

에틸헥실아크릴레이트/하이드록시에틸아크릴레이트 광 접착 코팅 물성

김태이 · 김동복 · 강호종[†]

단국대학교 고분자공학과

(2016년 8월 22일 접수, 2016년 10월 15일 수정, 2016년 10월 18일 채택)

Coating Characteristics of 2-Ethylhexyl Acrylate/2-Hydroxyethyl Acrylate Optically Clear Resin

Taeyee Kim, Dongbok Kim, and Ho-Jong Kang[†]

Department of Polymer Science and Engineering, Dankook University, Gyeonggi-do 06002, Korea

(Received August 22, 2016; Revised October 15, 2016; Accepted October 18, 2016)

초록: 광중합에 의하여 2-ethylhexyl acrylate(2-EHA)/2-hydroxyethyl acrylate(2-HEA) 광 접착 수지를 합성하고 2-HEA 첨가가 광중합과 코팅특성에 미치는 영향을 살펴보았다. 수지에 2-HEA 양이 증가할수록 광중합 속도가 증가되어 광 조사 시간에 따른 전환율이 증가됨을 알 수 있었다. 수지 코팅에 적절한 낮은 전환율에서 광조사 시간 및 HEA 함량 증가에 따라 분자량 분포가 급격히 증가되며 이는 코팅성 향상에 도움이 되는 점도 감소를 초래함을 확인하였다. 광 접착 수지의 코팅특성은 수지 점도와 매우 밀접한 관계가 있으며 8~11% 전환율을 갖는 수지가 코팅 두께 균일성을 가지며 동시에 코팅성이 우수함을 알 수 있었다.

Abstract: 2-Ethylhexyl acrylate (2-EHA)/2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA) optically clear resin (OCR) was synthesized by photopolymerization, and the effect of 2-HEA on photopolymerization was investigated with their coating characteristics. 2-HEA caused the acceleration of photopolymerization; as a result, the conversion could be controlled by UV exposure time as well as the amount of 2-HEA in the resin. The resin having low conversion suitably was needed for good coating characteristics, and low viscosity was found due to the increase of molecular weight distribution by increasing 2-HEA. It was found that coating characteristics were closely related to the viscosity of resin, and appropriate conversion was 8~11% that showed the uniform coating thickness with good coating ability.

Keywords: photopolymerization, optical clear resin, 2-ethylhexyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, coating characteristics.

서 론

최근 디스플레이는 전자소자 발달에 따라 기능성을 부여하기 위하여 다양한 다층 고분자 필름으로 구성되고 있으며 이들 필름을 접합시킬 물질이 반드시 필요하다.^{1,2} 광학용 접착제는 필름을 고정시키기 위한 접착 물성인³ tack, peel strength 그리고 holding power 등이 매우 중요하며 기본적으로는 우수한 광학적 특성이⁴ 요구되며 이와 함께 디스플레이 기능에 따라 전극 부식을 최소화할 수 있는 비산성⁵ 그리고 빛 손실을 최소화하기 위한 고 굴절성⁶ 등을 고려해야 한다.

광학용 접착소재는 사용 용도에 따라 투명한 필름 형태로

제공되는 optically clear adhesive(OCA)와^{7,8} 투명한 액체 상태로 공정에 직접 사용되는 optically clear resin(OCR)이^{9,10} 존재한다. OCA와 OCR은 각기 장단점을 가지므로 적용 용도에 따라 선정되어야 하나 기재 필름 혹은 디스플레이에 사용되는 필름 위에 접착제를 도포해야 하는 코팅공정은^{11,12} 두 경우 모두 필수적이다. 따라서 접착제의 코팅 공정성은 광학용 접착소재의 매우 중요한 요소이다.

광학용 접착소재로는 우수한 광학특성에 의하여 아크릴계 고분자가¹³⁻¹⁵ 가장 많이 사용되고 있으며 기계적 물성인 tack과 peel strength, adhesion, cohesion의 조절을 위하여 유리전이온도가 낮고 soft한 tackifying 단량체인 2-ethylhexyl acrylate(2-EHA), isooctyl acrylate(IOA) 그리고 *n*-butyl acrylate(BA)를 사용하며 유리전이온도 증가를 위해서는 ethyl acrylate(EA), methyl acrylate(MA) 그리고 vinyl acrylate(VA)와 같은 hard 단량체를 혼합하여 사용한다. 이와 함께 기재

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: hjkang@dankook.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

와의 접착성¹⁶ 및 재 작업성의¹⁷ 향상을 위하여 기능성 OH기가 존재하는 2-hydroxyethyl acrylate(2-HEA), acrylic acid (AA) 등이 함께 사용되기도 한다.

광학용 접착 소재의 코팅 가공성은 아크릴레이트 광중합에 의한 고체 전환율에 따른 점도 변화에 따라 결정된다. 아크릴레이트 광중합은^{18,19} 사용 개시제가 광에 의하여 자유라디칼을 형성하고 사슬이동을 통하여 적정 점도를 가지는 점착제 수지로 형성되면 이를 강제적으로 정지시켜 점착제를 제조한다. 제조된 점착제에 추가적인 개시제를 첨가하고 이를 기재 필름 혹은 디스플레이 필름에 코팅 후 다시 광 가교시켜 고체화시킨다. 따라서 점착제의 코팅 가공성은 광중합에 따른 수지의 전환율 및 점도의 변화가 매우 중요할 것으로 판단된다.

본 연구에서는 점착제 기본소재로 가장 널리 사용되는 2-ethylhexyl acrylate에 기능성 단량체인 2-hydroxyethyl acrylate를 첨가하고 이들의 광중합 거동을 살펴보고 얻어진 점착 수지의 분자량과 분자량 분포가 점착제의 흐름특성에 미치는 영향을 확인하여 이들의 코팅특성을 살펴보았다.

실 험

재료. 본 연구에서는 2-EHA(Samchun Chemical), 2-HEA(Junsei Chemical)를 구매하여 별도의 정제과정 없이 사용하였으며 광중합을 위한 개시제로 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone(Irgacure®184, Ciba)을 사용하였다. 이들의 화학적 구조를 Figure 1에 나타내었다.

2-EHA/2-HEA 점착 수지 합성. 2-EHA와 2-HEA를 중량비 100/0, 75/25, 50/50, 25/75, 0/100로 혼합 후 광 개시제 0.05 phr를 첨가한 후 반응기에 넣고 상온에서 800 rpm의 일정한 속도로 교반시켰다. 광중합 전 10분 동안 15 L/min의 N₂ 가스를 흘려 밀폐 후 UV-A type의 315~400 nm 파장영역 black light를 40 W/m²로 조사하였다. 이때 조사시간은 20~40 초로 하였으며 제조 후 추가적인 광반응을 최소화하기 위하

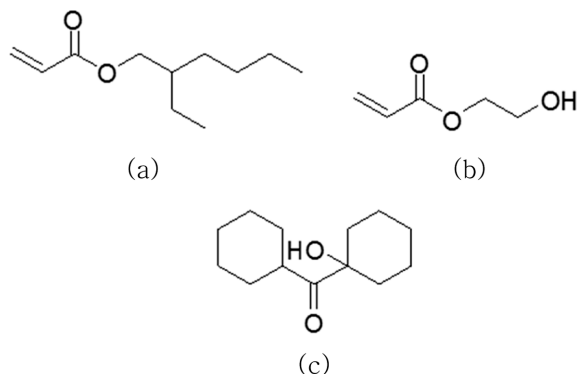


Figure 1. Chemical structures of used materials: (a) 2-EHA; (b) 2-HEA; (c) photo-initiator.

여 제조된 시럽은 25 °C 암실에서 보관하였다.

2-EHA/2-HEA 점착제 시럽 분석. 개시제가 첨가된 2-EHA/2-HEA 혼합 단량체와 합성된 수지의 전환율을 확인하기 위하여 Hoya UV 조사기가 장착된 Mettler-Toledo사 시차주사 열분석기(DSC822e)를 사용하였다. 25 °C에서 20 mL/min 질소 기류 하에서 400~2000 mW/cm² mercury lamp UV light로 조사하여 광중합에 따른 발열량을 측정하였다. 전환율은 각 단량체 조성비에서 광중합 전의 단량체를 DSC 상에서 UV로 조사시켜 측정된 발열량을 총엔탈피로 확인하고 반응기에서 UV 조사로 광중합된 수지를 DSC에서 다시 UV 조사시켜 측정엔탈피를 구하여 식 (1)에 의하여 전환율을 계산하였다.

$$\text{전환율(\%)} = \frac{(\text{총 엔탈피} - \text{측정 엔탈피})}{(\text{총 엔탈피})} \times 100 \quad (1)$$

이와 함께 제조된 수지의 광중합을 확인하기 위하여 Thermo Scientific사 FTIR spectroscopy(Nicolet iS10)를 사용하여 ATR 방식에 의하여 1635 cm⁻¹에서 탄소 이중결합 흡수 피크의 변화를 확인하였다.

합성된 시럽의 중량평균 분자량과 분자량 분포는 Agilent 1260 GPC를 사용하여 측정하였으며 THF에 제조된 시럽을 2000 ppm 농도로 녹여 25 °C, 유속 1 mL/min에서 측정하였다. 수지의 점도는 cup and bob이 장착된 TA사의 AR 2000ex rotational rheometer를 이용하여 25 °C, 1~100 1/s 전단속도에 따른 점도를 측정하고 이들의 zero shear viscosity를 반응시간 및 조성비에 따라 나타내었다. 제조된 수지의 코팅 특성을 확인하기 위하여 Kipae사 comate 3100 bar coater를 이용해 25 °C에서 doctor blade 갭을 코팅 두께가 1000 μm가 되도록 설정하고 코팅하여 코팅 막 및 두께 형성 정도를 관찰하였다.

결과 및 토론

개시제가 첨가된 2-EHA/2-HEA 혼합 단량체의 전환율을 photo DSC의 광량에 따른 엔탈피 변화를 측정하여 Figure 2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 UV 조사에 따라 광중합에 의한 발열 엔탈피가 측정되며 광량 증가에 따라 광중합이 더 빨리 진행됨을 알 수 있다. 2-HEA가 2-EHA에 비하여 상대적으로 급격하게 짧은 시간에 광중합이 완료됨을 알 수 있다. 이는 2-HEA의 OH 기능기의 전자 donation 성질에²⁰ 의하여 C=C의 전자가 활성화되어 자유라디칼 전이에 의한 광중합이 더 촉진됨에 기인된다. 따라서 2-EHA에 2-HEA를 첨가하면 OH 기능기에 의한 점착력 및 표면 소수성 증가와 함께 2-EHA를 기본으로 하는 점착 수지 제조 시 광중합 시간을 조절할 수 있음을 알 수 있다.

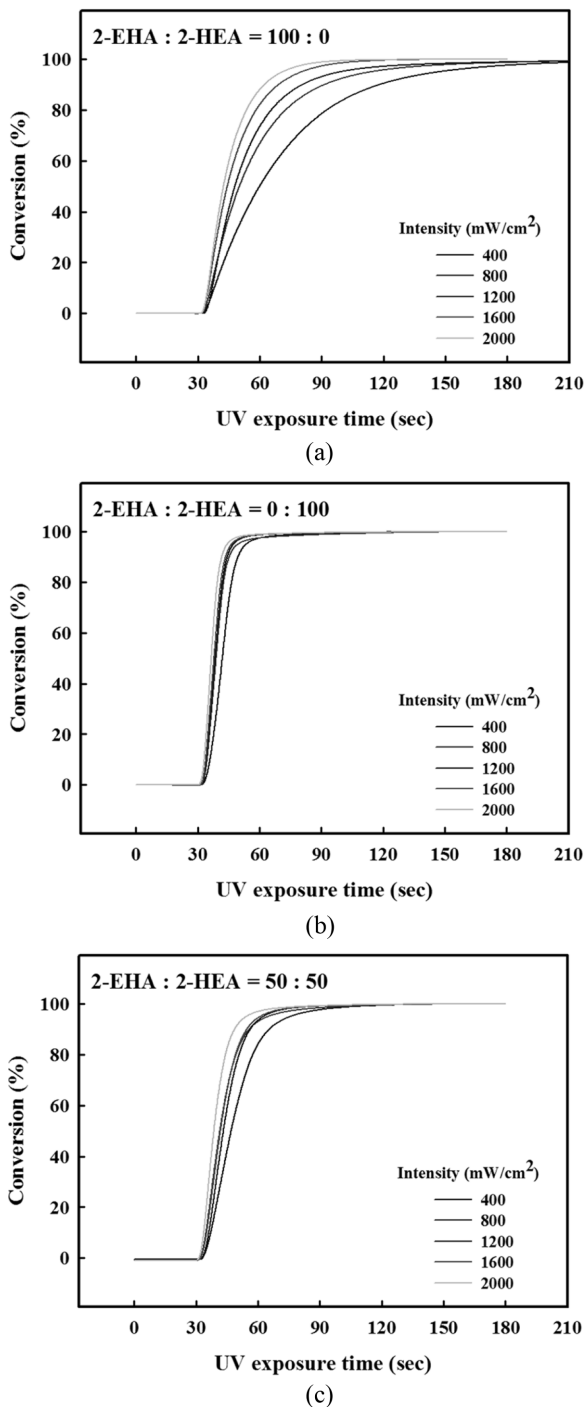


Figure 2. Conversion of 2-EHA/2-HEA monomer mixtures by photopolymerization as a function of UV intensity: (a) 100/0; (b) 0/100; (c) 50/50.

반응기에서 광중합으로 제조된 2-EHA/2-HEA(50/50) 시료의 전환율을 Figure 3에 나타내었다. Figure 2에서 확인된 바와 같이 제조된 시료에서도 2-HEA의 전환율이 2-EHA에 비하여 매우 빠르며 두 단량체를 혼합하면 2-HEA의 함량에 의

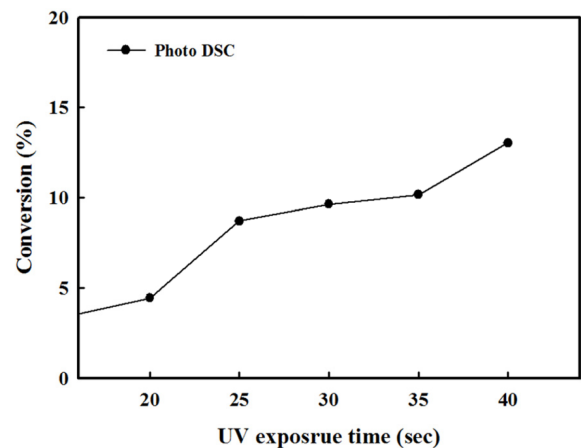


Figure 3. Conversion of photopolymerized 2-EHA/2-HEA resin (50/50) as a function of UV exposure time.

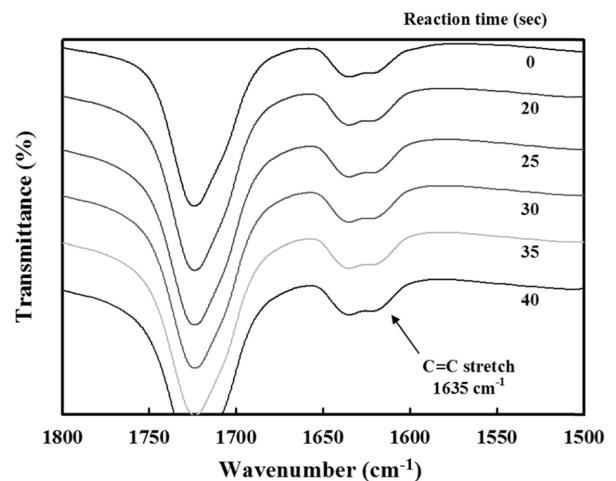


Figure 4. FTIR spectra of photopolymerized 2-EHA/2-HEA resin (50/50).

하여 전환율이 조절됨을 알 수 있었다. UV조사 40초에 의하여 최대 전환율이 13%임을 알 수 있었다. 그 이상의 전환율에서는 수지의 흐름특성이 현저히 감소되어 점착제로써의 코팅이 불가능함을 확인하였다.

Figure 4에 광 중합된 2-EHA/2-HEA 수지의 FTIR 스펙트럼을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 반응시간이 증가됨에 따라 아크릴레이트의 C=C 이중 결합 피크가 감소됨을 확인하여 광 조사에 의하여 단량체 합성이 진행됨을 알 수 있으며 이는 photo DSC의 광중합에 의한 엔탈피 증가와 같은 결과임을 의미한다.

Figure 5에 합성된 2-EHA/2-HEA 시료의 분자량 및 분자량 분포를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 UV 조사 시간이 증가될수록 즉, 전환율이 증가됨에 따라 분자량이 증가함을 보이나 상대적으로 낮은 전환율에 의하여 광 조사 시간

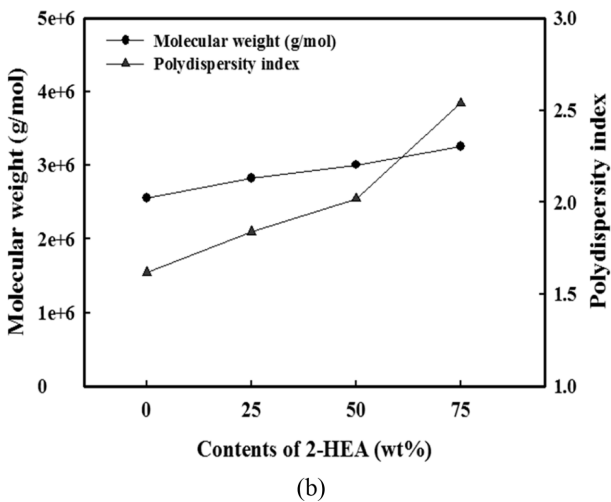
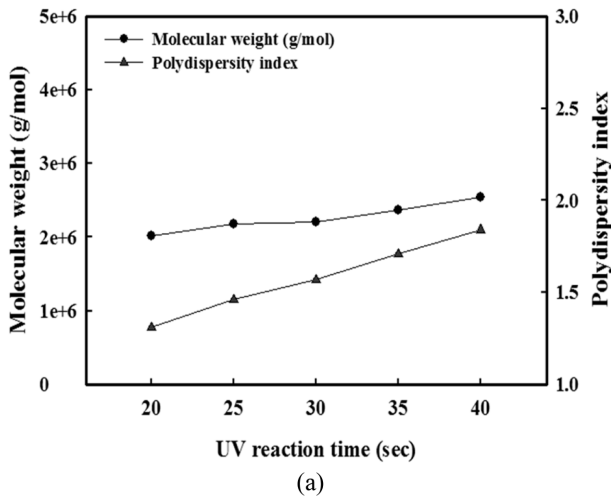


Figure 5. Molecular weight and molecular weight distribution of photopolymerized 2-EHA/2-HEA resin: (a) the effect of reaction time (50/50); (b) the effect of 2-EHA/2-HEA composition.

에 따른 제조된 시료의 분자량 증가는 그다지 크지 않음을 알 수 있다. 반면, 분자량 분포는 전환율이 증가됨에 따라 현저히 증가됨을 알 수 있다. 이는 광 조사에 의하여 라디칼의 사슬이동이 시작된 주 사슬에서 지속적으로 라디칼 첨가가 일어남을 알 수 있으며 따라서 잔존하는 단량체와 합성된 수지의 분자량 차이에 의하여 분자량 분포가 증가되는 것을 알 수 있다. 이러한 분자량 분포 증가는 수지 흐름특성을 변화시켜 수지 코팅특성에 영향을 줄 것으로 판단된다. Figure 5(b)에 단량체 조성비가 분자량과 분자량 분포에 미치는 영향을 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 2-HEA 함량이 증가됨에 따라 분자량 및 분자량 분포가 모두 증가됨을 알 수 있다. 앞에서 언급된 바와 같이 2-HEA에 포함되어 있는 OH 기능기가 C=C의 전자를 활성화시켜 2-EHA에 비하여 상대적으로 광중합이 빨리 진행되며 그 결과 2-EHA/2-HEA 혼합물의 분자량 증가 및 분자량 분포의 증가를 초래하게 된다.

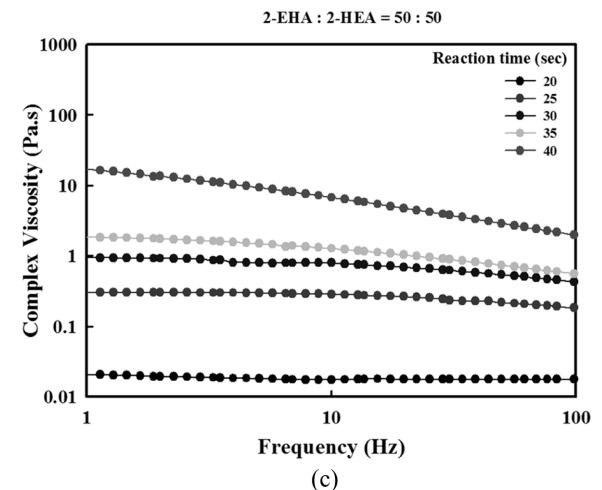
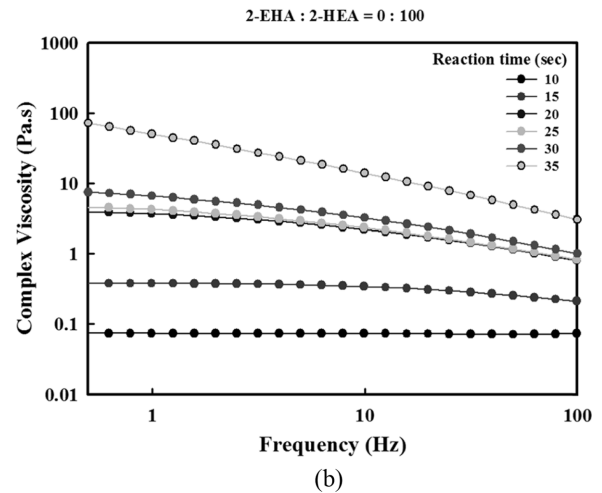
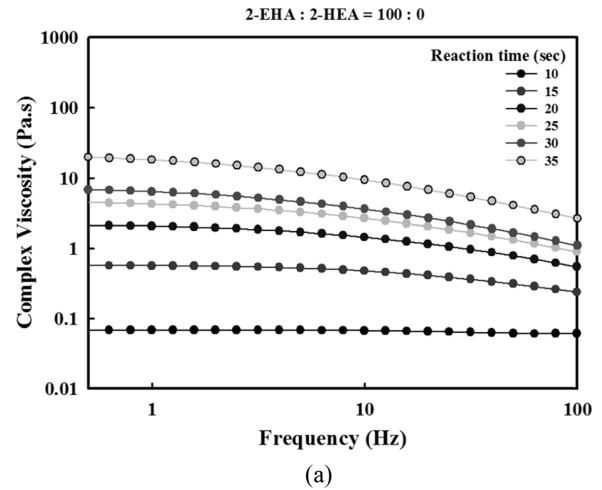


Figure 6. Complex viscosity of photopolymerized 2-EHA/2-HEA resin as a function of UV intensity: (a) 100/0; (b) 0/100; (c) 50/50.

Figure 6은 광 중합된 2-EHA/2-HEA 시료의 전단속도에 따른 복합점도 변화를 나타내었다. 2-HEA만으로 만들어진 시료는 2-EHA만으로 만들어진 시료에 비하여 점도가 높음을

알 수 있다. 이러한 결과는 2-HEA로 만들어진 시럽이 2-EHA로 만들어진 시럽에 비하여 상대적으로 분자량이 높음에 기인된다. 2-EHA/2-HEA 혼합 단량체로 만들어진 시럽은 단일 단량체로 만들어진 시럽보다 점도가 감소됨을 확인할 수 있었다. 2-EHA/2-HEA 혼합 단량체를 사용하는 경우 공중합체가 형성되며 각 단량체의 응집 혹은 분리에 의하여 단일 중합체(homopolymer) 보다 점도를 낮추는 결과를 초래한다. 광 조사 시간이 짧아 전환율이 낮은 경우, 낮은 점도와 함께 전단속도에 따른 점도의 변화가 없는 Newtonian 점성체 특성을 보이는 반면 Figure 5에서 확인된 바와 같이 전환율이 증가됨에 따라 분자량의 증가와 분자량 분포 증가에 따른 non-Newtonian 특성을 보인다. 이러한 현상은 중합된 시럽은 분자량의 증가에 의하여 주사슬 엉킴(entanglement) 현상을 나타내며 전단 응력이 가해지는 경우 전단속도의 증가에 따라 점도가 떨어지는 shear thinning 현상을 보이기 때문이다.

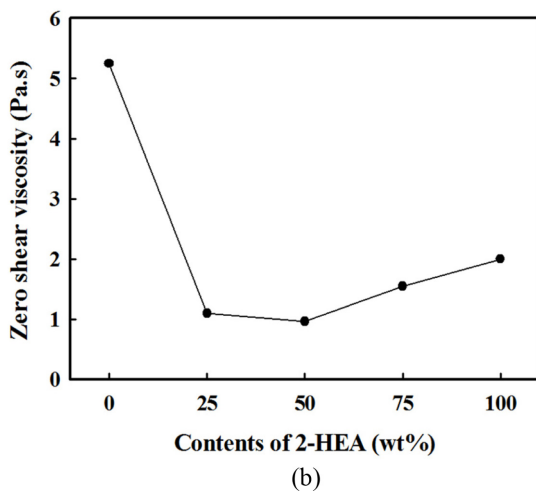
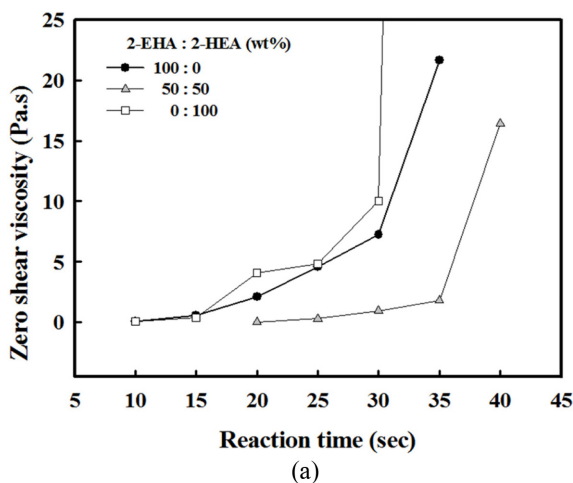


Figure 7. Zero shear viscosity of photopolymerized 2-EHA/2-HEA resin: (a) effect of reaction time; (b) effect of 2-EHA/2-HEA composition.

Figure 7(a)에 광 조사 시간(반응시간)에 따른 zero shear viscosity를 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 UV 반응 시간이 증가됨에 따라 분자량 증가에 의하여 점도가 증가되며 실제 광 조사 시간 10~30초 범위에서 점도가 0.1~10 Pa.s임을 알 수 있었다. 반응시간 30~35초에서 급격한 점도 변화를 보이는 것을 알 수 있으며 이는 광중합에 의한 젤화(gelation) 형성으로 해석할 수 있다. 특이할 사항은 2-HEA 혹은 2-EHA 단독으로 만들어진 수지의 경우 조사시간에 따른 즉, 전환율에 따른 점도의 변화가 현저한 반면 복합 단량체를 사용하는 경우 상대적으로 전환율에 따른 점도 변화가 적음을 알 수 있다. 이러한 점도 범위는 일반적으로 OCR과 OCA 도포에 적절한 범위임을 확인할 수 있었다. Figure 7(b)에 2-EHA/2-HEA의 조성비가 수지 점도에 미치는 영향을 나타냈다. 그림과 같이 2-HEA 혹은 2-EHA로 단일중합체 수지에 비하여 이들 공중합체로 만들어진 레진의 점도가 훨씬 낮

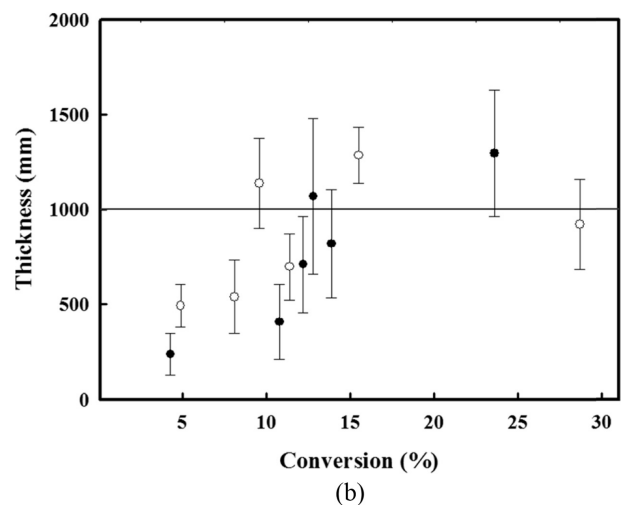
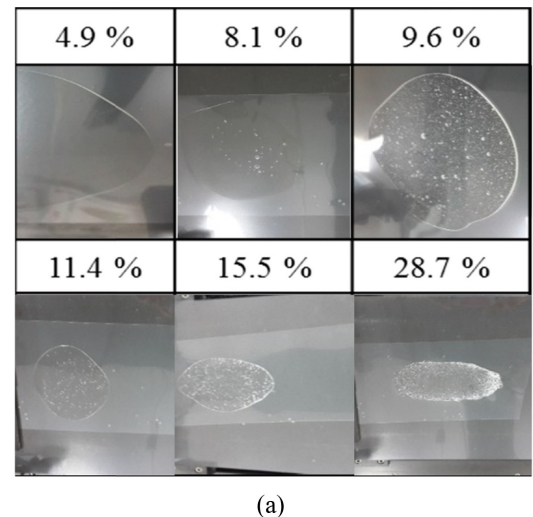


Figure 8. Coating characteristic of 2-EHA/2-HEA(50/50): (a) coating ability; (b) thickness uniformity.

았다. 특히 50/50 조성비에서 점도가 가장 낮음을 알 수 있었고, 이로 인하여 코팅 특성이 우수할 것을 예측할 수 있다. 앞에서 언급된 바와 같이 공중합체는 서로 다른 단량체로 이루어져 이들의 에너지의 반발 및 응집에 의하여 점도가 결정되며 50/50 조성비에서 점도를 가장 낮추는 형태학적 구조가 형성되는 것으로 생각된다.

광 중합된 수지(50/50)의 전환율에 따른 코팅특성을 Figure 8에 나타내었다. 이때 bar coater는 1000 μm 두께로 코팅되도록 고정시켜 코팅을 진행하였다. 전환율이 낮아 점도가 낮은 시럽은 코팅 액의 퍼짐으로 코팅 표면에 잘 젖어 들어가는 반면, 이러한 퍼짐 현상에 의하여 두께의 조절이 어려움이 있음을 확인할 수 있다. 전환율이 높아질수록 코팅 액이 코팅 표면에 응집하여 퍼짐 현상이 감소하므로 원하는 코팅 면적과 두께로 쉽게 맞출 수 있었다. 하지만, 지나친 전환율의 증가는 시럽 젤화에 의한 점도 증가를 유발시키며 이와 함께 많은 기포가 발생되어 코팅에 적합하지 않은 것으로 확인하였다. 이 결과로부터 광중합 시럽의 코팅에 가장 적절한 전환율은 8-11%임을 알 수 있었다.

결 론

본 연구에서는 광 접착 수지로 사용되는 2-EHA에 OH 기능성기를 포함하고 있는 2-HEA 첨가가 광 중합 수지의 전환율 및 점도에 미치는 영향을 확인하고 이에 따른 수지의 코팅특성을 살펴본다 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 2-HEA에 존재하는 OH기 영향에 의하여 2-HEA 첨가는 광중합 속도를 증가시킴을 알 수 있었으며 전환율 또한 조절될 수 있음을 확인하였다.

2. 전환율 증가함에 따라 합성 시럽의 분자량이 증가됨을 확인하였으며 특히, 전환율 증가는 분자량 분포의 증가를 초래함을 알 수 있었다. 이와 함께 2-HEA의 함량 증가에 따라 분자량분포가 증가됨을 알 수 있었다.

3. 전환율 증가는 점도의 증가를 초래하며 시럽의 유변 특성을 non-Newtonian으로 변화시킴을 알 수 있었다. 2-EHA/2-HEA 혼합 단량체로 얻어진 시럽은 공중합체의 형성에 따라 상대적으로 낮은 점도를 가져 코팅특성이 우수해짐을 알 수 있었다.

4. 시럽의 낮은 점도는 코팅 표면에 젖음성을 증가시켜 코팅이 용이한 반면 낮은 점도에 의하여 코팅두께의 조절이 어려움 확인하였다. 본 연구결과 8~11% 전환율을 갖는 수지

가 균일한 코팅두께를 가지며 우수한 코팅 특성을 가짐을 확인하였다.

감사의 글: 본 연구는 2016년도 경기도지역협력연구사업 (GRRC단국 2014-B03, 광전소자 기능성 코팅액 제조 및 코팅 공정 개발)에 의하여 수행된 연구로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. D. Lu, *Optically Clear Adhesive for Display Application*, Henkel Corp., 2012.
2. C. H. Park and H. J. Kim, *Polym. Sci. Tech.*, **26**, 313 (2015).
3. I. Benedek, *Pressure-Sensitive Adhesives and Application*, 2nd Edition, Marcel Dekker, Inc., New York, 2004.
4. C. H. Park, S. J. Lee, T. H. Lee, and H. J. Kim, *Int. J. Ades.*, **63**, 137 (2015).
5. M. G. Gwak, *Semiconductor Insight*, **39**, 2 (2010).
6. M. Miyamoto, A. Ohta, Y. Kawata, and M. Makabayashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 3978 (2007).
7. E. P. Chang and D. Holguin, *J. Adhes.*, **81**, 495 (2005).
8. D. Yi, *Touch Panel Report-OCA/OCR for Touch Panel-2013*, IHS, 2013.
9. O. Kirihaara, *Optically Clear Adhesives and Bonding Technology*, S&T publishing, Tokyo, 2012.
10. Y. Yuan and D. Lu, WO2014029062A1 (2014).
11. I. Benedek and M. M. Feldstein, *Technology of Pressure-sensitive Adhesive and Products*, CRC Press Taylor & Francis Group, New York, 2009.
12. E. S. Park, J. W. Park, and H. J. Kim, *Int. J. Adhes.*, **23**, 1 (2014).
13. S. W. Lee, J. W. Park, Y. E. Kwon, S. Kim, H. J. Kim, E. A. Kim, H. S. Woo, and J. Swiderska, *Int. J. Adhes.*, **38**, 5 (2012).
14. F. Keizai, *Special Adhesives and Passivation Materials Market Outlook and Application 2012*, Fuji Keizai, Tokyo, 2011.
15. C. W. Paul, F. M. Lucas, D. Silva, A. Öchsner, and R. D. Adams, Editors, *Handbook of Adhesion Technology*, Springer, Berlin, Heidelberg, p 342 (2011).
16. S. D. Tobing and A. Klein, *J. Appl. Polym. Sci.*, **79**, 2230 (2001).
17. T. Banba and T. Suzuki, *Nitto Denko Technical Report*, **47**, 22 (2009).
18. A. Falsafi and M. Tirrell, *Langmuir*, **16**, 1816 (2000).
19. A. Lindner, B. Lestriez, S. Mariot, C. Creton, T. Maevs, and B. Luhmann, *J. Adhes.*, **82**, 267 (2006).
20. R. T. Morrison and R. N. Boyd, *Organic Chemistry*, Allyn and Bacon Inc., Boston, p 519 (1987).