

전자선 조사를 통한 편광필름용 아크릴계 고분자의 가교화 반응에 대한 연구

박정진 · 최홍준 · 고환순 · 정은환* · 육지호[†]

인하대학교 나노시스템공학부, *제일모직

(2011년 10월 24일 접수, 2011년 12월 2일 수정, 2012년 1월 3일 채택)

A Study on the Electron Beam Crosslinking of Acrylic Pressure Sensitive Adhesives for Polarizer Film

Jung Jin Park, Hong June Choi, Hwan Soon Ko, Eun Hwan Jeong*, and Ji Ho Youk[†]

Department of Advanced Fiber Engineering, Division of Nano-Systems, Inha University, Incheon 402-751, Korea

*Electronic Chemical Materials Div., Samsung Cheil Industries Inc., Euiwang-si, Gyeonggi 437-010, Korea

(Received October 24, 2011; Revised December 2, 2011; Accepted January 3, 2012)

초록: 전자선 조사 방법을 이용하여 편광필름용 아크릴계 고분자를 가교화시킨 후 이의 점착 특성을 평가하였다. 아크릴 공중합체는 *n*-butylacrylate(BA), 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA), acrylic acid(AA)를 기본 단량체로 하여 다양한 조성으로 중합하였다. 아크릴 공중합체를 25 μ m 두께로 PET 이형필름에 코팅한 후 편광필름에 합치하고 그 위에 전자선을 조사하여 아크릴 공중합체의 가교화 반응을 진행하였다. 모든 아크릴 공중합체는 조사선량 50 kGy에서 93% 이상의 높은 젤분율을 보였으며, 아크릴 공중합체에 도입된 HEMA 단위가 많을수록 높은 가교밀도를 보였다. BA/HEMA/AA(89.5/10/0.5 w/w/w)의 단량체 공급비로 중합된 아크릴 공중합체에 50 kGy로 전자선을 조사하여 얻어진 아크릴 점착제가 가장 우수한 박리력, 내크리프성, 내구신뢰성, 내열빛샘 특성을 보였다. 전자선 조사를 이용한 편광필름용 아크릴계 점착제의 제조 방법을 적용하면 액정 표시장치용 편광필름의 생산성 및 작업성을 크게 개선할 것으로 기대된다.

Abstract: New pressure sensitive adhesives (PSAs) for polarizer film were prepared by electron beam (e-beam) radiation to acrylic copolymers, and their adhesive properties were investigated. The acrylic copolymers were synthesized by free radical polymerization of *n*-butylacrylate (BA), 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), and acrylic acid (AA). The acrylic copolymers were coated on PET release films to a thickness of 25 μ m, laminated to polarizer films, and then radiated with e-beam at room temperature. Gel fractions of all the acrylic copolymers after e-beam radiation at 50 kGy were higher than 93%, and their crosslinking densities were increased with increasing the content of HEMA units. PSA prepared by e-beam radiation of acrylic copolymer synthesized with a feed ratio of BA/HEMA/AA = 89.5/10/0.5 (w/w/w) at a dose of 50 kGy exhibited the best adhesion performances in terms of peel strength, creep resistance, durability and reliability, and light leakage. It is expected that the preparation method of PSAs via e-beam irradiation will improve the producibility and workability of polarizer film for liquid crystal display.

Keywords: pressure sensitive adhesives, polarizer film, acrylic copolymers, electron beam radiation.

서 론

액정 표시장치(LCD) 패널을 구성하는 핵심 부품 중에 하나인 편광필름(polarizer film)은 백라이트에서 나오는 빛을 편광축과 동일한 방향으로 진동하는 빛만 투과시키고 그 외는 흡수 또는 반사하여 특정 방향의 편광을 만드는 역할을 한다. 편광필름의 기본적인 구조는 poly(vinyl alcohol)(PVA)에 요오드나 염료를 염착시켜 편광특성을 제어하는

편광소자에 이를 보호하는 triacetyl cellulose(TAC) 필름이 편광소자 양쪽에 붙어 있으며 이를 액정 셀에 부착하기 위해 점착제(pressure sensitive adhesives)가 도포되어 있는 형태로 이루어져 있다. 여기에 부가적으로 LCD 장치의 기능을 향상시키기 위하여 위상차필름, 광시야각 보상필름, 휘도향상 필름 등을 부착하여 이용하기도 한다. 편광필름용 점착제는 비용적인 면에서 LCD 패널 가격의 약 0.05%의 수준에 지나지 않지만 LCD 패널의 화질 손실, 내구신뢰성 등 LCD 패널의 품질 및 생산성에 매우 중요한 영향을 미치는 중요한 소재라 할 수 있다.¹⁻⁸

점착제로 가장 널리 이용되고 있는 아크릴계 점착제는

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

투명도가 높고 다른 점착제에 비해 공기 중에서 산화되거나 태양광선에 의해 황변이 잘 일어나지 않는 장점을 가지고 있다. 일반적으로 아크릴계 점착제는 점착성을 높여 줄 수 있는 낮은 유리전이온도를 가지는 단량체와 응집력을 높일 수 있는 높은 유리전이온도를 가지는 단량체를 공중합하여 제조한다. 그러나 선형 구조를 가지는 아크릴계 점착제는 높은 온도에서 사용할 수 없다는 단점을 가지기 때문에 가교구조를 도입하여 내열성을 높여주게 된다. 현재 편광 필름용 점착제로 널리 이용되는 열경화형 점착제는 주로 이소시아네이트계 또는 에폭시계 가교제를 이용하여 가교화 반응이 이루어진다. 이들 가교제는 아크릴계 공중합체의 카르복실기 및 수산기와 반응함으로써 가교구조를 이루어 점착제가 탄성이 있으며 응집력이 강한 특성을 얻게 된다. 이러한 가교반응은 배합과정에서는 거의 일어나지 않으며 코팅 후 건조공정을 거쳐 25-60 °C에서 3-7일간의 숙성공정을 거쳐야 상업적인 이용 가능 수준에 이르게 된다. 따라서 최근에는 이러한 긴 경화시간을 단축하고 경화효율도 높이기 위한 방안으로 광경화형 편광필름용 점착제의 개발이 많은 관심을 받고 있다. 광경화형 점착제로는 자외선 경화형과 전자선 경화형을 들 수 있는데, 자외선 경화형 점착제는 열경화형에 비해서 짧은 경화시간 및 내열도가 약한 필름에도 적용이 가능한 장점이 있으나, 자외선 경화가 가능한 단량체가 필요하고 도막의 두께가 극히 제한적이며, 불투명한 재료에는 적용이 어렵고, 장기간 보관 시 황변현상 및 중합이 진행되는 단점을 가지고 있다.⁹⁻¹⁶

본 연구에서는 다양한 조성의 아크릴 공중합체를 중합한 후 이에 전자선을 조사하여 가교된 점착제를 제조하고 이의 점착 특성을 공중합체의 조성 및 조사선량에 따라 비교 고찰하였다. 현재까지 편광필름용 점착제에 대한 연구는 주로 열경화형 점착제에 대한 것으로 빛샘 현상이 개선된 아크릴계 점착제 수지 조성물 개발, 양수 값의 광탄성 계수를 가지는 아크릴계 점착제 개발, 대전방지능이 우수한 아크릴계 점착제 개발, 내구신뢰성이 우수한 점착제 개발 등이 있다.³⁻⁸ 또한 전자선 조사를 통한 점착제의 제조 연구는 아크릴 고분자나 지방족 불포화 폴리에스테르를 이용한 일반 점착제 제조의 예는 있으나 편광필름용 점착제로의 연구 개발은 아직 진행되지 않은 상태다.¹⁴⁻¹⁶ 본 연구에서 제안하는 전자선을 이용한 아크릴계 점착제의 제조 방법은 단시간의 전자선 조사로 가교화가 가능하며, 자외선 경화형 점착제가 가지고 있는 고가의 단량체 및 변성의 문제점이 없어 LCD 편광필름용 점착제 제조 공정으로 유망한 기술이라고 할 수 있다.

실 험

물질. *n*-Butylacrylate(BA, Junsei, 99.5%), 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA, TCI, 96%), acrylic acid(AA, Junsei, 99%), ethyl acetate(EA, Junsei, 99.5%)는 별도의 정제과정 없이 그대로 사용하였다. 개시제인 2,2'-azobis(isobutyronitrile)

(AIBN, Junsei 98%)은 메탄올에 재결정하여 사용하였다. 전자선 조사에 사용된 편광필름은 제일모직에서 제공받았는데, 두께 60 μm의 PVA 필름을 팽윤, 요오드 수용액 침지, 연신 및 건조공정을 거친 후, 두께 80 μm인 TAC 보호필름을 양면에 붙여서 만들어졌다.

아크릴 공중합체 중합. 온도계, 질소주입구, dropping funnel, 교반봉이 장착된 1 L 이중자켓 반응기에 아크릴 단량체와 단량체 기준 0.05 wt%의 AIBN을 EA에 녹여 투입하였다. 이후 산소를 제거하기 위하여 질소 가스를 1시간 동안 퍼징(purging)한 후 온도를 58 °C로 올려 자유 라디칼 중합을 8시간 실시하였다. 중합된 아크릴 공중합체 용액은 코팅공정을 위하여 EA를 첨가하여 일정 점도가 되도록 적절히 희석하였다.

전자선 가교. 점도가 조절된 아크릴 공중합체 용액을 PET 이형필름 위에 바코터를 이용하여 150 μm 두께로 실온에서 균일하게 코팅하였다. 이후 이를 90 °C에서 8분간 건조시켰으며 얻어진 최종 코팅층의 두께는 25 μm였다. 이 코팅층을 라미네이팅기(GMP ExcelamII)를 이용하여 제공받은 편광필름에 합지하였다. 가교화 반응은 아크릴 공중합체가 코팅된 편광필름에 전자선을 직접 조사하여 실시하였다. 전자선 조사는 전자선가속기(ELV-8, EB-tech)를 이용하여 상온상압에서 조사 조건 1 MeV, 19.5 mA으로 10 kGy/scan이 유지되도록 장비를 설정한 후 실시하였다.

편광필름의 광투과율 및 편광도 측정. 편광필름의 광투과율 및 편광도(polarizing efficiency, PE)는 UV-Vis. 분광광도계(JASCO V7100)를 이용하여 측정하였다. 광투과율은 가시광선 영역(380-780 nm)에서 광원의 진동방향이 편광필름의 편광축과 평행일 때의 광투과율(T_{\parallel})과 수직일 때의 광투과율(T_{\perp})의 평균치이다. PE는 측정된 T_{\parallel} 와 T_{\perp} 의 값을 이용하여 식 (1)로 계산하였다.

$$PE(\%) = \frac{T_{\parallel} - T_{\perp}}{T_{\parallel} + T_{\perp}} \times 100 \quad (1)$$

편광필름의 인장강도 측정. 편광필름의 인장강도 평가는 ASTM D-638 type IV 규정에 맞게 샘플을 절단한 후 만능인장 시험기(Testone사 model T0-102)를 이용하여 최소 5개의 시편을 측정 하여 그 평균치를 취하였다.

아크릴 공중합체의 분자량 및 점도 측정. 중합한 아크릴 공중합체의 분자량 결정은 RI detector(RI 750F)와 세 개의 컬럼(PLGel 20 mm Mixed-A and PLGel 10 mm 104 Å; Agilent Technologies, and GPC KF-806; Shodex)이 연결된 젤투과 크로마토그래피(GPC, Young Lin SP930D solvent delivery pump)를 이용하였다. Tetrahydrofuran을 용리액으로 하여 40 °C에서 1.0 mL/min의 유속으로 측정하였으며, polystyrene standard를 사용하여 검량하였다. 아크릴 공중합체 용액의 점도는 회전형 점도계(Brookfield DV-E viscometer)를 이용하여 측정하였다.

젤분율 및 팽창비 측정. 전자선 조사로 가교화된 아크릴 공중합체의 젤분율 및 팽창비는 가교된 아크릴 공중합체를

40 °C의 톨루엔에 3일간 침지한 후 이의 건조 무게를 측정한 후 식 (2), (3)을 이용하여 계산하였다.

$$\text{젤분율 (\%)} = (W_f/W_0) \times 100 \quad (2)$$

$$\text{팽창비(Swelling ratio)} = W_f/W_0 \quad (3)$$

W_0 는 톨루엔 침지 전 시료의 무게, W_f 는 톨루엔 침지 후 건조한 시료의 무게, W_s 는 3일간 침지 후에 남은 불용해분을 다시 상온에서 톨루엔으로 3일 침지한 후의 톨루엔을 머금고 있는 상태의 무게이다.

박리력 측정. 아크릴 공중합체층이 합지된 편광필름(25 mm × 200 mm)에 50 kGy의 선량으로 전자선을 조사한 후, 이를 세척된 소다라임 유리판(sodalime glass)에 약 5 kg/cm²의 압력을 가하여 부착시키고 50 °C에서 2시간 보관하여 박리력 측정 시편을 준비하였다. 박리력 측정은 인장시험기(Stable Micro System, TA-XT2i)를 이용하였는데, 박리각도 180°, 박리속도 300 mm/min로 편광필름을 당겨 벗기면서 20 mm를 벗긴 지점에서부터 80 mm까지 사이의 힘의 값을 4회 읽어 평균치를 기록하였다. 점착제의 박리력은 최소 5개 이상의 시편을 측정하여 그 평균치로 결정하였다.

내크리프성 측정. 아크릴 공중합체층이 합지된 편광필름(15 mm × 120 mm)에 50 kGy의 선량으로 전자선을 조사한 후, 이를 소다라임 유리판(15 mm × 15 mm)에 부착시키고 상온에서 3일간 보관하여 내크리프성 측정 시편을 준비하였다. 내크리프성 측정은 인장시험기(Stable Micro System, TA-XT2i)를 이용하여 시편에 2.25 kgf의 일정한 힘을 1000 초 동안 주어 밀린 거리를 기록하였다. 내크리프성 측정은 최소 5개 이상의 시편을 측정하여 그 평균치로 결정하였다.

내구신뢰성 평가. 아크릴 공중합체층이 합지된 편광필름(120 mm × 100 mm)에 50 kGy의 선량으로 전자선을 조사한 후, 이를 소다라임 유리판에 약 5 kg/cm²의 압력으로 부착하여 내구신뢰성 평가 시편을 준비하였다. 내습열 특성은 준비된 시편을 60 °C, 95%의 상대습도 조건 하에서 500시간 방치 후에 기포나 들뜸현상의 발생 여부로 판별하였다. 내열 특성은 시편을 85 °C 및 105 °C에서 500시간 동안 방치한 후 기포나 들뜸현상의 발생 여부로 판별하였다.

내열빛샘 평가. 아크릴 공중합체층이 합지된 편광필름(120 mm × 100 mm)에 50 kGy의 선량으로 전자선을 조사한 후 빛이 투과되지 않도록 소다라임 유리판에 양면으로 편광축이 수직이 되도록 부착시켰다. 내열빛샘 특성을 확인하기 위하여 85 °C에서 500시간 동안 방치 후 상온에서 백라이트를 이용하여 암실에서 빛이 새어나오는 부분이 있는지를 육안으로 식별하였다.

결과 및 토론

전자선 조사에 대한 편광필름의 안정성. 본 연구에서는 PET 이형필름 위에 코팅된 25 μm 두께의 아크릴 공중합체

층을 편광필름 위에 합지한 후 전자선을 조사하여 아크릴 공중합체의 가교화 반응을 실시하였는데, 이 때 전자선 조사에 의해서 편광필름의 특성이 변화될 가능성이 있다. 따라서 먼저 전자선 조사에 따른 편광필름의 특성 변화를 전자선 조사선량에 따른 편광필름의 광투과율, 편광도, 인장강도의 변화로 평가하여 보았다. Figure 1은 전자선 조사선량에 따른 편광필름의 광투과율 및 편광도의 변화를 보여주고 있다. 편광도는 조사선량 50 kGy 이상부터 감소하였으며, 광투과율은 조사선량에 따라 지속적으로 증가하였다. Figure 2는 조사선량에 따른 편광필름의 인장강도의

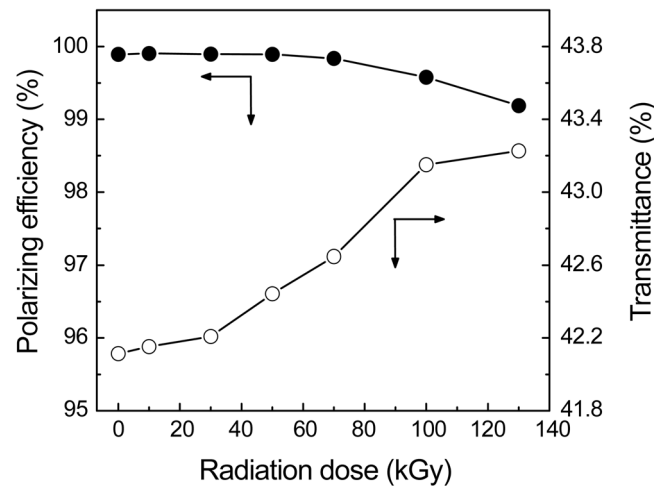


Figure 1. Changes in transmittance and polarizing efficiency of polarizer film as a function of electron beam radiation dose.

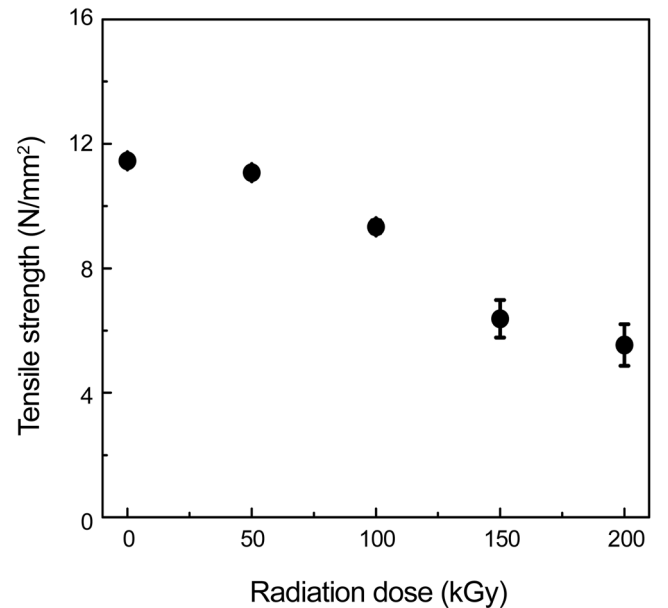


Figure 2. Changes in tensile strength of polarizer film as a function of electron beam radiation dose.

변화를 보여주고 있다. 조사선량 50 kGy까지는 물성의 저하가 거의 없다가 이후 감소하기 시작하는데 이는 전자빔 조사에 의한 편광필름 고분자 사슬의 절단에 의한 것으로 생각된다. 따라서 이들 평가 결과를 종합해 보면 전자선 조사선량 50 kGy까지는 편광필름의 주요 특성이 거의 손상되지 않는다는 것을 알 수 있었다.

아크릴 공중합체의 중합. 본 연구에서 사용된 아크릴 공중합체는 일반적으로 열경화형 편광필름용 점착제의 구성 단량체와 유사하게 BA, HEMA, AA를 이용하여 공중합되었다. Table 1에는 BA, HEMA, AA의 함량을 변화시키면서 라디칼 중합한 다양한 조성의 아크릴 공중합체의 중합결과를 보여주고 있다. 모든 아크릴 공중합체의 무게 평균 분자량(M_w)은 100만 g/mol 이상으로 고분자량이었다. 아크릴 점착제의 분자량은 점착제의 내부응집력 및 내구 신뢰성을 고려해서 $M_w=100$ 만- 200 만 g/mol 사이가 적정한 것으로 알려져 있다. 중합된 아크릴 공중합체의 다분산성 지수(PDI)는 모두 3 이하로 적절한 분자량 분포를 갖고 있다. 아크릴 공중합체의 분자량 분포가 너무 넓은 경우는 불균일한 코팅과 고온다습한 조건에서 저분자의 표면 이행으로 들뜸이나 벗겨짐 현상이 발생할 수 있다. 중합된 아크릴 공중합체 용액의 점도는 코팅 공정을 위하여 EA를 적당량 첨가하여 코팅에 적당하게 조절되었다. 이후 이를 바코터를 이용하여 PET 이형필름 위에 균일하게 코팅하고 건조한 후에 편광필름 위에 합지시켜 아크릴 공중합체가 코팅된 편광필름을 준비하였다.

전자선 조사를 통한 아크릴 공중합체의 가교화. 현재 널리 사용되고 있는 편광필름용 점착제는 용액형 아크릴계 점착제로 점착력이 좋고 낮은 점도를 유지해 주어 작업상으로는 편리하나 적절한 응집력을 갖기 위해서는 가교제를 이용한 가교화 공정을 거쳐야 한다. 가교제로는 이소시아네이드계 또는 에폭시계가 주로 사용되고 있는데 이를 아크릴계 공중합체와 혼합한 후 열처리 하여 가교화 반응을 진행한다. 본 연구에서는 전자선 조사 방법을 이용하여 아크

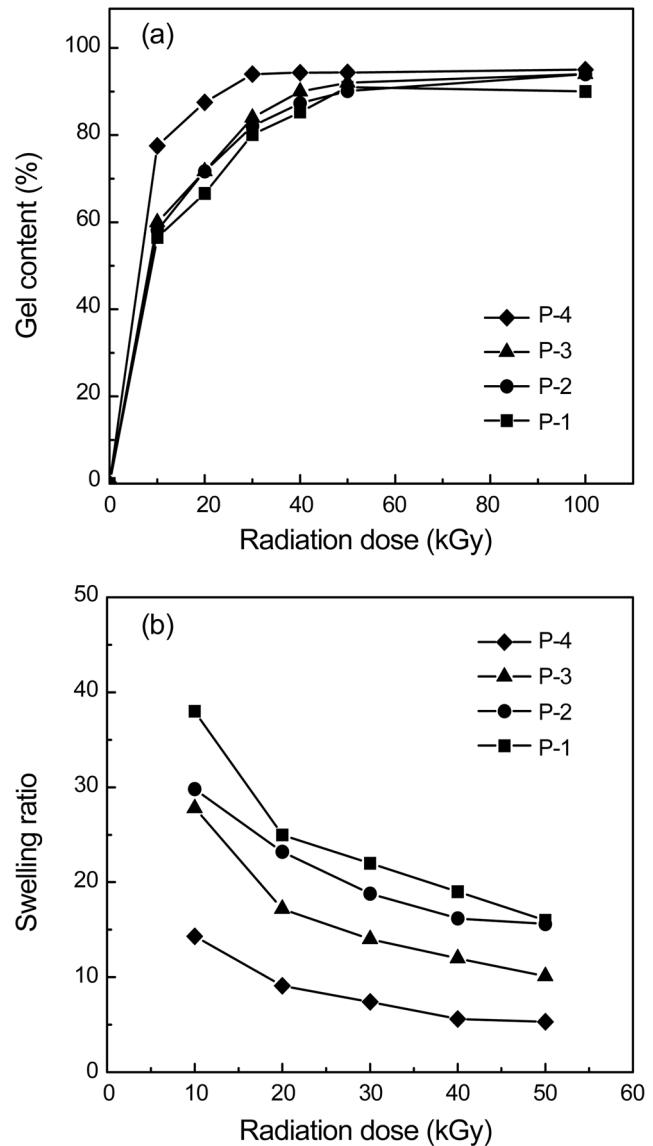


Figure 3. Changes in (a) gel fraction; (b) swelling ratio of acrylic copolymers as a function of electron beam radiation dose.

Table 1. Polymerization Results of Various Acrylic Copolymers

Sample	BA/HEMA/ AA (w/w/w)	M_w ($\times 10^{-4}$) (g/mol)	PDI (M_w/M_n)	Solid content (wt%)	Viscosity (cP)
P-1	100/0/0	140	1.62	17	1520
P-2	95/5/0	105	2.10	20	1370
P-3	90/10/0	132	1.85	23	2010
P-4	85/15/0	121	1.67	20	1870
PA-1	99.5/0/0.5	115	1.57	20	2180
PA-2	94.5/5/0.5	140	2.45	18	2170
PA-3	89.5/10/0.5	135	2.63	23	2130
PA-4	84.5/15/0.5	125	2.14	18	1250

릴 공중합체의 가교화를 실시하였는데, Figure 3은 BA/HEMA로 공중합된 아크릴 공중합체의 전자선 조사선량에 따른 젤분율 및 팽창비의 평가 결과를 보여주고 있다. 일반적으로 고분자에 전자선을 조사할 경우 고분자의 분자 구조에 따라서 사슬절단 반응 또는 가교화 반응이 우세하게 일어나게 된다.¹⁷ 조사된 전자선은 고분자 사슬 내에 라디칼을 생성하며 이러한 고분자 라디칼의 분자간 짝지음을 통하여 가교화 반응은 진행된다. 가교반응으로 형성된 고분자 망상구조는 용제에 용해되지 않고 남게 되며 이의 양을 측정할 것이 젤분율이며 점착제의 가교도를 나타낸다. 또한 가교화된 아크릴 공중합체의 팽창비는 이의 가교밀도를

나타낸다고 볼 수 있다. 모든 시료들이 전자선 조사선량이 증가함에 따라서 젤분율이 증가하고 팽창비는 감소하였다. 즉, 본 연구에서 사용된 아크릴 공중합체는 전자선 조사에 대하여 가교화 반응이 우세한 분자구조를 가지고 있으며,¹⁷ 전자선 조사선량이 증가함에 따라 가교점이 증가하였음을 알 수 있다. 일반적인 열경화형 편광필름용 점착제의 경우 요구되어지는 젤분율은 65-75% 정도인데, 전자선 조사 방법의 경우 모든 시료가 조사선량이 50 kGy 이상일 때 93% 이상의 매우 높은 젤분율을 보여주고 있다. 따라서 전자선 조사에 의한 아크릴 공중합체의 가교화는 매우 효과적임을 알았고, 이를 적용한 편광필름은 그 빛샘 특성뿐만 아니라

내구신뢰성도 매우 우수할 것으로 예상된다. 각 아크릴 공중합체의 가교화 반응을 비교해 보면 HEMA 단위의 함량이 증가함에 따라 젤분율이 증가하고 팽창비는 낮아짐을 알 수 있다. 특히 같은 조사선량에서 팽창비를 비교해 보면 HEMA 단위의 함량이 증가함에 따라 팽창비가 확연히 낮아지는데, 이는 HEMA 단위의 함량이 증가할수록 가교밀도가 높다는 것을 의미한다. 이러한 결과는 HEMA 단위가 전자선 조사에 의해서 라디칼의 생성과 이에 따른 분자간 짝지음이 보다 용이한 반복단위임을 의미한다. Figure 4는 BA/HEMA/AA로 공중합된 아크릴 공중합체의 전자선 조사선량에 따른 젤분율 및 팽창비의 측정 결과를 보여주고 있다. 모든 시료가 전자선 조사선량 50 kGy 이상에서 95% 이상의 높은 젤분율을 보여주고 있다. Figure 3의 AA가 공중합되지 않은 아크릴 공중합체의 젤분율과 비교해 보면 전자선 조사선량 50 kGy 이상에서 약간 향상된 젤분율을 보여주고 있다. 이는 AA 반복단위의 도입도 역시 아크릴 공중합체의 가교화에 도움이 됨을 알 수 있다.

박리력 및 내크리프성 측정. 최근 내구신뢰성이 향상된 편광필름용 점착제의 개발을 위한 한 방법으로 점착제의 가교도를 더욱 높이는 연구가 진행되고 있다. 현재 시판되는 편광필름의 생산 방식과 같이 가교된 아크릴 점착제를 편광필름에 합지하는 경우, 점착제의 가교도가 너무 높으면 편광필름에 대한 점착제의 기재밀착력이 떨어져 최종 편광필름의 점착 특성이 좋지 않게 된다. 따라서 본 연구에서는 높은 가교도의 점착제가 코팅된 편광필름의 생산을 위하여 먼저 아크릴 공중합체층이 합지된 편광필름을 준비하고 그 위에 전자선을 직접 조사하여 가교화 반응을 진행시켰다. 이 때 가장 적절한 전자선 조사선량은 선행된 편광필름의 전자선 조사에 대한 안정성 및 아크릴 공중합체의 가교화

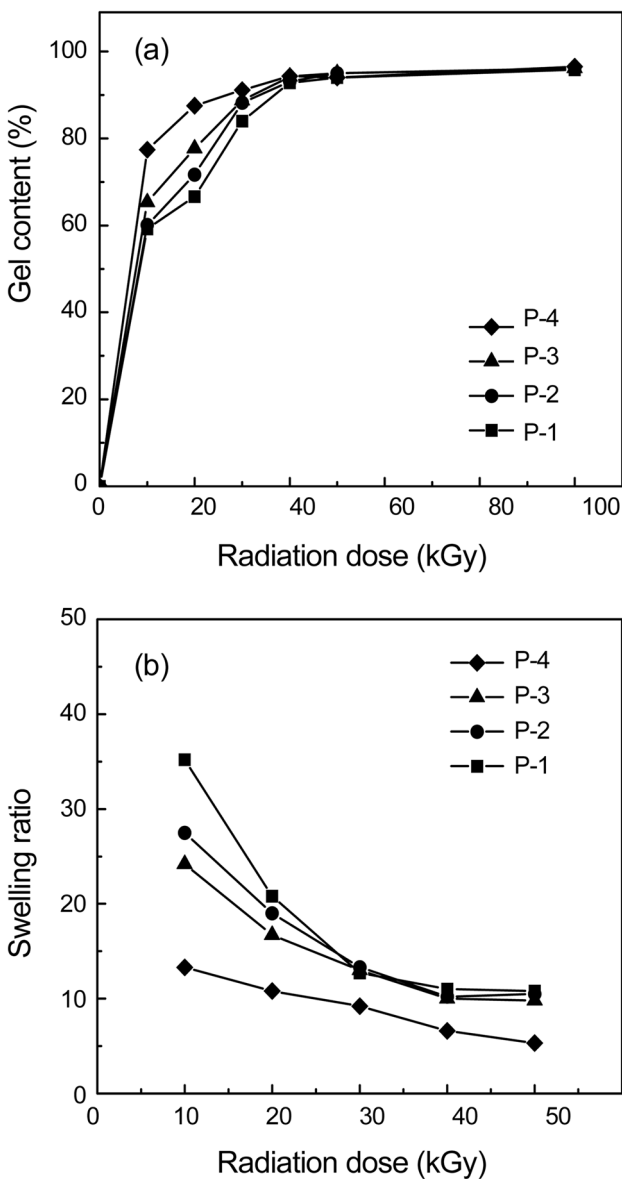


Figure 4. Changes in (a) gel fraction; (b) swelling ratio of acrylic copolymers as a function of electron beam radiation dose.

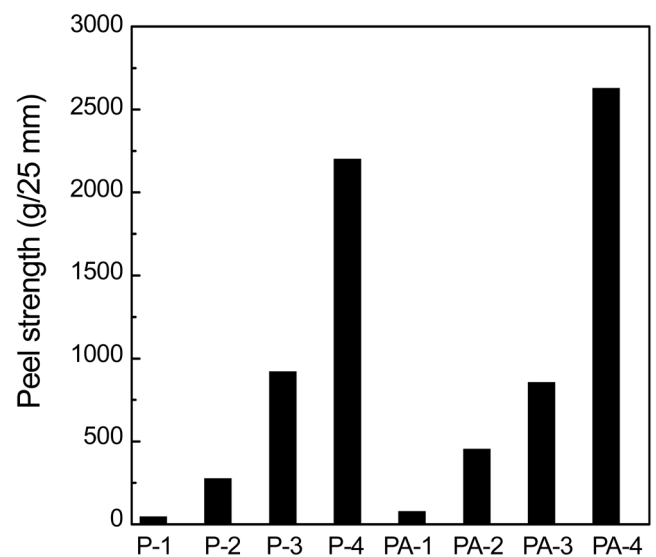


Figure 5. Peel strength of acrylic copolymers crosslinked by electron beam radiation at 50 kGy.

반응 결과를 종합하여 50 kGy로 결정하였다. 따라서 이후 가교화된 아크릴 공중합체의 점착 특성 평가는 50 kGy 선량으로 가교화 반응을 진행한 후 실시하였다.

Figure 5는 가교된 아크릴 점착제의 박리력 측정 결과를 보여주고 있다. HEMA 단위가 들어가지 않은 아크릴 공중합체의 경우(P-1, PA-1)는 박리력이 100 g/25 mm 미만으로 매우 낮았으나, HEMA 단량체가 공중합되고 그 함량이 증가할수록 박리력도 급격히 증가하는 경향을 보였다. 또한 0.5 wt%의 AA 단위가 공중합된 아크릴 점착제의 경우 같은 HEMA 함량의 아크릴 점착제보다 조금 높은 박리력을 보여주고 있다. 수소결합이 가능한 HEAM과 AA 반복단위가 공중합체에 첨가될 경우 아크릴 점착제 내의 수소결합의 증가로 인하여 점도와 응집력(cohesive strength)이 증가하게 되고 따라서 박리력도 증가하게 된다. LCD 편광필름에서 요구되는 박리력은 500 g/25 mm~1000 g/25 mm 범위로, 이 범위에서는 액정셀로부터 비교적 쉽게 박리되고 박리 후에도 잔류 물질을 남기지 않는 재작업성(rework성)이 우수하다. P-4와 PA-4의 경우는 박리력이 너무 높아 재작업성이 떨어진다. Figure 6은 가교된 아크릴 점착제의 내크리프성 측정 결과를 보여주고 있다. HEMA 단위가 들어가지 않은 P-1과 PA-1의 경우는 소다라임 유리판과의 밀착성이 현저히 떨어져 내크리프성 측정이 불가능하였다. 기본적으로 HEMA 단위의 함량이 증가함에 따라 내크리프성이 향상됨을 확인할 수 있다. 내크리프성은 점착제와 소다라임 유리판과의 상호작용이 아닌 젤분율 및 팽창비와 연관된 점착제 특성으로써 가교밀도가 증가함에 따라 밀린거리 값이 상당히 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 이 내크리프성은 빛샘현상에 많은 영향을 끼치게 되며 밀린거리 값이 작아질수록 수축현상에 의한 빛샘현상은 개선될 것으로 예상된다.

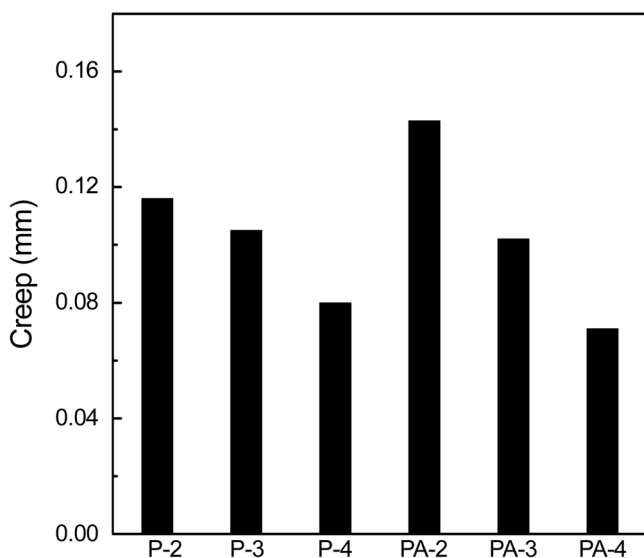


Figure 6. Creep of acrylic copolymers crosslinked by electron beam radiation at 50 kGy.

Table 2. Durability and Reliability of Polarizer Films with Pressure Sensitive Adhesives Prepared by Electron Beam Radiation

Test condition	Sample							
	P-1	P-2	P-3	P-4	PA-1	PA-2	PA-3	PA-4
60 °C, 95%	X	X	△	△	X	X	○	○
85 °C	X	△	○	○	X	△	○	○
105 °C	X	△	△	△	X	△	○	○

○: No bubbles and edge lifting.

△: A few bubbles and a little edge lifting.

X: A large number of bubbles and edge lifting.

Table 3. Light Transmission Uniformity of Polarizer Films with Pressure Sensitive Adhesives Prepared by Electron Beam Radiation

P-1	P-2	P-3	P-4	PA-1	PA-2	PA-3	PA-4
X	X	X	△	X	△	○	○

○: No light leaking was observed by the naked eye.

△: A little non-uniform light transmission was observed by the naked eye.

X: A severe light leaking was observed by the naked eye.

내구신뢰성 및 내열빛샘 평가. 전자선 조사로 가교된 아크릴 점착제의 내구신뢰성 및 내열빛샘을 평가한 결과를 Table 2와 3에 나타내었다. P-1, P-2, PA-1, PA-2 같은 경우는 팽창비가 매우 높은 점착제들로 가교구조가 너무 느슨하여 내구신뢰성이 떨어지는 것으로 나타났다. 0.5 wt%의 AA 단위가 공중합된 경우는 같은 HEMA 함량의 아크릴 점착제보다 우수한 내구신뢰성 및 내열빛샘 특성을 보여주고 있다. 이는 AA의 도입으로 소다라임 유리판과의 밀착력 향상으로 인한 점착력의 증가로 내구신뢰성이 향상되었으며, 전자선에 의한 가교효율도 증가하여 내열빛샘 특성도 개선된 것으로 판단된다. 종합적으로는 PA-3의 경우가 박리력 측정에서 재작업성이 우수하게 나타났으며, 내구신뢰성 및 내열빛샘 평가에서도 가장 우수한 특성을 보이고 있다. 본 연구에서는 아크릴 공중합체에 실란 커플링제를 첨가하지 않았다. 일반적으로 실란 커플링제는 점착 촉진제로 사용되는데 점착제가 코팅된 편광필름을 패널 유리판에 부착할 때 우수한 점착력을 발휘하게 된다. 실란계 커플링제는 특히 고온 고습 하에서 장시간 방치되었을 경우 점착 신뢰성을 향상시키는데 도움을 주는 역할을 한다.² 따라서 전자선 경화형 아크릴 점착제의 경우도 적절한 실란계 커플링제를 도입하게 되면 보다 우수한 내구신뢰성 및 내열빛샘 특성이 발휘될 것으로 기대된다.

결론

본 연구에서는 전자선 조사를 이용한 편광필름용 아크

릴계 점착제를 제조하고 전자선 조사에 의해 가교화시킨 점착제의 특성을 평가하였다. BA, HEMA, AA를 단량체로 이용하여 다양한 조성의 아크릴 공중합체가 중합하고 이를 25 μm 두께로 PET 이형필름에 코팅한 후, 편광필름에 합지하여 전자선 조사로 가교화 반응을 진행하였다. 편광필름 자체는 전자선 조사선량 50 kGy까지는 그 특성에 큰 변화가 없었다. 아크릴 공중합체는 조사선량 50 kGy에서 93% 이상의 높은 젤분율을 보였다. 아크릴 공중합체의 HEMA와 AA 단위의 함량이 증가함에 따라 전자선 조사에 따른 젤분율이 증가하고 팽창비는 낮아져 HEMA와 AA 반복단위가 전자선 조사에 의한 가교화에 효과적임을 알았다. 0.5 wt%의 AA 단위가 공중합된 아크릴 점착제의 경우는 보다 우수한 내구신뢰성 및 내열빛샘 특성을 보였다. BA/HEMA/AA = 89.5/10/0.5 (w/w/w)의 단량체 공급비로 중합된 아크릴 점착제가 가장 우수한 박리력, 내크리프성, 내구신뢰성, 내열빛샘 특성을 보였다.

감사의 글: 이 논문은 한국연구재단의 원자력연구기반 확충사업 대형연구시설 공동이용 활성화 지원을 받아 수행된 연구임(2011-0006392).

참고 문헌

1. D. W. Ihm, *Text. Sci. Eng.*, **38**, 59 (2001).
2. C. H. Lim, H. Ryu, and U. R. Cho, *Polymer(Korea)*, **33**, 319 (2009).
3. S. R. Kim, I. C. Han, H. J. Choi, S. K. Jang, and I. S. Hwang, Korea Patent 0,076,984 (2004).
4. S. R. Kim, S. K. Jang, H. J. Choi, J. K. Lee, I. C. Han, and H. R. Seong, Korea Patent 0,102,997 (2005).
5. S. R. Kim, I. C. Han, S. K. Jang, and H. R. Seong, Korea Patent 0,076,706 (2005).
6. H. J. Choi, J. S. Kim, and S. K. Jang, Korea Patent 0,041,238 (2007).
7. S. J. Park, I. C. Han, W. H. Kim, A. N. Kim, and S. K. Jang, Korea Patent 0,063,365 (2007).
8. N. M. Kim, J. M. Ha, I. C. Han, S. J. Park, W. H. Kim, and S. K. Jang, Korea Patent 0,025,980 (2007).
9. D. H. Lee and K. E. Min, Korea Patent 0,000,193 (2008).
10. Z. Czech, M. Gasiorowska, and J. Soroka, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 558 (2007).
11. H. S. Joo, Y. J. Park, H. S. Do, H. J. Kim, S. Y. Song, and K. Y. Choi, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **21**, 575 (2007).
12. D. H. Lim, H. S. Do, H. J. Kim, J. S. Bang, and G. H. Yoon, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **21**, 589 (2007).
13. Z. Czech and M. Wojciechowicz, *Eur. Polym. J.*, **42**, 2153 (2006).
14. M. Husemann, B. Bietz, W. Karmann, M. Klose, and H. Neuhaus-Steinmetz, US Patent 6,939,588 (2005).
15. K. Ebe and T. Sasaki, *J. Appl. Polym. Sci.*, **88**, 1854 (2003).
16. Y. A. Smirnova, I. V. Vasil'eva, and A. A. Persinen, *High Energ. Chem.*, **38**, 425 (2004).
17. J. G. Drobny, *Radiation Technology for Polymers*, 2nd, CRC Press, New York, p 89 (2010).