

Thiol-ene 반응을 이용한 UV경화형 SIS/SBS계 접착제의 접착물성

임동혁 · 도현성 · 김현중[†] · 윤관희¹ · 방정석¹

서울대학교 환경재료과학 전공 바이오복합재료 및 접착과학 연구실, ¹(주)빅솔
(2005년 8월 2일 접수, 2005년 9월 15일 채택)

Pressure Sensitive Adhesive Performances of SIS/SBS based UV-curable Pressure Sensitive Adhesives using Thiol-ene Reaction

Dong-Hyuk Lim, Hyun-Sung Do, Hyun-Joong Kim[†], Goan-Hee Yoon¹, and Jung-Suk Bang¹

Lab. of Adhesion & Bio-Composites, Major in Environmental Materials Science, Seoul National University, Seoul 151-921, S. Korea
¹220-10, Anyang-7 dong, Manan-gu, Anyang-shi, Kyonggi-do, S. Korea
(Received August 2, 2005; Accepted September 15, 2005)

요 약: 합성 고무계 접착제는 일반적으로 SIS나 SBS 블록 공중합체와 접착부여수지, 가소제, 기타 첨가제를 함유한다. SIS/SBS 계 접착제는 우수한 접착력에도 불구하고 내용제성이나 내열성이 낮아서 그 사용에 한계가 있다. 이에 이러한 단점을 보완하고자 SIS/SBS 접착제에 가교제, 광개시제를 주성분으로 하는 자외선 경화 시스템을 도입하였다. 제조된 접착제는 thiol-ene 광중합 반응에 의해 가교하였으며 접착제의 프로브 택(probe tack), 박리강도(peel strength), 전단접착파괴온도(shear adhesion failure temperature, SAFT)를 측정하여 UV 경화형 접착특성을 고찰하였다. 또한 UV 경화형 접착제의 택 성질을 프로브 택을 이용하여 프로브 재료별, 접착제의 두께별의 영향을 살펴보고 접착각 측정을 통해 접착제 표면 변화를 살펴보았다.

Abstract: Synthetic rubber based pressure-sensitive adhesives (PSAs) usually containing SIS or SBS block copolymer, tackifier, plasticizer, and other additives are now widely used on various applications. As these PSAs are physically crosslinked and can be applied without the use of solvent, they are thermally processable and environmentally friendly. However these PSAs cannot be used in high temperature applications and in applications where solvent and chemical resistance properties are required. We developed the PSA adding UV curable system, such as thiol-ene system, to increase adhesion properties at elevated temperature. The adhesion properties such as probe tack, peel strength, shear adhesion failure temperature (SAFT) were evaluated. The probe tack test was conducted with varying probe materials and coating thickness of PSAs. Using the contact angle, the surface property of the cured PSAs was also observed.

Keywords: tack, peel, SAFT, UV curable, pressure-sensitive adhesive, adhesion, thiol-ene

1. 서 론

현재 여러 용도에 사용되고 있는 접착제는 기본적으로 접착제와는 전혀 다른 점탄성적인 물질로 초기접착력, 접착력, 응집력의 기본적인 성질을 갖고 있다. 초기 접착력은 접착제를 이루고 있는 고분자의 유리전이 온도와 관련 있고, 박리강도는 고분자의 유리전이온도와 응집력과 관련 있다. 이러한 관점에서 접착제의 물성은

초기접착력과 응집력이 주요한 요소로 작용한다. 따라서 접착제를 설계할 때는 접착 3물성에 초점을 맞춰야 한다. 특히, 응집력은 접착제가 피착체에 적용되었을 때 접착제의 분자 간에 나타나는 힘으로 분자 간 응집력이 높으면 접착제의 계면 파괴가 일어나고, 낮으면 응집파괴가 일어나서 피착체에 잔류물을 남기게 되므로 피착체에서 박리 시 계면파괴가 일어나도록 접착제를 설계하는 것이 이상적이다.

접착제에 사용되는 원료는 천연고무, 합성고무, 아크릴, 실리콘 등으로 이들은 모두 열가소성 수지이면서

[†] Corresponding author: e-mail: hjokim@snu.ac.kr

대부분 탄성의 성질을 갖기 때문에 점착제로 사용하기 위해서는 점성을 부여하기 위해 낮은 분자량의 물질을 같이 블렌딩하여 사용한다. 따라서 최종적으로 점탄성의 성질을 지니게 되지만 이들은 여전히 열가소성 수지로 수소결합과 같은 분자 상호간의 물리적인 가교나 혹은 고분자 사슬간의 얽힘에 의해서 응집력을 나타내므로, 점착제로 사용되었을 때 초기 점착력은 우수하지만 점착력이나 응집력은 낮아져서 각각 낮은 값을 나타낸다. 따라서 이러한 물성의 균형을 맞추기 위해 응집력을 높일 필요가 있다. 하지만 초기점착력과 응집력은 상호간에 반비례의 성질을 나타내므로 용도에 맞게 설계를 해야 한다.

분자 간 응집력을 높이기 위한 방법으로 화학적인 가교를 도입하는 방법이 일반적으로 사용되고 있다. 특히 아크릴계 점착제에서는 각종 작용기의 도입과 이에 맞는 가교제를 선택하게 되는데, 이 때의 단점으로는 대부분 점착제와 가교제를 따로따로 사용하는 2액형 시스템으로 도포 전에 충분히 교반을 해야 하고 가사 시간 전에 사용해야 하는 단점이 있다. 하지만 이러한 시스템은 대부분 용액 형이나 에멀전 형으로 최종 제품 생산 시에 용제나 물을 휘발하는 데에 따른 대기오염 유발, 에너지의 과다사용, 건조조건에 따른 점착 물성의 변화 등으로 점차 100% 고형분을 갖는 합성고무(SBC)에 점착 부여 수지를 사용하는 형태로 전환되고 있고 이미 많은 분야에 적용되고 있다.

하지만 합성고무 자체도 열가소성 물질이므로 고온에서는 응집력을 발현하지 못하는 경우가 있다. 따라서 합성고무 분자 간에 가교를 유도해야 하는데 최근 합성고무 점착제에 UV를 이용한 가교를 도입하는 연구가 선진국에서 활발히 연구되고 있고, 또한 아크릴계 점착제에 UV 가교를 도입하는 연구도 진행 중이다. UV를 이용하면 100% 고형분을 갖는 시스템에 적용이 가능함에 따라 유기용매 사용에 의한 대기오염이 방지되고, 점착제를 1액형으로 사용이 가능하며, 무엇보다 같은 점착제로도 UV 조사량에 따라 자유자재로 물성 변형이 가능하게 된다.

현재 이러한 연구는 대부분 선진국인 독일이나 스위스, 미국, 일본 계열회사에서 많이 진행 중이고 이미 제품으로 판매가 되고 있어서 향후 5년 안에 환경친화적인 제품으로 점착제 시장에서 많은 비중을 차지할 전망이다. 하지만 국내에서는 대부분의 점착제 제조회사가 영세하고 기존 설비 시설 대체에 대한 비용적인 부담으로 UV 경화형 점착제의 개발이 전혀 이루어지고 있지 않음에 따라 향후 UV 경화형 점착제의 기술이 도입되는 시기에는 국외 기술에 대부분 의존해야 하는 우려가 제시되고 있다. 따라서 향후 시장 변화에 발맞춰서 이러한 기술을 보유하거나 혹은 개발해야 하는

Table 1. UV 경화형 SIS/SBS계 점착제의 배합표

	SIS	SBS	Tackifier	Oil	TRIS	PI
B1	0	20	60	20	0/4.5	9
B2	5	15	60	20	0/4.5	9
B3	10	10	60	20	0/4.5	9

시점에 이르렀다.

본 연구에서는 SIS/SBS계 점착제를 제조함에 있어서 고온에서의 안정성을 부여하고자 광가교에 의한 가교 시스템을 도입하였다. 광가교를 위해서 thiol (RSH)을 사용하였는데, thiol은 UV에 의해서 생성된 광개시제부터의 라디칼에 의해서 활성화된 thiol이 라디칼을 생성하여 인접한 이중결합과 연속적으로 반응을 일으켜서 가교를 이루게 된다. Thiol-ene 반응은 thiol (RSH)이 고무사슬내에 있는 이중결합과 반응하여 가교반응을 일으키는 연구는 여러 문헌을 통해서 알려져 있다 [2]. 3관능기 thiol과 SBS, SIS를 이용하여 여러 가지 광개시제의 종류 및 함량, 3관능기 thiol의 영향 등을 연구한 예가 있으며, 스티렌블록 공중합체(Styrene block copolymer)를 thiol-ene기를 이용하여 가교시켜 SBS의 vinyl 함량의 영향, thiol의 함량의 영향 등에 대한 연구도 진행되었다[3,4].

이 때 사용되는 thiol은 일관능성부터 다관능성까지 여러 종류가 있는데, 본 연구에서는 삼관능성 thiol을 사용하여 SIS와 SBS에 함유된 이중결합과 UV에 의한 가교반응을 유도하여 SIS/SBS계 점착제에 적용하였다. 제조된 점착제는 프로브 택(probe tack), 박리강도(peel strength), SAFT를 측정하여 thiol에 의한 효과와 UV조사량에 의한 영향을 살펴보고 이 때 사용된 프로브(probe)의 종류와 점착제의 두께의 영향에 대해서 살펴보았다.

2. 실험

2.1. 시편 제조

UV 경화형 점착제는 SIS/SBS와 점착부여수지, 광개시제, 가소제, 광가교제를 톨루엔에 용해시킨 solution blending 방법을 이용하여 제조하였다. UV 경화형 점착제는 SIS/SBS, 점착부여수지, 오일을 톨루엔을 이용하여 고형분 50%로 50°C에서 3시간 blending을 한 후 광가교를 위한 광개시제와 광가교제를 첨가하여 암실 상태에서 3시간 추가로 blending 하였다. 각 블랜드의 혼합비율은 Table 1에 나타내었다. 사용된 SIS (styrene-isoprene-styrene block copolymer)는 Vector 4111 (diblock content<1%, styrene contents: 18%, ExxonMobil Chemicals Co.)이고 SBS (styrene-butadiene-styrene block copolymer)는 Kraton D KX-405-CP (SBS copolymer: Kraton)

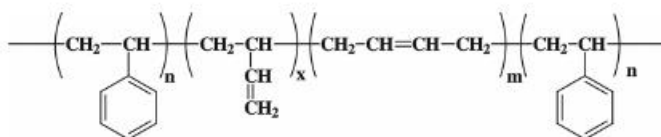


Figure 1. SBS의 화학적 구조.

이고 이 때 SBS는 Figure 1에서처럼 일반적인 SBS와는 달리 분자 사슬내부에 이중결합이 달려서 광가교 반응의 효율을 높이고자 하였다. 접착부여수지는 수침된 C-9계 Hikorez A 1100s (Kolon Co., Korea)를 사용했으며, 가소제는 Plastol 542 (Exxon Mobil Co.)를 사용하였다. 광개시제는 2,2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone (MIRAMER BK-6, Miwon Commercial Co., Ltd.)를 광가교제는 trimethylolpropane mercaptopropionate (TRIS, Aldrich)를 사용하였다.

제조된 접착제는 PET (thickness: 25 μm , SKC Co. Ltd.)에 No. 26 K bar (wet thickness: 52 μm)를 이용하여 코팅한 후, 70°C에서 3분 동안 건조를 시켜 접착시편을 제조하였다. 또한 두께에 대한 영향을 알아보기 위해서 No. 18 K bar (wet thickness: 36 μm)와 No. 9 K bar (wet thickness: 18 μm)를 이용하여 코팅을 하였다. 제조된 접착 시편은 중압 수는 램프(100 W/cm², main wave length: 365 nm) 컨베이어 벨트식 UV 조사장치를 이용하여 경화하였으며, UV조사량은 IL 390C Light Bug UV radiometer (International Light Inc.)를 이용하여 측정하였다.

2.2. 물성 측정

접착시편은 texture analyzer (Micro Stable Systems, TA-WT2i)을 이용해서 프로브 택, 박리강도를 측정하였다. 프로브 택은 100 g의 힘으로 1초간 접촉 후 1~10 mm/s 속도로 박리하여 최대값을 구했으며 박리강도는 2.5 cm 너비의 접착 시편을 stainless steel에 부착하여 300 mm/min 속도로 박리하여 평균값을 구하였다. SAFT를 측정하기 위해 1 kg 추를 접착시편에 부착하여 상온에서 150°C까지 0.4°C/min로 승온하면서 전단응력 상태에서 열에 대한 저항성을 측정하였다.

2.3. 접촉각 측정

UV 조사량에 따른 접착제 표면적 성질의 변화를 알아보기 위해서 Phoenix 300 (SEO)을 사용하여 증류수로 20°C, 상대습도 50%로 항온항습 조건에서 접촉각을 측정하였다. 접촉각은 증류수 약 10 μL 를 접착제 표면에 떨어뜨린 후 안정화 이후의 접촉각을 측정하였다.

2.4. 겔함량 측정

UV 조사량에 따른 TRIS의 가교 효과 알아보기 위해서 SBS단독, SBS와 광개시제, SBS와 광개시제, TRIS

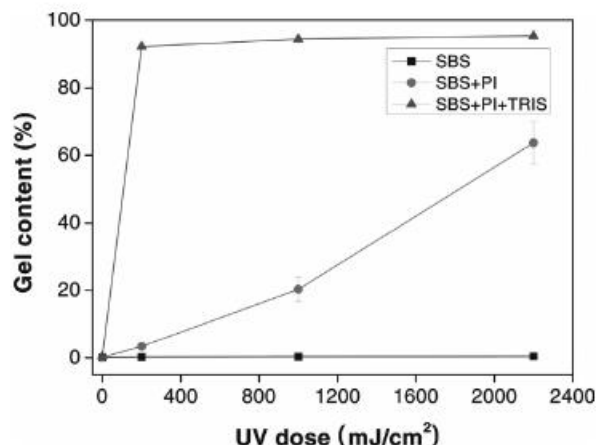


Figure 2. UV 조사량에 따른 겔 함량.

를 넣은 blend를 No. 26 K bar (wet thickness: 52 μm)를 이용하여 코팅한 후, 70°C에서 3분 동안 건조를 시켜 필름을 제조하였다. 제조된 필름은 각각 톨루엔에 넣고 40°C에서 3일 동안 유지하여 톨루엔에 담그기 전과 후의 무게를 비교하여 겔함량을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Thiol-ene 반응을 이용한 UV 경화반응

SIS와 SBS는 비상용성을 지닌 말단부의 스티렌 부분과 중간상의 이소프렌, 부타디엔 도메인을 가지고 있는 블록 공중합체이다. 이들 공중합체는 상온상태에서 상용성의 차이에 의한 스티렌 블록의 물리적 가교를 이루고 있어 핫멜트 접착제의 제조에 사용되고 있다 [5]. 본 연구에서 사용된 SBS는 Figure 1과 같이 중간상에 비닐기를 pendant 형태로 가지고 있어서 UV에 의해서 광개시제에 의해 상호 가교효과를 얻을 수 있다. 하지만 광개시제를 단독으로 사용할 경우 intramolecular 반응에 의해서 사슬 상호간의 pendant 이중결합간 가교가 일어나는 반응보다 각각 사슬내부의 이중결합이 반응하여 가교효과가 떨어지게 된다[4]. 따라서 광개시제와 함께 광가교제를 사용하여 intermolecular 반응에 의해 더 높은 가교율과 더 빠른 가교 속도를 유도하기 위해 광가교제로 TRIS를 첨가하여 접착제를 제조하였다.

Figure 2는 이러한 효과를 알아보기 위해서 겔함량 측정 결과를 나타낸 것이다. a)는 SBS 단독, b)는 SBS와 광개시제, c)는 SBS, 광개시제와 TRIS를 넣고 각각 UV 조사량에 따라 겔함량을 나타낸 것으로 SBS 단독 일 경우에는 UV 조사량이 증가하여도 겔함량이 증가하지 않은 것으로 미루어 UV에 의해서 가교가 일어나지 않았음을 나타낸다. SBS와 광개시제를 같이 넣은

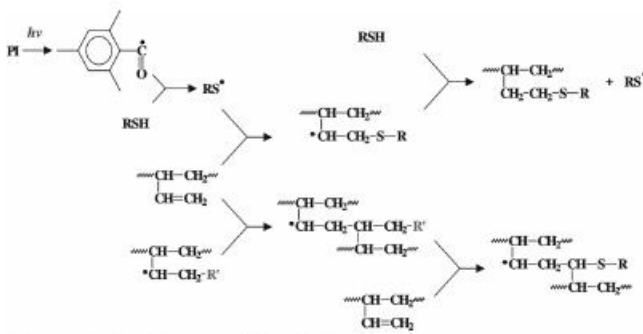


Figure 3. Thiol-ene 반응 매커니즘.

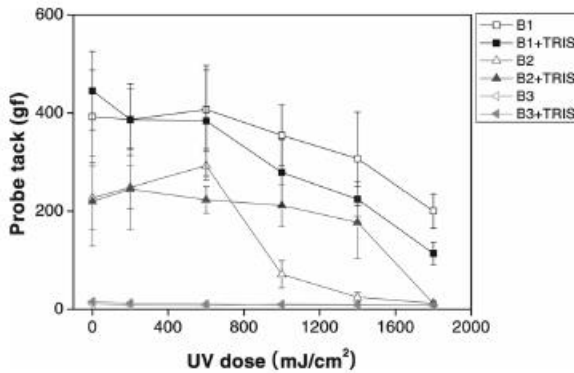


Figure 4. UV 조사량에 따른 프로브택.

경우에는 UV 조사량이 증가할수록 젤함량이 증가하였지만 TRIS가 들어간 경우에는 UV 조사량이 200 mJ/cm²에서도 젤함량이 93%로 나타나서 SBS와 광개시제만 넣은 경우인 동일 조사량에서 7%일 경우보다 월등하게 높게 나타나서 TRIS에 의한 가교효과가 높음을 알 수 있었다.

본 연구에서 사용된 가교 방법은 TRIS를 이용하여 thiol-ene 반응 매커니즘으로 가교를 일으킨다. Figure 3에서처럼 광개시제와 광가교제는 UV를 흡수하여 라디칼을 형성하고 이 라디칼이 SBS의 비닐 pendant 그룹이나 SBS의 이중결합과 반응하여 3차원 네트워크 구조를 형성한다. TRIS를 이용한 thiol-ene 반응은 UV경화에 있어서 여러 장점이 있다. 일반적인 UV경화는 광개시제로부터 생성된 라디칼이 산소에 의해서 효율이 저하되기에 질수 purge가 필요하다고 알려져있다. 하지만 thiol-ene 반응을 이용한 UV, 경화는 이러한 산소의 영향을 덜 받기에 공기중 반응이 가능하며, 생산속도도 빠르다.

광가교제의 선택의 중요한 기준은 광가교제의 열반응 온도이다. UV경화 과정을 거치기 전에 블렌딩 중에 광개시제에 의해서 반응이 일어나면 UV경화의 효율이 저하되기 때문이다. 따라서 thiol-ene 반응에 광가교제로 사용된 TRIS는 열반응 온도가 220°C로 향후 핫멜트 점착제 제조에 사용될 경우 적합한 광가교제이다.

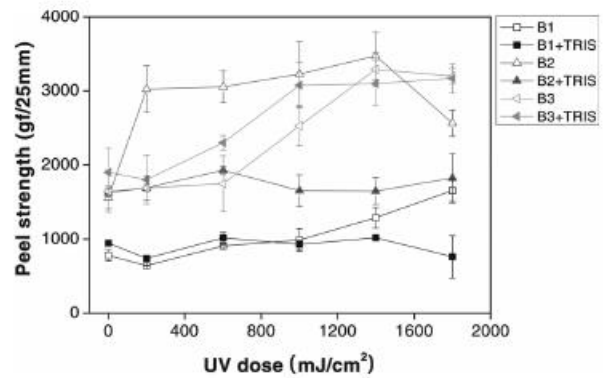


Figure 5. UV 조사량에 따른 180° 박리강도.

3.2. UV 경화형 점착제의 점착특성

점착제의 가교는 물성을 조절을 조절하는데 중요한 요소로 작용한다. 이에 SIS/SBS에 점착부여수지, 가교제, 광개시제와 광가교제를 blend하여 제조한 UV 경화형 점착제의 UV 조사량에 따른 점착물성에 대해서 알아보았다.

Figure 4는 UV 경화형 점착제의 UV 조사량에 따른 프로브택의 변화를 나타낸 것이다. 모든 시료에 대해서 프로브택은 UV조사량이 증가함에 따라서 감소하는 경향을 보였다. 이러한 결과는 UV 조사량이 증가할수록 점착제 표면이 점차 hard하게 되어 점착제가 프로브의 적착력이 감소되어 나타난 결과로 이러한 경향은 acryloyloxy benzophenone과 acrylate를 공중합시켜 만든 UV경화형 점착제를 사용한 연구에서도 같은 경향을 보이고 있다[6]. 특히 B3의 경우는 프로브택이 상대적으로 낮은 값을 나타내었는데, 이러한 결과는 SIS의 함량이 증가하여 나타난 결과로 SIS에 의해서 SBS에 있는 pendant group 간의 자유도가 높아져서 반응이 더욱 증가하여 표면이 더욱 hard하게 되었기 때문이다. 특히 TRIS가 함유된 경우에는 UV 조사량이 증가할수록 TRIS가 함유되지 않은 경우보다 프로브택 값이 빠르게 감소하여 TRIS에 의한 프로브택 변화를 알 수 있었다.

Figure 5는 UV 조사량에 따른 박리강도의 변화를 나타낸 것이다. SBS 단독(B1)으로 TRIS를 함유하지 않은 점착제는 가장 낮은 박리강도를 보였으며 UV조사량에 따라 다소 증가하는 경향을 보였지만, TRIS가 들어간 경우에는 일정한 값을 보이다가 점차 감소하였다. 일반적으로 SIS 단독(tackifier 포함)으로 제조된 점착제는 SBS 단독으로 제조된 점착제보다 프로브택이나 박리강도가 높다. 하지만 이러한 결과는 앞선 프로브택 값과 다소 상반된 결과로 측정시 필요한 면적의 차이, 접촉시간 등에 의한 것으로, 프로브택 값은 B3가 가장 낮았지만 박리강도는 B1이 가장 낮게 나타났다. 특히 박리강도 측정 시 B2, B3는 1000 mJ/cm² 이상에서는

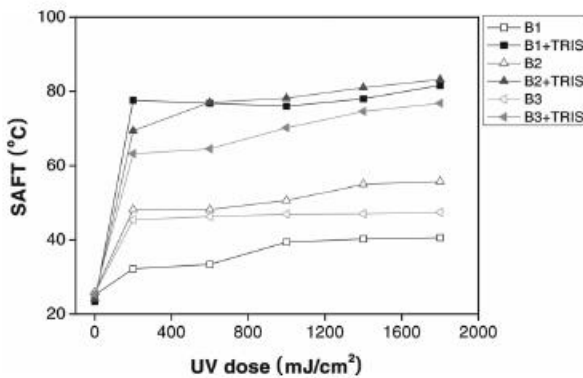


Figure 6. UV 조사량에 따른 SAFT.

응집과괴가 일어났지만 B1은 계면 파괴 거동을 나타내어 이러한 결과를 뒷받침하였다. 또한 TRIS가 첨가된 경우에는 박리강도의 변화가 거의 나타나지 않았는데, 이는 앞선 겔함량 측정에서도 나타난 결과와 비슷한 결과로 낮은 조사량에서도 가교반응이 진행되어서 초기의 박리강도가 그대로 유지된 것이다. 하지만 B3의 경우에는 TRIS 함량의 유무에 관계없이 UV 조사량이 1000 mJ/cm^2 이상에서는 박리강도가 증가하였는데 이는 SIS의 함량이 증가하여 나타난 결과로 SIS 내부의 이중결합이 TRIS에 의해서 가교에 참가하여 분자 간 응집력이 높아지고 SIS에 의해 표면 적심력이 높아져서 나타난 결과이다.

Figure 6은 제조된 UV 가교형 점착제의 SAFT결과를 나타낸 것이다. B1, B2, B3의 경향이 뚜렷하게 나타났는데, B1의 경우 SBS의 함량이 높아져서 UV 조사량이 200 mJ/cm^2 일 때 가장 높은 SAFT 값을 나타냈다. 또한 B2, B3의 경우에도 SBS의 함량에 의해서 B2가 B3보다 높게 나타났다. 또한 B1의 경우에는 초기의 SAFT 값이 거의 일정하게 변하지 않았지만 B2, B3의 경우에는 UV 조사량이 증가할수록 SAFT 값이 B1과 같아지는 결과를 나타내었다. 이는 점착제 내부의 SIS가 SBS보다 UV에 의한 가교 속도가 낮아서 초기에는 가교에 참여하지 않지만 UV 조사량이 증가할수록 반응에 참여하여 가교를 이루기 때문이다.

3.3. 점착제 코팅 두께에 따른 프로브 택 특성

일반적으로 프로브 택은 점착제의 코팅두께에 따라서 크게 달라진다. Todejima는 Mechano-optical tack tester (MOTT)를 이용하여 점착제의 두께에 따른 프로브 택 결과를 발표하였다[9]. MOTT는 프로브를 프리즘으로 만들어서 프로브 택 측정시 실제 프로브와 점착제의 접촉면적을 화상분석을 통해 측정할 수 있는 기기이다. 프로브 택 측정 시 점착제의 두께가 두꺼울수록 실제 접촉면적이 어느 한계까지 증가하며, 최대 접촉면적은 두께뿐 아니라 접촉압력에 의해서 결정된

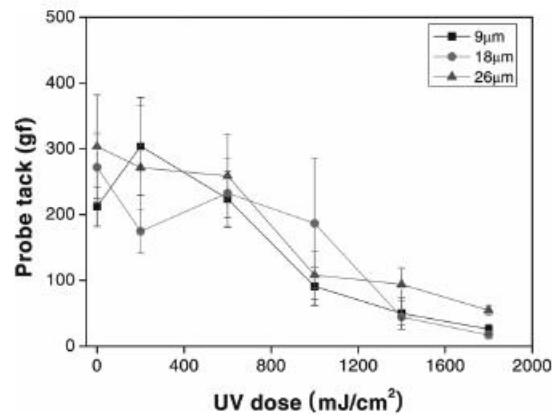


Figure 7. 점착제의 코팅 두께에 따른 프로브 택.

다고 발표하였다. 이는 Zosel의 결과에서도 알아볼 수 있다[10].

점착제의 UV 투과정도는 UV 과장과 관계가 있으며 일반적으로 단과장대의 UV는 물질의 표면에서 흡수가 되며, 장과장대의 UV는 보다 깊은 곳까지 투과된다. 따라서 두께가 두껍게 올라간 후막 UV 경화 코팅의 경우 장과장과 단과장을 모두 흡수하는 광개시제를 사용하여 그 효과를 높여서 사용한다[8]. 따라서 UV 경화형 점착제의 경우 두께에 의한 영향이 크기 때문에 B2를 사용하여 $9\sim 26 \mu\text{m}$ 의 두께로 코팅하여 프로브 택 결과를 Figure 7에서 나타내었다. 각각의 경우 $9\sim 26 \mu\text{m}$ 두께 범위에서 큰 차이를 보이지 않는다는 것을 알 수 있다. 이는 제조된 점착제는 $26 \mu\text{m}$ 두께까지는 UV 경화가 잘 이루어져 프로브 택에 크게 영향을 미치지 않았다고 해석해 볼 수 있다.

3.4. 프로브 기재에 따른 프로브 택 특성

점착제는 벌크 성질뿐 아니라 그 표면 성질에 따라서 그 사용이 크게 달라진다. 또한 사용되어지는 피착제의 표면 에너지는 프로브 택의 크기뿐 아니라 파괴 모드 및 박리강도에도 크게 영향을 미칠 수 있다. 따라서 본 실험에서는 지름 5 mm 의 프로브를 Teflon, PE, PVC, Nylon을 이용하여 제조한 후 프로브 택을 측정하였다. 프로브의 임계표면장력은 Teflon (18 dyne/cm), PE (31 dyne/cm), PVC (39 dyne/cm), Nylon (43 dyne/cm)으로 이들 값은 프로브 택 값에 큰 영향을 미친다[11]. 임계표면장력은 고체표면의 표면장력을 나타내는 방법으로 Zisman에 의해서 제안되었다[12]. 임계표면장력은 고유한 표면에너지를 가지는 여러 액체를 고체위에 떨어뜨려 접촉각을 측정하여 얻은 값의 추세선을 그어 접촉각이 0° 가 될 때의 표면에너지를 임계표면에너지라고 한다. 이것을 고체의 특성으로 하여 고체의 임계표면장력보다 작은 표면에너지를 가지는 액체는 고체표면에 완전히 젖을 수 있다. 하지만 이것은

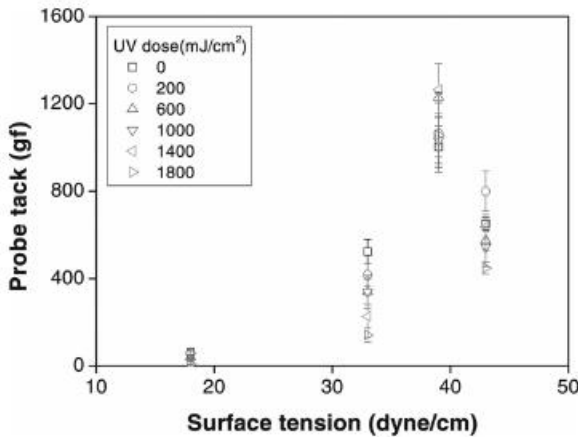


Figure 8. 프로브의 종류에 따른 프로브 택.

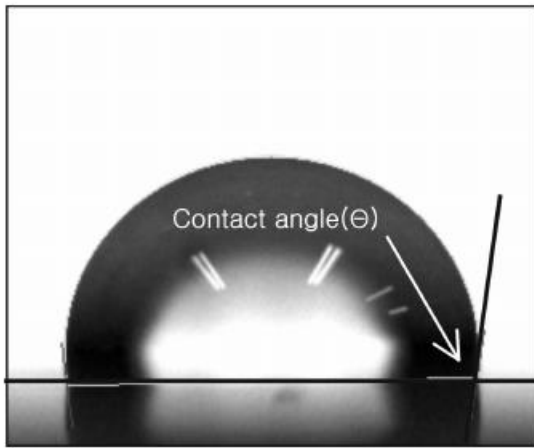


Figure 9. 점착제 표면의 접촉각.

절대적인 값이라고 보기는 어렵다. 그 이유는 측정 시 약과 환경에 따라서 그 값이 달라지기 때문이다. 천연 고무/로진 점착제를 이용하여 여러 기체에 180° 박리강도를 측정된 결과 점착제는 피착제의 표면 장력과 점착제의 표면장력이 같을 때 최적으로 점착된다는 실험적인 결과가 발표된 예가 있다[13]. Figure 8은 각각의 UV 조사량에 따른 B2 블렌드를 이용하여 각각의 프로브 택 값을 나타낸 결과이다. UV 조사량을 다르게 하면서 제조된 시료에 대해서 Teflon은 UV 조사량과 관계없이 매우 낮은 프로브 택값을 보이고 있으며 프로브의 임계표면장력이 증가함에 따라 프로브 택이 증가하다가 Nylon에서 다시 감소하는 경향을 보였다.

3.5. 접촉각을 활용한 UV경화형 점착제의 표면 특성

점착제의 표면특성을 알아볼 수 있는 방법은 여러 가지가 있다. 점착제의 XPS, SIMS, FTIR-ATR 등으로 표면화학적 특성을 연구할 수 있지만 고가의 기기가 필요하고 비용이 많이 든다. 이에 반해 접촉각은 표면장력을 간접적으로 측정하는 방법으로 간편하면서도

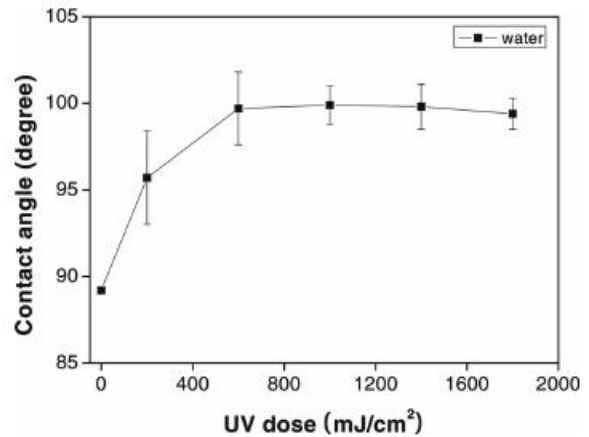


Figure 10. UV 조사량에 따른 점착제 표면의 접촉각.

유용하기 때문에 표면화학적 특성 연구에 빈번히 사용된다[14]. 접촉각이란 액체가 고체표면의 표면장력보다 클 때, 액체의 방울이 고체의 표면에서 이루는 각이다. Figure 9는 B2을 9 μm로 PET필름에 코팅하여 UV 조사를 하기 전에 증류수를 이용하여 찍은 접촉각 사진이다.

Figure 10은 UV경화가 되어감에 따라 점착제 표면의 접촉각의 변화를 나타낸 것이다. UV경화가 진행됨에 따라서 접촉각은 증가하다가 일정해지는 경향을 보였다. 접촉각 측정은 특히 도료의 경화에 따른 표면 변화를 살펴보기 위해서 많이 사용하는 기술이다. UV경화가 진행됨에 따라 접촉각이 증가되는 것을 통해 가교가 진행되었음을 간접적으로 나타내는 것으로 접촉각은 표면이 soft할 때는 낮은 값을 보이다가 경화가 진행됨에 따라서 커진다. 따라서 Figure 10에서처럼 접촉각이 증가하다가 후 접촉각이 일정해 지는 경향을 나타남을 통해 표면 경화가 완료되었음을 알 수 있다. 이러한 결과는 프로브 택과 유사한 결과를 나타내는데, 특히 UV 조사량이 600 mJ/cm² 이상일 때, 프로브 택 값이 급격하게 감소하는 결과와 접촉각이 일정하게 유지되는 결과가 일치하여 접촉각 측정을 통해 표면 경화정도를 알 수 있었다.

4. 결 론

SIS/SBS를 이용한 UV경화형 점착제의 제조에 있어서 thiol-ene 반응은 UV에 의한 가교를 효과적으로 증가시킬 수 있었다. 제조된 점착제의 프로브 택, 박리강도, SAFT 측정을 통해 UV와 TRIS의 함량에 대한 영향을 살펴보았다. 제조된 점착제에서 TRIS는 특히 SAFT를 크게 향상시켰다. 제조된 점착제는 9~26 μm 두께의 범위에서는 두께가 프로브 택에 미치는 영향이

거의 없었으며 프로브의 종류에 따른 프로브택의 측정 결과 PVC (39 dyne/cm)에서 가장 큰 프로브택값을 보였다. 또한 점착제의 표면 특성을 접촉각을 통해서 알아본 결과 UV 조사량이 약 600 mJ/cm² 이상이 되면 접촉각이 일정하게 나타났는데 이러한 결과는 프로브택 결과와 일치하는 것이다.

감사의 글

이 연구의 일부는 Brain Korea 21과 (주)빅솔 지원에 의해서 수행되었음.

참고 문헌

1. Z. Crech and R. Milker, *J. Appl. Polym. Sci.*, **87**, 182 (2003).
2. C. Decker and T. Nguyen Thi Viet, *Polymer*, **41**, 3905 (2000).
3. C. Decker and T. Nguyen Thi Viet, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1902 (2000).
4. C. Decker, T. Nguyen Thi Viet, *Macromol. Chem. Phys.*, **200**, 1965 (1999).
5. I. Benedek, "Pressure-Sensitive Adhesives and Applications" 2nd, Marcel Dekker, Inc., New York, USA (2004).
6. Z. Czech, *Polym. Bull.*, **52**, 283 (2004).
7. M. Dupont and N. De Keyser, In Proceedings of the Tech. Europe, Conference Maestricht, 174 (1995).
8. S. P. Pappas, "UV Curing: Science and Technology", Technology Marketing Corp., USA, 192 (1983).
9. P. Tordjeman, E. Papon, J-J. Villenave, *J. Poly. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, **38**, 1201 (2000).
10. Zosel, A. *Coll Polym Sci.*, **263**, 541 (1985).
11. D. Satas, "Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology", Satas & Associates Warwick, USA (1999).
12. 김현중, 임원우, 조길원, "접착의 기초 이론", 한국 접착 및 계면학회 (2002).
13. M. Toyama, T. Ito, and H. Moriguchi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **14**, 2295 (1970).
14. 주효숙, 임동혁, 박영준, 김현중, *J. Adhesion and Interface (Korea)*, **6(1)**, 19 (2005).