component	Polar component
Water	72.8	22.5	50.3
Diiodomethane	50.8	50.42	0.38



(a)



(b)

Figure 2. Relationship between viscosity and UV-irradiation time with AA content. (a) oligomer and (b) core syrup.

별로 제조된 올리고머에 경화제인 HDDA를 첨가한 후 UV조사 시간에 따른 core syrup 점도 변화를 나타낸 것이다. 결과에서 AA의 높은 유리전이온도와 극성으로 인해 AA 함량이 증가할수록 분자 내 유동성이 감소하여 올리고머 및 core syrup의 점도가 UV조사 시간에 따라 증가하는 것을 알 수 있다.

Figure 3은 AA를 첨가하지 않은 core syrup의 UV조사 시간에 따른 전환율을 나타낸 것으로 점착제 두께에 따라 각각 5, 10분 그리고 13분 이상에서 반응이 거의 완료됨을 알 수 있다. 이는 core syrup의 두께가 증가할수록 바닥 층까지 UV가 효과적으로 침투하기 어려워지기 때문으로 판단된다. 결과를 토대로 core syrup 두께에 따른 최종 UV조사 시간은 각각 7, 12, 15분으로 고정하였다.

피착제 분석. 연마 휠의 연마 방향에 따라 A, B type의 두 가지로 나누어 피착제의 표면을 관찰한 결과를 Figure 4에 각각 나타내었다.

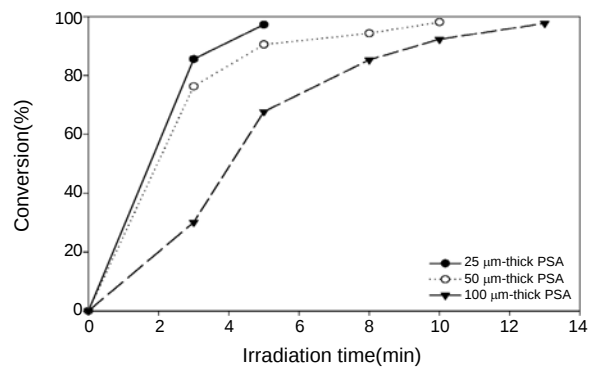


Figure 3. Relationship between conversion of core syrup and UV-irradiation time with different PSA thickness.

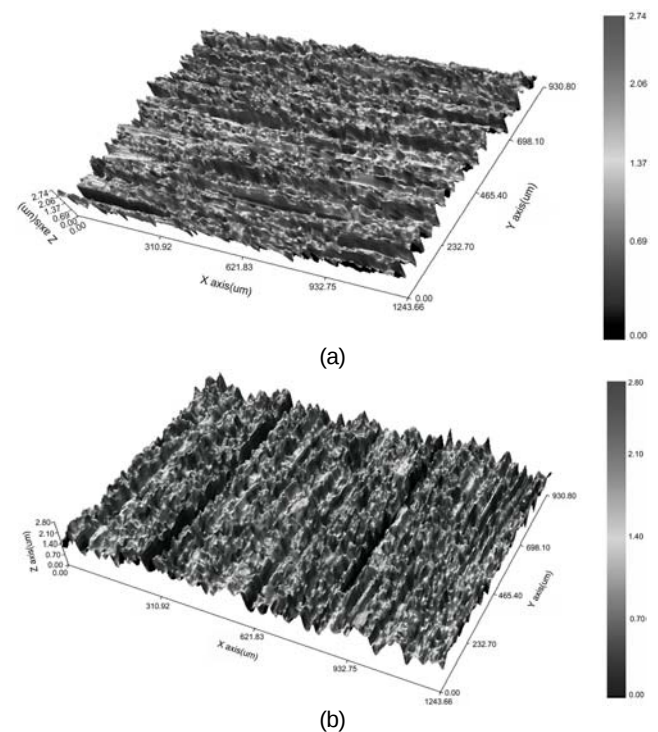


Figure 4. Nanoview image of substrate after abrasion. (a) A-type and (b) B-type.

먼저 A-type의 경우 연마 후 박리 방향에 수직으로 표면 요철을 가지는 피착제를 충칭하며 B-type은 반대로 박리 방향에 수평 방향의 표면 요철을 갖는 피착제를 충칭한다. 요철 방향과 관계없이 거칠기의 정도가 증가함에 따라 R_1 부터 R_4 로 구분하였다.

Table 2는 서로 다른 방향으로 연마한 A, B type 두 가지 형태의 피착제에 대해 R_1 부터 R_4 까지의 실제 측정된 표면 거칠기 값을 나타내었다. 표면 거칠기는 연마 방향에 무관하게 거의 유사하다는 것을 알 수 있다. 따라서 피착제의 표면 거칠기 및 요철 방향에 따른 박리 강도의 비교가 정량적으로 가능할 것으로 판단된다.

점탄성 거동. AA 함량이 따른 점탄성 거동을 조사한 결과를 Figure 5에 나타내었다. AA 함량이 증가할수록 저장 및 손실탄성률이 증가함을 알 수 있는데 이것은 AA의 높은 유리전이온도와 극성에 기인한 점착제 내 응집력의 증가와 유동성의 감소에 의한 것으로 추측된다.

Fowkes 외 여러 연구 결과에서 점착제와 피착제의 표면 에너지

지와 고유 접착 에너지와의 관계가 정량화되어 다음 식으로 표현될 수 있다.²⁸⁻³⁰

$$W_a = 2(\gamma_{adh}^D \gamma_{sub}^D)^{1/2} + 2(\gamma_{adh}^P \gamma_{sub}^P)^{1/2}$$

W_a : work of adhesion

γ_{adh} : surface energy of adhesive

γ_{sub} : surface energy of substrate

D : dispersive component of surface energy

P : polar component of surface energy

Table 3은 Owens-Wendt 식에 의해 구한 AA함량별 표면 에너지를 정리한 것이다. AA의 함량이 증가할수록 점착제의 표면 에너지(γ_{adh})가 증가하는 것을 알 수 있다. Table 4는 같은 방법으로 피착제의 표면에너지(γ_{sub})를 계산한 것이며 Figure 6은 두 결과로부터 계산된 고유 접착 에너지(W_a)와 AA함량간의 관계를 나타낸 것이다. 결과에서 AA의 함량에 따라 극성의 증가에 기인하여 고유 접착에너지도 함께 증가함을 알 수 있다.

박리 에너지 AA의 함량과 점착제의 박리 에너지간의 상관관계를 살펴봄에 있어 우선 피착제의 표면 거칠기와 점착제의 두께가 이들의 상관관계에 미치는 영향을 조사하였다. Table 5는 AA의 함량에 따른 박리 시 파괴 형태(fracture mode)를 나타낸 것이다. AA의 함량에 따라 점착제 두께와 피착제 표면 거칠기에 관계없이 계면파괴

Table 2. Surface Roughness of A and B-Type

Roughness No. (A-type)	R_a [μ m]	Roughness No. (B-type)	R_a [μ m]
R_1	0.35	R_1	0.31
R_2	1.23	R_2	1.43
R_3	3.30	R_3	3.16
R_4	6.32	R_4	6.02

R_a is arithmetical average roughness(ISO4287).

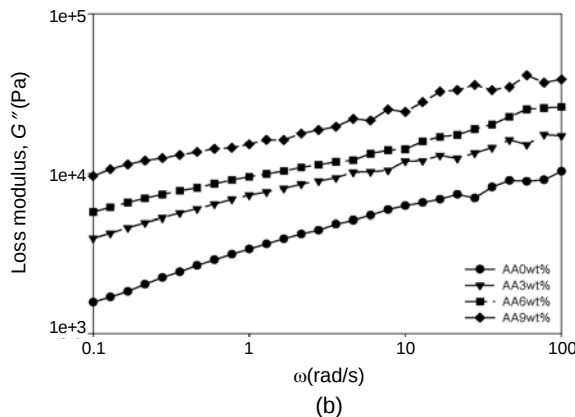
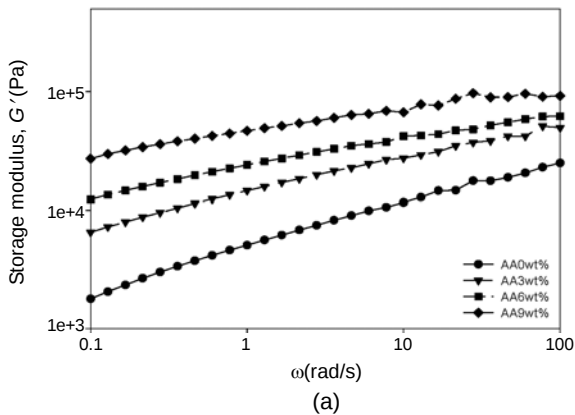


Figure 5. Viscoelastic behavior of PSA with the addition of acrylic acid (a) storage modulus and (b) loss modulus.

Table 3. Surface Energy of PSA with Different AA Content

AA content [wt%]	Total surface energy [mJ/m ²]	Dispersive component [mJ/m ²]	Polar component [mJ/m ²]
0	52.00	47.71	4.29
3	56.20	45.59	10.61
5	58.25	44.77	13.48
6	58.82	44.40	14.42
8	59.07	42.89	16.18
9	59.87	43.00	16.87

Table 4. Surface Energy of Substrate

Substrate	Total surface energy [mJ/m ²]	Dispersive component [mJ/m ²]	Polar component [mJ/m ²]
SUS 420J2	62.62	42.89	19.73

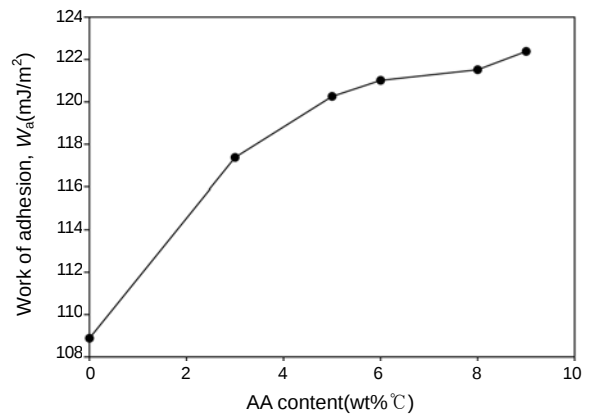


Figure 6. Relationship between work of adhesion and AA content.

Table 5. The Effect of Acrylic Acid Content on Failure Mode of PSA

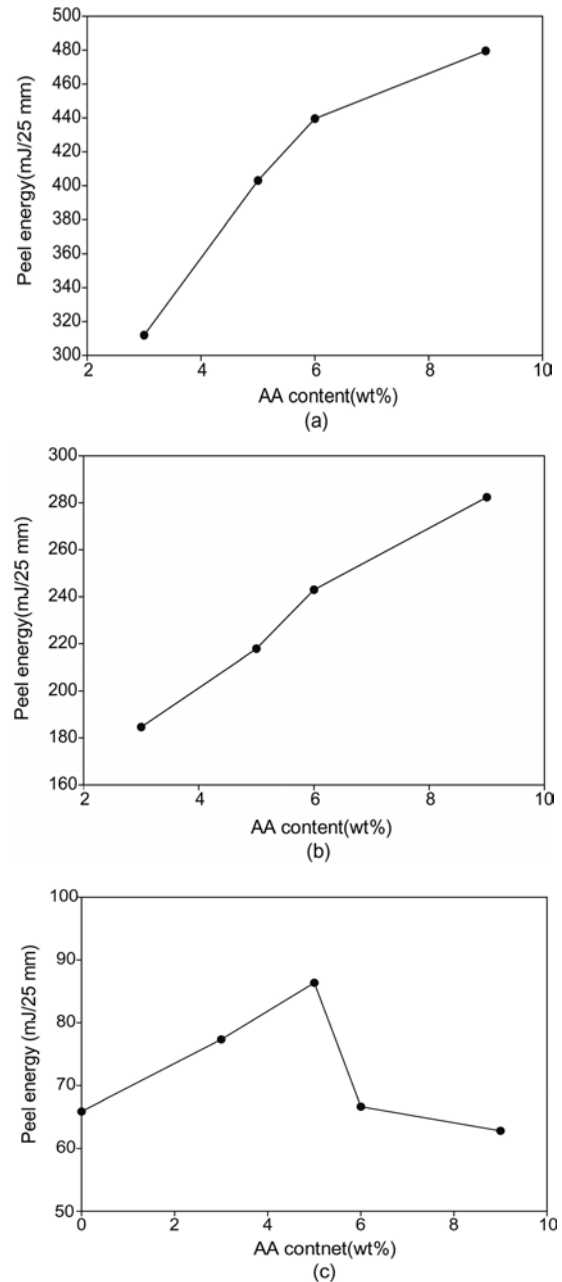
PSA thickness [μm]	Roughness No.	AA content [wt%]			
		0	3	6	9
25	R_1	A.F	A.F	A.F	A.F
	R_2	A.F	A.F	A.F	A.F
	R_3	A.F	A.F	A.F	A.F
	R_4	A.F	A.F	A.F	A.F
50	R_1	C.F	A.F	A.F	A.F
	R_2	C.F	A.F	A.F	A.F
	R_3	C.F	A.F	A.F	A.F
	R_4	—	A.F	A.F	A.F
100	R_1	C.F	A.F	A.F	A.F
	R_2	C.F	A.F	A.F	A.F
	R_3	C.F	A.F	A.F	A.F
	R_4	C.F	A.F	A.F	A.F

A.F ; adhesive failure, C.F ; cohesive failure.

(adhesive failure)가 일어났으며 AA가 첨가되지 않았을 경우 점착제 두께가 50 μm 와 100 μm 에서 응집파괴(cohesive failure)가 일어났다. Figure 7은 피착제의 표면 거칠기가 AA 함량과 박리 에너지와의 상관관계에 미치는 영향을 나타낸 것이다. (a)와 (b)는 각각 두께가 100, 50 μm 인 점착제의 AA 함량과 박리 강도의 관계를 나타낸 것으로 AA 함량에 따라 박리 에너지가 증가하는 것을 알 수 있다. AA 함량의 증가에 따라 점착제의 wetting은 감소하고 박리 저항성은 증가하지만 박리 에너지는 이들의 상호 복합적인 기여에 의해 좌우되는 것으로 판단된다. (c)는 점착제 두께가 25 μm 로 가장 얇은 경우로, AA 함량에 따라 박리 에너지가 증가하다가 최대값을 나타낸 후 다시 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 특정 함량 이상의 경우 bonding 주파수에서의 저장 탄성률의 증가로 인해 wetting이 오히려 감소하여 박리 에너지가 저하되는 것으로 추측된다. Trodjemian은 점착제 두께와 접촉면적에 대한 연구에서 점착제의 두께가 증가할수록 점착제 내부의 결보기 탄성률(apparent modulus)의 감소를 야기시키기 때문에 피착제와의 접촉면적, 즉 wetting 능력은 증가한다고 주장하였으며 이 결과를 토대로 본 실험에서 상대적으로 두께가 얇은 점착제의 경우 결보기 탄성률의 증가로 인한 wetting 능력의 저하가 판단된다.^{31,32}

Figure 8은 상대적으로 피착제의 거칠기가 더 증가된 경우(roughness: R_2) AA의 함량변화에 따른 박리 에너지의 결과를 나타낸 것이다. 앞서 R_1 의 결과와는 다르게 상대적으로 두꺼운 시편의 경우에도 최대값을 보인 후 감소하는 경향을 알 수 있다. 결과적으로 피착제의 표면 거칠기의 증가는 점착제 두께의 영향과 동일한 수준으로 wetting 능력에 영향을 주는 것으로 생각된다.

한편, (c)의 결과를 통해 점착제 두께가 얇은 경우 피착제의 표면 거칠기와 점착제 두께에 의한 영향이 함께 수반되어 이들에 의한 wetting의 감소는 매우 클 것으로 예상되며 결과적으로 박리 에너지는 AA함량에 따른 박리 저항력의 증가보다 wetting 능력의 감소에 의한 영향을 더 크게 받는 것으로 나타났다. Figures 8과 9는 표면 거칠기가 가장 높은 R_3 과 R_4 를 각각 피착제로 사용한 점착제에서 AA 함량 변화에 따른 박리 에너지의 변화를 나타낸 것이다. 점착제

**Figure 7.** Relationship between peel energy and AA content with the different PSA thickness(roughness: R_1). (a) 100 μm , (b) 50 μm , and (c) 25 μm .

두께와 관계없이 AA 함량이 증가함에 따라 박리 에너지는 감소하는 경향을 나타내었다. R_3 과 R_4 의 경우 표면 요철의 홈이 깊어 점착제의 침투가 어려워 wetting의 감소가 예상되며 이것이 점착제 두께와 관계없는 AA 첨가에 따른 wetting 감소를 야기시키는 것으로 판단된다.

Figure 10은 점착제 두께를 100 μm 으로 고정하고 R_1 부터 R_4 까지 서로 다른 표면 거칠기를 가진 피착제에 부착하였을 경우 피착제 표면 연마방향을 달리한 A 및 B-type에서 AA 함량변화에 따른 박리 에너지를 조사한 결과이다. 연마방향과 관계없이 모든 피착제에 대해 동일한 경향이 나타남을 알 수 있으며 전체 박리 에너지는 박리

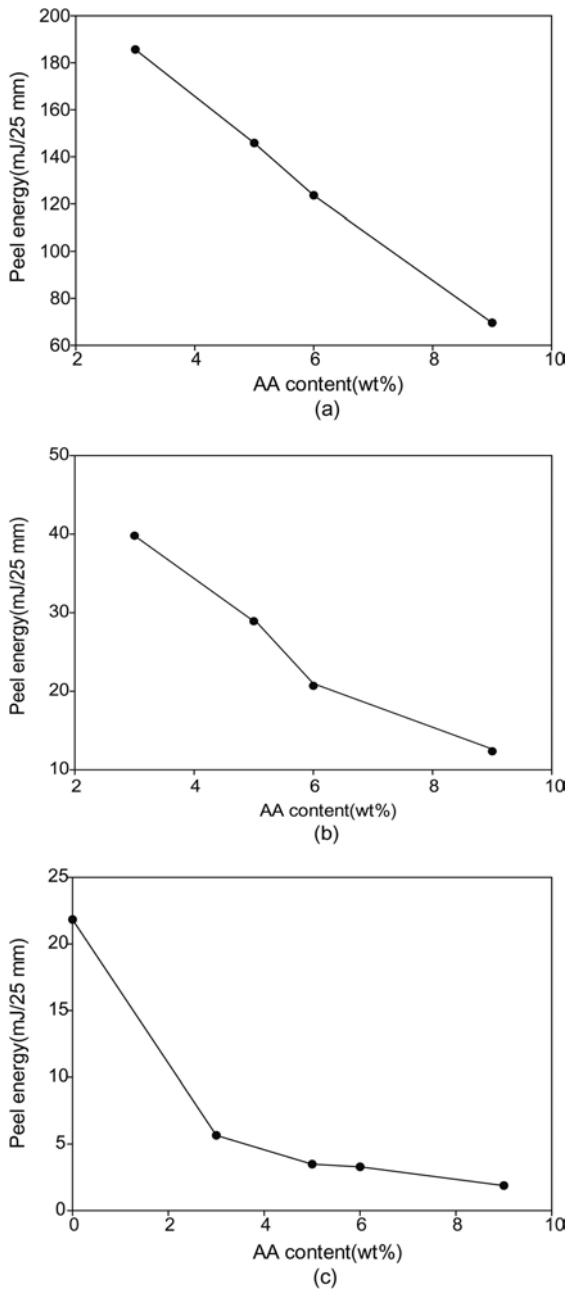


Figure 8. Relationship between peel energy and AA content with the different PSA thickness (roughness : R_3). (a) 100 μm , (b) 50 μm , and (c) 25 μm .

방향에 대해 수평으로 요철을 낸 B-type을 피착제로 사용한 점착제에서 더 높은 것을 알 수 있다.

이는 크랙 전이(crack propagation)의 진행방향에 있어 불연속적인 계면을 따라 전이가 진행되는 경우 연속적인 계면을 따라 진행되는 경우보다 파괴저항이 증가하기 때문으로 판단된다. 크랙 전이가 점착제와 피착제 사이의 계면을 따라 진행되는 것을 추측한다면 박리방향과 수평방향으로 요철이 형성된 B-type이 A-type에 비해 상대적으로 더 깊은 홈을 갖고 있으며 이것은 점착제의 침투를 약화시킬 수 있다. 이렇게 형성된 비접착 부분의 존재는 크랙 전이의 진

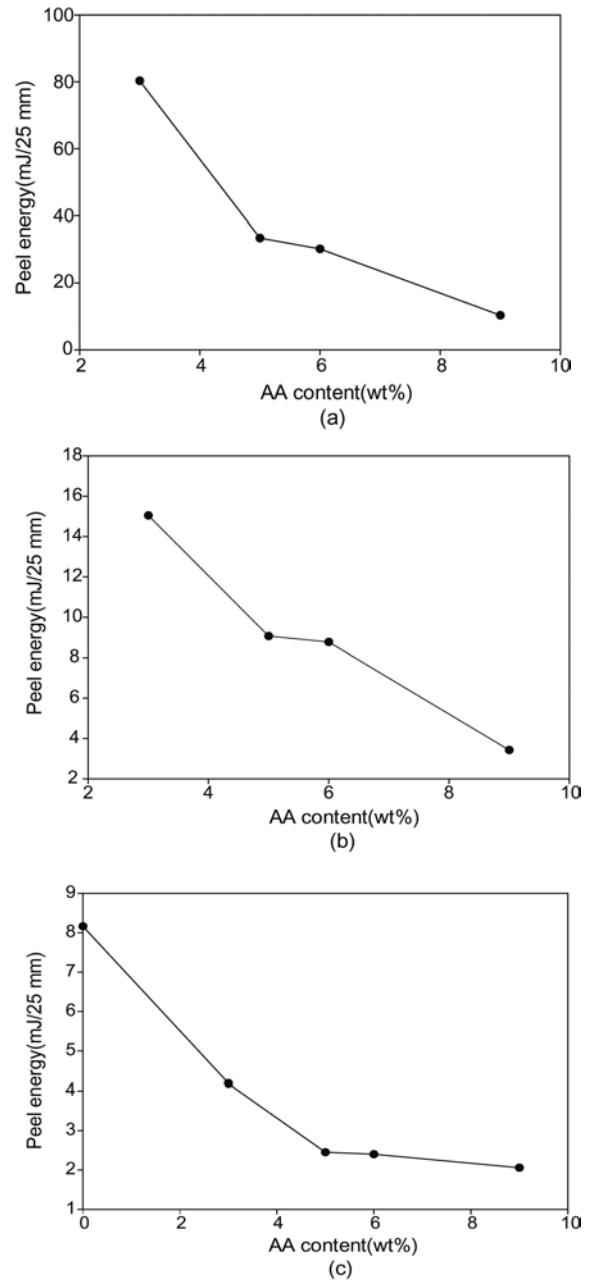


Figure 9. Relationship between peel energy and AA content with the different PSA thickness (roughness : R_4). (a) 100 μm , (b) 50 μm , and (c) 25 μm .

행에 있어서 새로운 내부 크랙으로 작용할 수 있을 것으로 생각된다. Table 6은 점착제 두께별 박리 에너지를 나타낸 것으로 점착제 두께가 50 그리고 25 μm 인 경우도 100 μm 일 때와 동일한 결과를 보인다는 것을 알 수 있다.

박리 에너지와 점탄성 거동. AA 함량에 따른 점착제의 박리 에너지와 점탄성 거동간의 상관관계를 조사하였다. Figure 11은 점착제의 저장 전단 탄성률(G')과 손실 전단 탄성률(G'')을 각각 측정하고 Yang이 제안한 아래의 실험식에 측정치를 대입하여 얻은 결과이다.³³

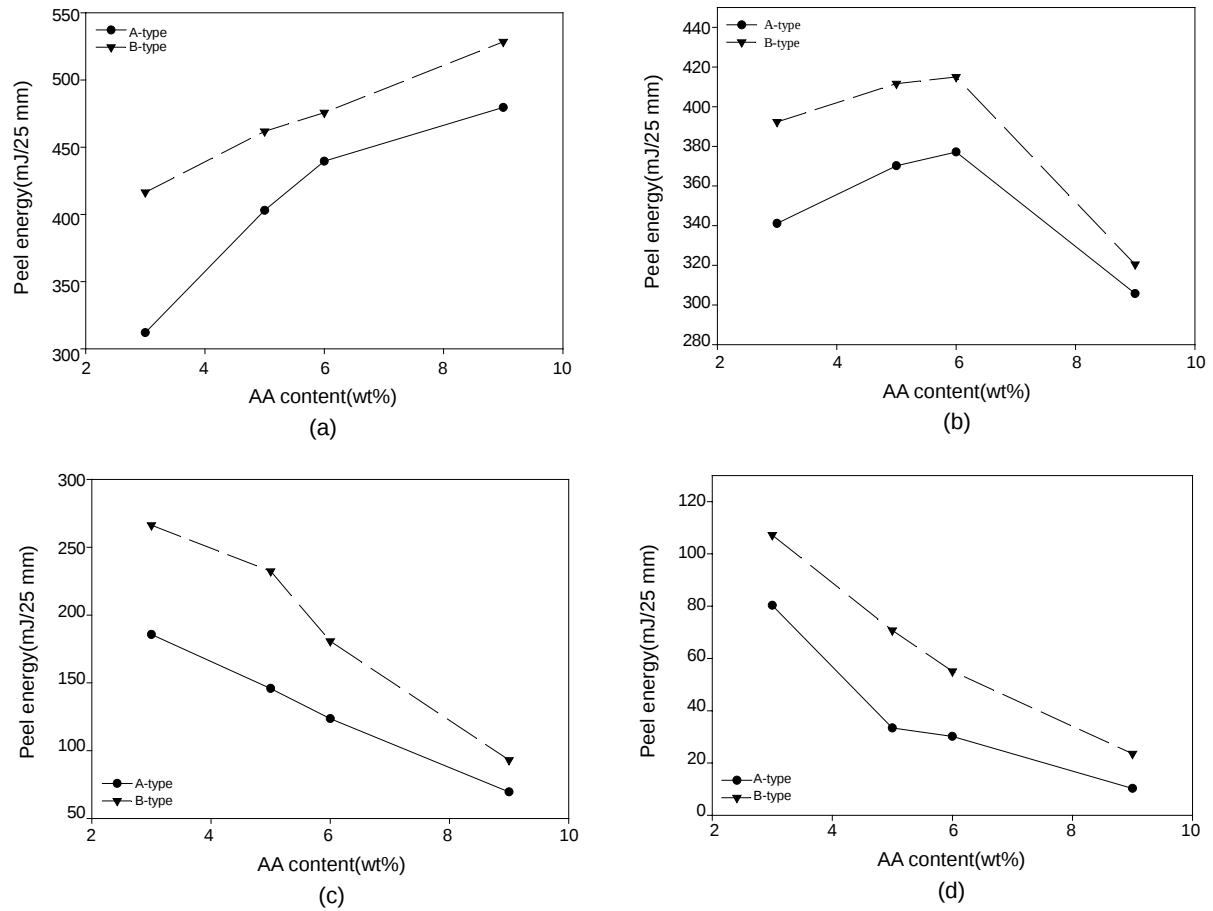


Figure 10. The effect of abrasion type on peel energy of PSA with different AA content. (a) R_1 , (b) R_2 , (c) R_3 , and (d) R_4 .

Table 6. Peel Energy of PSA with Different Surface Roughness of Substrate

PSA thickness [μm]	Roughness No.	AA content [wt%]	Peel energy [Kgf·m]	
			A-type	B-type
50	R_1	3	18.84	25.08
		6	24.79	30.68
		9	28.81	34.79
	R_2	3	13.96	20.75
		6	12.72	17.30
		9	9.06	14.47
	R_3	3	4.06	5.76
		6	2.11	4.71
		9	1.26	3.38
	R_4	3	1.54	1.60
		6	0.90	1.30
		9	0.35	0.40
25	R_1	3	7.89	10.18
		6	6.80	8.74
		9	6.41	7.92
	R_2	3	2.31	3.61
		6	1.37	1.63
		9	1.02	1.25
	R_3	3	0.58	1.09
		6	0.34	0.68
		9	0.19	0.36
	R_4	3	0.43	0.54
		6	0.25	0.28
		9	0.21	0.23

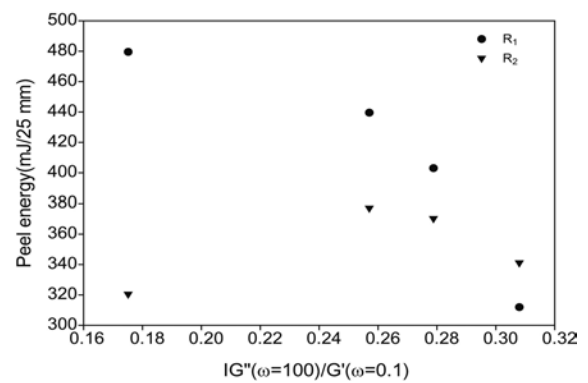


Figure 11. Relationship between peel energy and Yang's equation at the substrate of R_1 and R_2 .

$$P \propto l \times G''(\omega_1)/G'(\omega_2)$$

P : peel strength

l : intrinsic adhesion

ω_1 : debonding frequency

ω_2 : bonding frequency

이때 점착제의 두께는 100 μm 이며 피착제의 표면 거칠기는 R_1

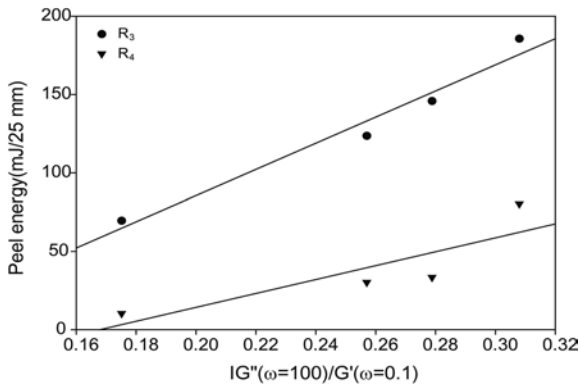


Figure 12. Relationship between peel energy and Yang's equation at the substrate of R_3 and R_4 .

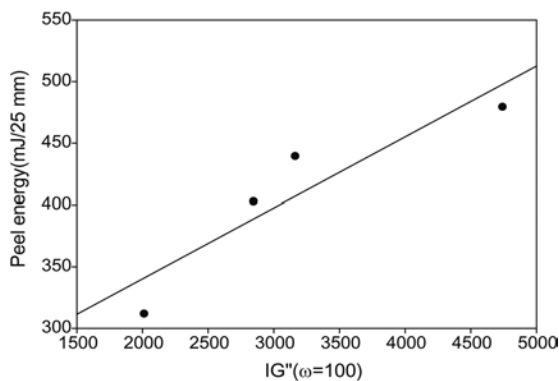


Figure 13. Peel energy of PSA as a function of $1 \times G''$ (at $\omega=100 \text{ s}^{-1}$) terms (substrate : R_1).

과 R_2 로 상대적으로 표면이 고운 피착체에 부착하였다. 결과에서 피착체의 표면 거칠기가 상대적으로 낮은 경우 Yang의 식과 잘 일치하지 않는다는 것을 알 수 있다. 그러나 피착체의 표면이 거친 R_3 과 R_4 를 사용한 경우 Figure 12에서 알 수 있듯이 Yang의 식과 잘 일치함을 알 수 있다. 한편, Tse는 점착제의 박리 에너지와 점탄성 거동과의 관계를 설명함에 있어 아래와 같은 식을 제안하였다.³⁴

$$P = P_0 BD$$

여기서 P_0 는 접착일(work of adhesion), B 는 bonding과 관련된 항으로 낮은 주파수에서의 저장탄성률과 연관되며 D 는 debonding과 관련된 항으로 높은 주파수에서의 손실 탄성률과 관련된다고 주장하였다. 만약 저장탄성률이 Dahlquist criterion($3.3 \times 10^5 \text{ Pa}$)을 만족한다면 B 항은 상수가 되어 무시할 수 있다. 점착제의 사용온도에서의 저장탄성률 값이 Dahlquist criterion을 만족한다면 bonding과 관련된 항 즉, 앞서 Yang의 식에서의 G' 항을 무시할 수 있을 것으로 판단되며 따라서 피착체의 표면이 가장 고운 R_1 의 경우 Figure 13에서와 같이 Tse의 식과 잘 일치하는 경향을 보였다. 하지만 피착체의 표면이 거친 R_3 과 R_4 의 경우 Figure 12에서 알 수 있듯이 bonding과 관련된 G' 항이 유지된 Yang의 식과 잘 일치하는 결과를 나타내었다.

결론

본 연구에서는 2-ethylhexyl acrylate(2-EHA)와 n -butyl acrylate(n -BA)를 주단량체로 사용하고 공단량체로 acrylic acid(AA)를 사용한 UV경화형 아크릴계 점착제를 직접 합성하였다. 이때 공단량체의 함량과 물리적 성질, 그리고 점착제의 박리 에너지와의 관계에 대해 조사하고, 피착체의 표면 거칠기와 피착체 표면의 요철 방향의 차이가 여기에 어떠한 영향을 미치는 가를 조사하였다.

1) AA 첨가 시, 피착체의 표면 거칠기가 감소하거나 점착제 두께가 증가할 경우 점착제의 박리 에너지가 미첨가 시 52 mJ/m^2 에서 최대 약 60 mJ/m^2 로 증가하는 경향을 보였다. 또한 피착체의 표면 요철 방향이 박리 방향과 수평일 경우가 수직일 경우보다 더 높은 박리 에너지를 갖는 것으로 확인되었다.

2) AA 첨가에 따른 점착제의 표면 에너지 및 점탄성 거동을 살펴 본 결과 피착체와의 wetting은 감소하나 박리 저항력은 증가하는 것을 확인하였다. 박리 에너지는 이들의 상호 복합적인 기여에 의해 좌우될 것으로 판단되며, 실험 결과 점착제의 두께 감소와 피착체의 표면 거칠기 증가가 실제 박리 에너지에 있어 wetting 감소에 기여하는 것으로 나타났다.

3) 점착제의 두께가 감소하거나 피착체의 표면 거칠기가 증가할 경우 AA 함량에 따른 점탄성 거동과 박리 에너지의 관계를 해석함에 있어 bonding에 의한 영향이 증가함을 알 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 한국산업기술재단 지정 경북대학교 지역 혁신 인력양성 2차 및 3차년도 사업과 관련된 연구로서 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. D. Satas, *Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology*, 2nd edition, Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
2. Istvan Benedek, *Pressure-Sensitive Adhesives and Applications*, 2nd edition, Marcel Dekker, New York, 2004.
3. A. Pizzi and K. L. Mittal, *Adhesive Technology and Application*, Marcel Dekker, New York, 2003.
4. A. J. Kinloch, *Adhesion and Adhesives*, Science and Technology, Lausanne, 1986.
5. Z. Czech, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 3212 (2001).
6. Alphonsus V. Pocius, *Adhesion and Adhesives Technology*, Carl Hanser Verlag, Munich, 2002.
7. J. H. Hong, *UV Radiation Curing*, Chosun University Press, 2002.
8. *Polymer Science & Technology*, **6**, 545 (1995).
9. Junko Asahara and Naruhito Hori, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 1493 (2003).
10. Z. Czech, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **24**, 503 (2004).
11. A. Aymonier and D. Leclercq, *J. Appl. Polym. Sci.*, **89**, 2749 (2003).
12. P. Tordjeman and E. Papon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 1201 (2000).

13. A. Dupre, *Theorie Mecanique de la Chaleur*, Gauthier-Villars, Paris, p. 369 (1869).
14. A. N. Gent and J. Schultz, *Proc. 162nd ACS Meeting*, **31**, 113 (1971).
15. A. N. Gent and J. Schultz, *J. Adhes.*, **3**, 281 (1972).
16. D. E. Packham, *Handbook of Adhesion*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Ltd, New York, 2005.
17. Y.-Y. Wang, C.-J. Li, and A. Ohmori, *Thin Solid Films*, **485**, 141 (2005).
18. M. Shahid and S. A. Hashim, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **22**, 235 (2002).
19. A. F. Harris and A. Beevers, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **19**, 445 (1999).
20. O. Ben-Zion and A. Nussinovitch, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **16**, 599 (2002).
21. A. Chiche *et al.*, *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 1, Serie IV, p.1197 (2000).
22. T. Sekercioglu *et al.*, *Journal of Materials Processing Technology*, **142**, 82 (2003).
23. J. P. Sargent, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **26**, 151 (2006).
24. J. W. Kwon and D. G. Lee, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **14**, 1085 (2000).
25. D. G. Lee, S. Kim, and I. Yong-Taek, *J. Adhes.*, **35**, 39 (1991).
26. Posco Catalogue, *Stainless*, Pohang, 2001.
27. D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1741 (1969).
28. F. M. Fowkes, *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 40 (1964).
29. D. K. Owens and R. C. Wendt, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1740 (1969).
30. D. H. Kaelble and K. C. Uy, *J. Adhes.*, **2**, 50 (1970).
31. P. Tordjeman, E. Papon, and J.-J. Villenave, *J. Chem. Phys.*, **113**, 10712 (2000).
32. N. Morel, Ph. Tordjeman, J. Duwattez, and E. Papon, *Journal of Colloid and Interface Science*, **280**, 374 (2004).
33. W. H. Yang, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 64 (1995).
34. M. F. Tse, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **3**, 551 (1989).