

광개시제의 종류에 따른 2-EHA/AA 점착제의 점착특성

윤홍범 · 김호겸 · 민경은[†]

경북대학교 고분자공학과

(2014년 1월 20일 접수, 2014년 2월 14일 수정, 2014년 3월 19일 채택)

Effect of Photoinitiators on Adhesion Properties of 2-EHA/AA PSA

Hong-Beom Yoon, Ho-Gyum Kim, and Kyung-Eun Min[†]

Department of Polymer Science, Kyungpook National University, 80 Daehakro, Bukgu, Daegu 702-701, Korea

(Received January 20, 2014; Revised February 14, 2014; Accepted March 19, 2014)

초록: UV조사에 의한 2-EHA(ethylhexyl acrylate)/AA(acrylic acid) 점착제를 제조하고 이때 첨가되는 광 개시제의 종류가 점착제의 점착물성에 미치는 영향을 조사하였다. Irgacure[®]651(benzyl dimethyl ketal)과 Irgacure[®]184(1-hydroxy-cyclohexylphenyl ketone) 광 개시제를 도입한 점착제의 경우 UV램프의 방출 스펙트럼 근처에서의 높은 흡수율과 단량체 혼합물과의 상용성에 기인하여 우수한 점착물성을 나타낸 반면 Irgacure[®]819(bisacylphosphine oxides) 광 개시제를 도입한 경우 사용된 UV램프의 방출 스펙트럼과 가장 겹치는 흡수 파장대를 가짐에도 불구하고 고농도에서 박리 시 응집파괴가 일어났으며 이것은 높은 함량에서 광 개시제 일부가 산소와 반응하고 이것이 수소 공여체 역할을 하여 추가적인 라디칼 형성을 일으키기 때문으로 생각된다.

Abstract: Pressure sensitive adhesive (PSA) based on 2-ethylhexyl acrylate (2-EHA)/acrylic acid (AA) copolymer was synthesized using different photoinitiators. Results showed that PSA with Irgacure[®]651 (benzyl dimethyl ketal) and Irgacure[®]184(1-hydroxy-cyclohexylphenyl ketone) proved to be good for adhesion properties. This may be attributed to strong absorption near 350 nm wavelength and also high solubility in monomer mixtures. The addition of Irgacure[®]819, bisacylphosphine oxides as a photoinitiator caused cohesive failure with high loading in a peel test owing to the additional radical formation. It is assumed that the insoluble photoinitiator reacts with oxygen, which may act as a hydrogen donor.

Keywords: PSA, acrylic copolymer, adhesion properties, photoinitiator, tack, peel strength.

서론

감압성 점착제(pressure sensitive adhesive, PSA)란 흔히 점착제라고 부르는 것으로 표면이 오염되지 않는 한 영구히 끈적이는 성질을 유지할 수 있는 물질로 상온에서 지압과 같은 아주 작은 압력에 의해 짧은 시간에 쉽게 피착체와 접착이 일어나는 것을 말한다.¹ 점착제는 응집력과 탄성을 함께 가지고 있어 강한 점착력과 함께 박리(peel)가 쉽고 응집파괴(cohesive failure)가 일어나지 않아 피착체에 잔유물을 남기지 않는다.²

아크릴계 점착제는 아크릴산 에스테르계 공중합체를 이용하는 대표적인 점착제로 무색투명하고 황변현상이 적으며 높은 산화저항성으로 내후, 내유 및 내열성이 우수하고 기능성

단량체의 도입에 의해 물성을 조절할 수 있는 장점을 갖고 있다. 또한 다른 점착제에 비해 가격이 저렴하고 제조 공정이 비교적 간단하여 현재 점착제 시장의 대부분을 차지할 만큼 널리 사용되고 있다. 최근 환경에 대한 관심으로 휘발성 유기 물질(volatile organic compound, VOC)의 배출을 규제하는 법률들의 입법에 따라 무용제형 UV경화 시스템이 주목받고 있다.² UV 경화란 UV(ultra-violet) 조사에 의한 광 개시제의 분해로 생성된 라디칼 또는 이온이 개시반응을 야기시켜 반응성을 가진 단량체나 올리고머가 연속 반응을 통해 경화되는 것을 말한다. 단시간에 효과적인 UV 경화를 위해 필요한 조건 가운데 가장 핵심적인 것이 광 개시제의 선정이라 할 수 있다. 이상적인 광 개시제의 조건으로, 활성 영역에서 높은 흡광도를 가지고 라디칼 형성을 위한 양자효율이 높을 것, 단량체와 용매에 대한 용해도가 높을 것, 황변이 없고 안정성이 높으며 인체에 무해할 것, 표면으로의 이행(migration)이 적을 것 그리고 가격이 저렴할 것 등을 들 수 있다.^{3,4}

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: minkyee@knu.ac.kr

라디칼 광 개시제는 활성종의 생성 메커니즘에 따라 Type I과 Type II로 나뉜다. Type I 광 개시제는 빛을 흡수하여 α -또는 β -탄소 위치에서 직접적인 광분해(photo-cleavage) 과정을 겪으며 중합을 일으키는 개시 라디칼을 형성한다. Type II 광 개시제는 단량체 또는 용매 등의 주위 환경으로부터 수소 탈환(hydrogen-abstraction)에 의해 라디칼을 생성시킨다. Alkyl aryl ketone계열은 특히 높은 반응성과 편리한 합성법으로 상업적으로 가장 많이 사용되는 Type I 광 개시제이다. 역시 Type I 계열인 α -hydroxy alkylphenone 광 개시제는 높은 열 안정성과 변색이 잘 일어나지 않는 특징이 있다.¹ Acyl phosphine oxide 광 개시제는 내부 경화성이 뛰어나고 황변도 적은 반면 특정 단량체 또는 올리고머와의 상용성 때문에 다른 개시제와 혼용해서 사용하는 경우가 많다.^{5,7}

현재까지 아크릴계 점착제의 연구동향을 보면 광 개시제의 화학적 구조나 물리적 특성이 최종 점착제의 점착 물성에 미치는 영향에 관한 연구는 그리 많지 않다. 본 연구는 UV 조사에 의한 2-EHA/AA 공중합체를 제조하고 이때 도입되는 Type-I 광 개시제 세 종류와 점착제의 점착특성간의 상관 관계를 조사하였다. 점착특성은 초기점착력(tack)과 박리강도(peel strength)를 통해 확인하였다.

실 험

시약. 아크릴 공단량체 가운데 주단량체인 2-ethylhexyl acrylate(2-EHA)와 공단량체인 acrylic acid(AA)는 Aldrich Chemical사로부터 구매하여 별도의 정제과정 없이 사용하였다. UV 조사에 사용된 광 개시제는 화학적 구조에 따라 세 가지 Type I 개시제를 사용하였으며 각각의 화학적 구조를 Figure 1에 나타낸 것으로, 모든 광 개시제는 BASF사로부터 구매하였으며 역시 별도의 정제없이 사용하였다. Scheme 1은 Irgacure®819의 라디칼 형성 메커니즘을 나타낸 것이다. 본 연구에서는 별도의 수소 공여체를 투입하지 않았으나 수소 공여체가 존재하는 경우 phosphinoyl 라디칼에서 추가적인 광분해가 일어나 총 4개의 라디칼이 생성되는 것으로 알려져 있다.^{5,6}

합성. 주단량체인 2-EHA와 AA의 중량 비를 95:5로 하고 각각의 광 개시제를 함량별로 투여한 다음 노출을 차단한 상태에서 기계식 교반기로 10분간 100 rpm으로 혼합하였다. 중

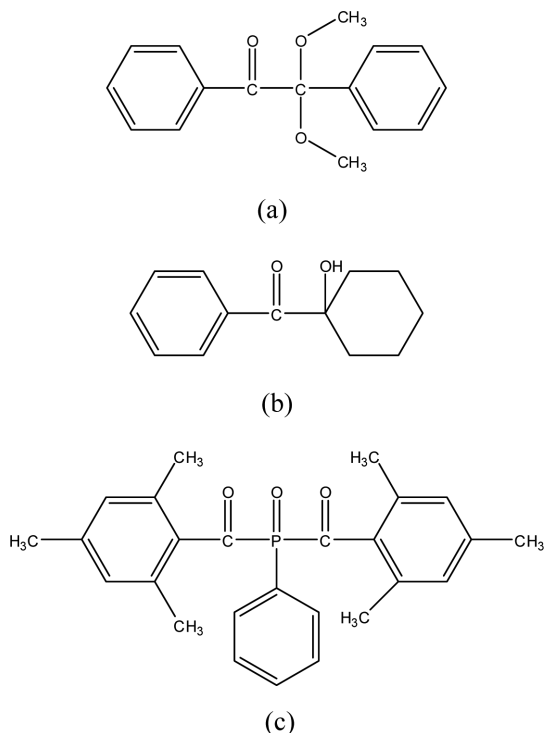
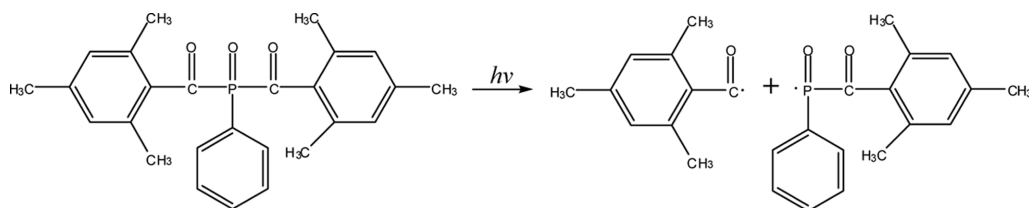


Figure 1. Chemical structure of photoinitiators: (a) Irgacure®651 (benzoyldimethyl ketal, BDK); (b) Irgacure®184(1-hydroxy-cyclohexyl phenyl ketone, HCPK); (c) Irgacure®819(bis(2,4,6-trimethyl benzoyl)-phenyl phosphine oxide, BAPO).

합은 UV chamber 내 질소 분위기 하에서 실시하였으며 UV 램프(UVSPOT 400/T, Dr.Hönle, Germany)의 최대 방출 파장대는 365 nm이며 UV 강도는 31 mW/cm²였다.

점착제 제조. 상온에서 단량체와 광 개시제 혼합물을 살레에 도입하고 약 30초간 UV를 조사하여 코팅에 적당한 수준의 400 cPs의 점도를 갖는 core-syrup을 제조하였다. Core-syrup을 기재(backing)인 25 μ m 두께의 PET 필름 위에 bar coater를 이용하여 20 μ m의 균일한 두께로 매우 느린 속도로 도포한 다음 추가적인 광 개시제의 도입없이 10분간 UV를 조사하여 최종 점착제를 제조하였다. Core-syrup 제조 후 UV 제조사까지의 시간 동안 일어날 수 있는 광 반응을 최대한 억제하기 위해 모든 광 조사는 암실 내 광 차단 조건 하에서 진행되었다.



Scheme 1. Photoinitiation mechanism of Irgacure®819.

분석. 제조된 아크릴 공중합체의 전환율을 측정하기 위해 FTIR 분광기(JASCO FTIR 620V, Jasco International Co. Ltd, Japan)를 이용하여 UV조사 전 후의 특성 피크의 변화를 분석하였다. 광 개시제의 흡광도는 단량체에 동일 농도의 광 개시제를 혼합시킨 후 UV 분광 광도계(JASCO V-650, Jasco International Co. Ltd, Japan)를 이용하여 측정하였다. 측정에는 1 cm의 path length를 가지는 석영 셀을 사용하였고 UV 파장 대는 250~500 nm로 하였다.

공중합체의 평균분자량을 측정하기 위해 상온에서 tetrahydrofuran(THF)에 시료를 녹여 0.2 μm polytetrafluoroethylene(PTFE) syringe filter로 거른 후 gel permeation chromatography(GPC, Younglin Acme 9000, YL Instrument Co. Ltd, Korea)를 사용하여 중량 및 수 평균 분자량을 측정하였다. 점착제의 표면 에너지는 극성 성분(polar component)과 분산 성분(dispersive component) 항으로 표현되는 Owens-Wendt 식에 각각의 측정치를 대입하여 얻었다.⁸

$$(1 + \cos \theta)_{LV} = 2\sqrt{\left(\gamma_S^D \gamma_L^D\right)} + 2\sqrt{\left(\gamma_S^O \gamma_L^O\right)} \quad (1)$$

접촉각 측정에는 Goniostar 접촉각 측정기(Surface Tech Co. Ltd, USA)를 이용하였으며 test liquid로는 증류수와 diiodomethane을 사용하였다. 시편 당 5회 측정한 값의 평균값을 결과로 취하였다. 표면 에너지 계산을 위한 test liquid의 정보를 Table 1에 나타내었다.

점착 물성. 점착제의 초기점착력(tack)은 ASTM D 2979-01규정에 따라 probe tack tester(TE-6001, Sangyo Co. Ltd, Japan)를 이용하여 측정하였다. 점착제를 상온에서 24시간 동안 숙성시킨 후 동일 온도에서 200 g 무게의 추로 약 3초간 aluminum probe tack tip에 부착시킨 후 0.1 cm/sec의 속력으로 박리시켰다. 총 5회의 측정치의 평균값을 결과로 취하였다. 점착제의 박리강도(peel strength)는 ASTM D 903-98 규정을 참조하여 180° peel test를 실시하였다. 점착제를 25×200 mm 크기로 절단하고 aluminum panel 위에 2 kg 압착 롤러를 3회 왕복하여 부착하였다. 24시간 상온에서 숙성시킨 후 universal testing machine(UTM, Instron Model 4665, Instron Co. Ltd, USA)을 이용하여 200 mm/min 속도로 100 mm 박리하였을 때의 에너지 값을 결과로 취하였다.

Table 1. Surface Energy Components of Test Liquid

Liquid type	Surface energy (dyn/cm)		
	Total energy	Dispersive component	Polar component
Water	73	23	50
Diiodomethane	51	50	0.4

결과 및 토론

Figure 2는 광 개시제 농도를 1 phr로 고정하고 UV조사 시간에 따른 각 점착제의 전환율을 나타낸 것이다. 모든 점착제 시편은 UV조사 후 추가적인 반응이 진행되지 못하도록 암실에서 즉각 FTIR 분광기로 분석을 실시하였다. 전환율은 1720 cm^{-1} 에서의 ester기의 carbonyl 특성 피크에 대해 810 cm^{-1} 에서의 UV 조사 전 후의 아크릴 단량체의 C=C 이중 결합 특성 피크의 세기를 식 (2)에 대입하여 얻은 값이다.⁷

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{I_{(810\text{cm}^{-1})}^0 - I_{(810\text{cm}^{-1})}^1}{I_{(810\text{cm}^{-1})}^0} \times 100 \quad (2)$$

여기서, I^0 와 I^1 는 각각 UV 조사 전 후의 아크릴 단량체의 C=C 이중결합의 피크 세기를 나타낸다. 결과에서 조사 시간이 10분 이상이 되면서 전환율의 변화가 없는 것을 알 수 있

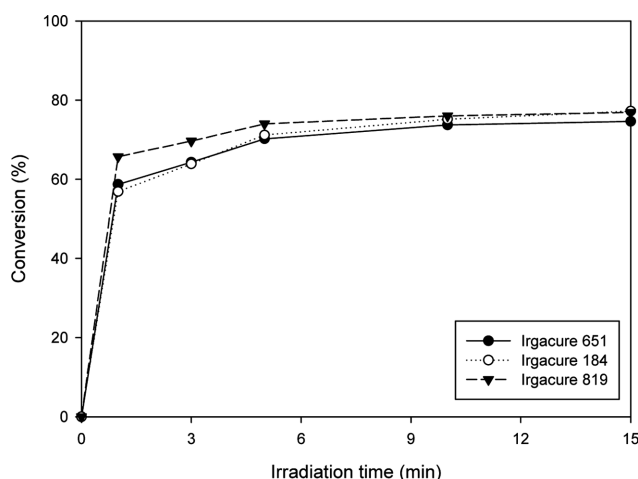


Figure 2. Conversion of PSA according to UV irradiation time.

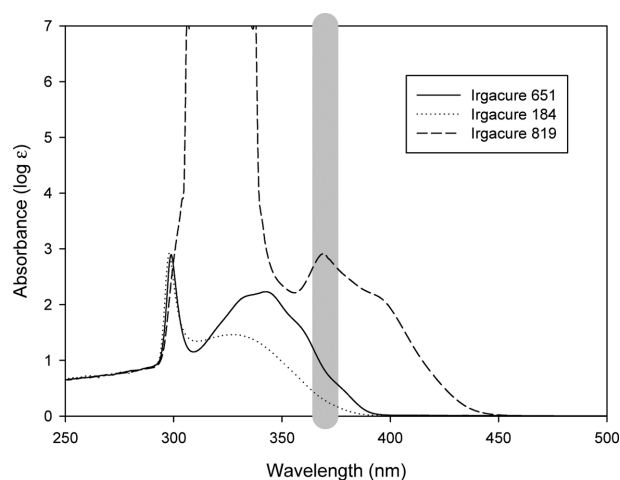


Figure 3. UV absorbance spectra of photoinitiators.

으며 광 개시제의 종류에 관계없이 모든 점착제의 전환율이 70~80%정도로 나타났다. 또한 15분 이상의 조사 시간에서 겔화는 확인되지 않았다.

Figure 3은 실험에서 사용된 광 개시제의 UV흡광 스펙트럼을 나타낸 것으로 굵은 직선으로 표시된 것은 UV램프의 최대 방출 파장대를 의미한다. 결과에서 Irgacure®819와 651이 장파장대에서 상대적으로 높은 흡수율을 보였으며 특히 bis-acylphosphine oxide계인 Irgacure®819의 경우 UV램프의 방출 파장대에서 가장 높은 흡수율을 나타내는 것을 알 수 있다.

GPC를 통해 측정한 광 개시제의 종류에 따른 점착제의 분자량과 분자량분포를 각각 Figures 4와 5에 정리하였다. 광 개시제의 종류에 관계없이 함량이 증가함에 따라 다량의 라디칼이 형성되면서 점착제의 분자량이 감소하는 것을 알 수 있다. Irgacure®651이 첨가된 점착제의 분자량이 상대적으로 높은 분자량을 보였으며 Irgacure®184가 도입된 계는 0.5 phr 농도에서 가장 높은 분자량을 갖는 것으로 확인되었다. α -

hydroxy alkylphenone계열인 Irgacure®184는 α -탄소 위치의 hydroxy기와 carbonyl기가 분자 내 수소결합을 야기하여 광 분해를 방해하는 것으로 보고된 바 있으며 광 개시제 함량이 증가할수록 그 효과가 커지는 것으로 추측된다.^{3,4} 한편, Irgacure®819가 도입된 점착제의 경우 Figure 5에서 알 수 있듯이 분자량분포가 다른 광 개시제가 도입된 계에 비해 상대적으로 넓다는 것을 알 수 있다.

Figure 6은 광 개시제의 함량에 따른 점착제의 초기 접착력(tack)의 변화를 나타낸 것이다. 광 개시제의 농도에 비례하여 개시 라디칼의 수가 증가하게 되므로 분자량 감소가 수반되어 초기 접착력도 감소하는 것을 알 수 있다. Irgacure®819가 첨가된 점착제는 상대적으로 높은 초기 접착력을 나타냈으며 앞서 분자량분포의 결과를 토대로 다른 계에 비해 미반응 단량체나 광 개시제의 잔존물의 농도가 높기 때문으로 추측된다.

Figure 7은 서로 다른 광 개시제를 함량 별로 도입한 점착

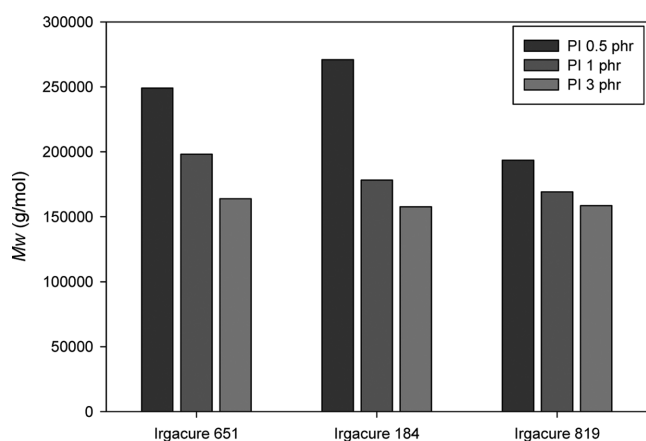


Figure 4. Molecular weight (M_w) of PSA with different photoinitiators (PI: photoinitiator).

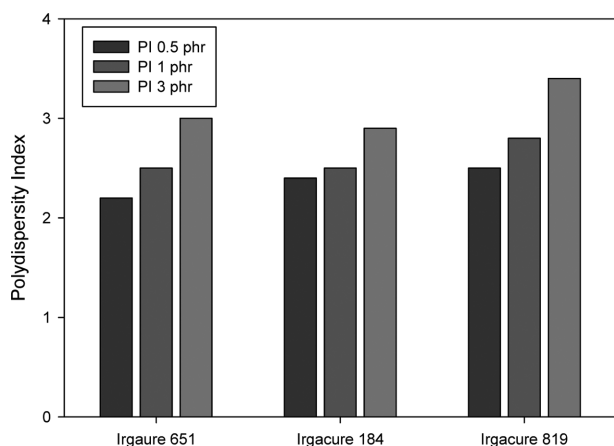


Figure 5. Polydispersity index (PDI) of PSA with different photoinitiators (PI: photoinitiator).

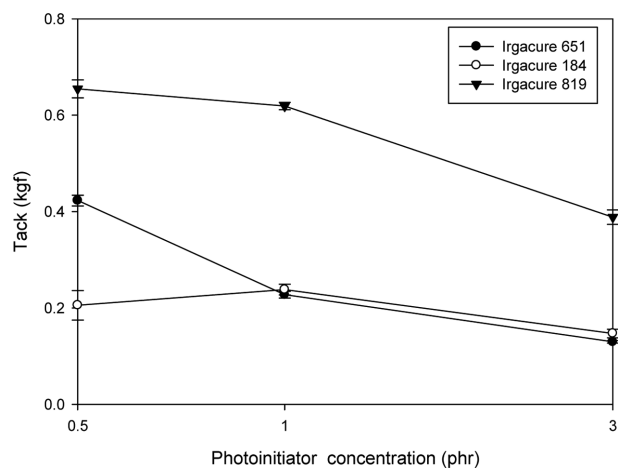


Figure 6. Tack of PSA with different photoinitiators.

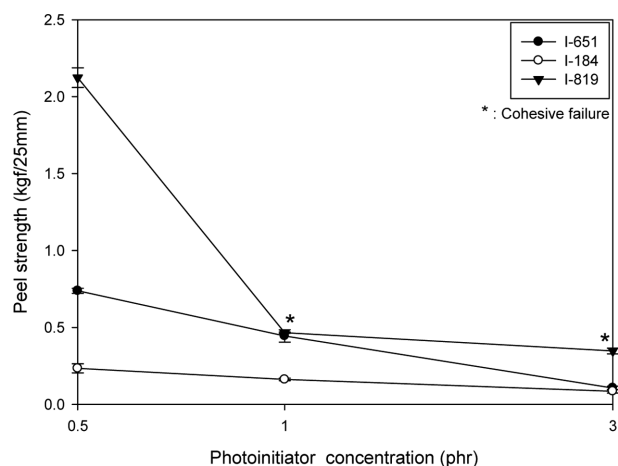


Figure 7. Effect of photoinitiator concentration on peel strength of PSA.

Table 2. Effect of Photoinitiator on the Surface Energy of Acrylic Core-syrup and PSA Samples

	Content (phr)	I-651 (dyne/cm)	I-184 (dyne/cm)	I-819 (dyne/cm)
Core-syrup	0.5	48.5	48.4	48.0
	1	47.6	48.7	48.2
	3	48.4	48.5	49.6
PSA sample	0.5	24.5	24.8	27.6
	1	22.9	24.1	28.3
	3	22.6	22.7	29.8

제의 박리강도를 측정된 결과를 나타낸 것이다. 초기 점착력과 마찬가지로 광 개시제의 함량이 증가할수록 점착제의 박리강도가 감소하는 것을 알 수 있으며 Irgacure®819가 도입된 점착제의 경우 0.5 phr 농도가 첨가된 계의 박리강도는 다른 계에 비해 높은 박리강도를 보인 반면 이 후 크게 감소하였으며 특히 1 phr부터는 응집 파괴(cohesive failure)를 보이는 것을 알 수 있다.

점착제의 박리강도(peel strength)는 점착면적이 넓고 가해지는 압력이 크고 점착 시간이 길수록 증가하는 것으로 알려져 있다. 또한 내부 응집력과 피착체의 표면장력 또한 박리강도에 크게 영향을 미치는 인자로 작용한다.^{1,2} Table 2는 core-syrup과 점착제 샘플의 UV중합 전후의 표면에너지 변화를 정리한 것이다. Core-syrup 상태에서는 광 개시제의 종류와 함량에 관계없이 표면에너지가 유사하나 중합이 완료된 후 표면에너지는 Irgacure®819가 도입된 계가 나머지 두 종류의 광 개시제를 첨가한 계에 비해 다소 높은 표면 에너지를 갖는다는 것을 확인할 수 있다. 앞서 언급된 바와 같이 Irgacure®819는 수소 공여체가 존재할 경우 Type II계 광 개시제와 유사한 메커니즘으로 추가적인 라디칼을 형성할 수 있으며 본 연구의 경우 대기 중 산소가 2차 광 중합 실시 전 core-syrup의 표면에 존재하는 광 개시제 일부와 반응하여 수소 공여체를 형성함으로써 분자량 감소를 초래하고 이것이 최종 점착제의 응집력 약화를 야기하는 것으로 추측된다.

결론

광 개시제 Type-I계의 3종이 UV조사에 의한 2-EHA/AA 점착제의 점착특성 및 점착물성에 미치는 영향을 조사하였다. 광 개시제의 종류에 관계없이 아크릴 공중합체의 전환율과 분자량은 유사했으나 Irgacure®819가 첨가된 계의 경우 저농도에서 상대적으로 낮은 분자량을 갖는 것으로 확인되었다. 점착제의 초기 점착력은 함량에 관계없이 Irgacure®819가 광 개시제로 도입된 점착제가 가장 높았으나 박리 강도의 경우 고농도에서 응집파괴를 수반하면서 크게 떨어지는 것을 알 수 있었다. UV 조사 전 후의 표면에너지를 측정할 결과 저농도의 Irgacure®819가 광 개시제로 도입된 계의 경우 중합 후 표면에너지가 가장 높았으며 중합 전 core-syrup 상태에서의 표면에너지는 광 개시제 종류에 관계없이 유사했으나 중합 후 점착제의 표면에너지는 Irgacure®819가 도입된 점착제 시편이 다소 높게 나타났다. 결과를 토대로 대기 중 산소와 표면 광 개시제 일부와의 반응에 의한 수소 공여체의 형성과 이로 인한 추가적인 라디칼 형성이 분자량 감소를 야기하고 미반응 단량체의 증가로 인한 표면 에너지의 증가와 내부 응집력 약화의 원인이 되는 것으로 생각된다.

참고 문헌

1. J. H. Hong, *UV Cured Coating*, Chosun University Publishing, Gwangju, 2002.
2. H. S. Do, D. J. Kim, and H. J. Kim, *J. Adhes. Interf.*, **4**, 41 (2003).
3. N. S. Allen, *J. Photoch. Photobiol.*, **100**, 101 (1996).
4. J. Segurolo, N. S. Allen, M. Edge, A. McMahon, and S. Wilson, *Polym. Degrad. Stabil.*, **64**, 39 (1999).
5. C. Decker, K. Zahouily, D. Decker, T. Nguyen, and T. Viet, *Polymer*, **42**, 7551 (2001).
6. C. Decker, T. Nguyen, and T. Viet, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 358 (1999).
7. N. Allen, S. Hardy, A. Jacobine, D. Glaser, B. Yang, and D. Wolf, *Eur. Polym. J.*, **26**, 1041 (1990).
8. D. K. Owens and R. C. Went, *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 1740 (1969).