

2006 年度 2月

碩士學位論文

자외선 경화형 감압성 점착제의
합성 및 물성연구

朝鮮大學校 大學院

高分子工學科

朴 眞 成

자외선 경화형 감압성 점착제의
합성 및 물성연구

**Synthesis and Characterizations of UV-Curable
Pressure Sensitive Adhesive**

2006 年 2 月 日

朝鮮大學校 大學院

高分子工學科

朴 眞 成

자외선 경화형 감압성 점착제의
합성 및 물성연구

指導教授 洪 鎭 厚

이 論文을 工學碩士學位 申請論文으로 提出함.

2006 年 2 月 日

朝鮮大學校 大學院

高分子工學科

朴 眞 成

朴 眞 成의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 教授 柳 志 江 印

委 員 朝鮮大學校 副教授 金 俊 燮 印

委 員 朝鮮大學校 副教授 洪 鎭 厚 印

2006 年 2 月 日

朝鮮大學校 大學院

목 차

LIST OF FIGURES

LIST OF TABLES

ABSTRACT

제 1 장 UV와 열에 의한 이중경화형 아크릴 감압성 점착제

제 1절. 서론	1
제 2절. 실험	2
제 3절. 결과 및 고찰	4
1. 이중경화형 아크릴계 감압성 점착제의 합성	4
2. UV에 의한 경화시 코팅 두께가 미치는 영향	7
3. 이중 경화형 아크릴계 점착제의 열경화 거동	11
4. 이중경화형 아크릴계 점착제의 경화 공정에 따른 점착력 변화	13
제 4절. 결론	19
참고문헌	20

제 2 장 실리콘 아크릴레이트를 함유한 UV 경화형 감압성 점착제의 합성 및 물성 연구

제 1 절. 서론	21
-----------------	----

제 2 절. 실험	23
제 3절. 결과 및 고찰	25
1. 실리콘 아크릴레이트를 도입한 감압성 점착제의 합성	25
2. 합성된 점착제의 경화 거동 관찰	30
3. 실리콘 아크릴레이트가 도입된 아크릴계 감압성 점착제의 UV 광량과 도막두께가 초기점착력에 미치는 영향	33
4. 실리콘 아크릴레이트가 도입된 아크릴계 감압성 점착제의 UV 광량과 도막두께가 박리력에 미치는 영향	36
5. 실리콘 아크릴레이트가 도입된 아크릴계 감압성 점착제의 점착력에 온도가 미치는 영향	39
제 4절. 결론	41
참고문헌	42

LIST OF FIGURES

Figure 1.1. Schematic representation of photochemical crosslinking upon UV irradiation.	7
Figure 1.2. Carbonyl absorption band variations of the copolymerized benzophenone groups at the bottom of layers before and after an UV irradiation varying coating thickness.	8
Figure 1.3. Depth profile of the conversion of the externally added benzophenone after UV irradiation of 29 mW/cm ² over a wavelength 280~320nm.	10
Figure 1.4. The isocyanate IR absorption band variations of the dual curable PSAs containing 1.5 wt% polyisocyanate crosslinker (Cronate L) at heating for 6hrs at 60°C.	12
Figure 1.5. Effects of photoinitiator concentration on the peel adhesion strength of the UV only cured PSA samples.	15
Figure 1.6. Peel adhesion strength of dual curable PSA containing PI 1.0 wt% as a function of curing process. (UV cure only and UV + thermal cure)	17
Figure 2.1. Effect of the concentration of silicone acrylate on viscosity.	27
Figure 2.2. Photochemical crosslinking of an acrylic adhesive via the triplet state of copolymerized benzophenone groups in the side chain.(4-Benzophenone diethylene glycol acrylate (P-36))	29
Figure 2.3. Absorption spectra for the benzophenone and silicone acrylate PSA.	30
Figure 2.4. Real-time FTIR-ATR spectra of a silicone acrylate pressure sensitive adhesives. (silicone acrylate 10wt%)	32
Figure 2.5. Ball tack as a function of film thickness at different light intensity.(Light intensity 93.2 (mW/cm ²))	34
Figure 2.6. Ball tack as a function of film thickness at different light intensity.(Light	

intensity 39.2 (mW/cm ²)	35
Figure 2.7. The peel strength as a function of film thickness at different light intensity. (Light intensity 93.2 (mW/cm ²))	37
Figure 2.8. The peel strength as a function of film thickness at different light intensity. (Light intensity 39.2 (mW/cm ²))	38
Figure 2.9. Ball tack of UV-cured silicone acrylate PSA kept in oven at 130°C. (PSA film thickness: 20μm).	40

LIST OF TABLES

Table 1.1. The synthetic recipes of dual-curable acrylic copolymers for PSAs	5
Table 1.2. 180° Peel adhesion strength of the dual curable PSAs as the functions of coating thickness and curing process (UV curing only and UV + thermal curing)	14
Table 2.1. Formulations of the free-radical systems containing silicone acrylate. (Data are shown as percentages)	26
Table 2.2. Effect of the concentration of silicone acrylate on Tg, Td.	28

LIST OF SCHEME

Scheme 1.1. Radical polymerization of acrylic monomers for dual-curable acrylic copolymers.	4
Scheme 2.1. Synthetic route of silicone acrylate functional pressure sensitive adhesives	25

ABSTRACT

Dual-Curable Acrylic Pressure Sensitive Adhesives

Based on UV and Thermal Process

Jin-Sung, Park

Advisor : Prof. Jin-Who, Hong Ph.D.

Department of Polymer Science &
Engineering,

Graduate School of Chosun University

(1) A series of dual-curable acrylic pressure sensitive adhesives has been synthesized by radical polymerization of acrylic monomers including benzophenone, hydroxyl and alkyl groups. To investigate the optimum UV cure extent, the content of benzophenone group was varied in the range of 0.5 to 1.5%. The weight average molecular weights of the obtained polymers were in range of 300,000 to 700,000. The coated pressure sensitive adhesives were cured either by a short UV exposure to induce the grafting of acrylic polymers, or by heating for 6 hrs at 60 °C, to promote the reactions of polyisocyanates and hydroxyl groups. Both processes were monitored quantitatively by infrared spectroscopy to evaluate the dual-curing behaviors and the developed dual curable acrylic pressure sensitive adhesives were found to compensate the limitation of UV curing in thick coating thickness.

(2) Silicone acrylate (SA, 0 - 10 wt%) and other acrylic monomers including benzophenone and acrylate groups were copolymerized by radical polymerization. The effects of silicone acrylate monomer on the properties of UV-curable pressure sensitive adhesive (PSA) were investigated using Fourier-transform infrared spectroscopy with attenuated total internal reflection (FTIR-ATR), real-time infrared spectroscopy (RTIR), and various physical tests. Spectroscopic analysis showed that the characteristic absorption band at 1660 cm^{-1} (ν C=O in carbonyl) of benzophenone group was decreased when exposed to UV light, indicating the increase in the cure conversion. As the concentration of SA was increased, both ball-tack and peel strengths were decreased probably due to the flexibility of siloxane chains and lower surface energy of SA, meaning that SA enhanced the release properties of UV-curable PSA.

제 1 장 UV와 열에 의한 이중 경화형 아크릴 감압성 점착제

제 1절 서론

감압성 점착제는 라벨, 테이프, 필름과 특별한 구조용 점착제등 일상생활에서 다양한 분야에 활용되고 있다. [1-3] 용매를 기초로한 자외선 경화형 아크릴 점착제의 수요는 빠른 생산속도와 도막의 성능 및 경화 특성이 우수하여 수년간 수요가 증가되어 왔다.[4]

UV로 경화가 가능한 자외선 경화형 아크릴 점착제는 광개시제 그룹을 사슬 내에 가지고 있다. 강한 악취와 경화 후 점착 부족의 원인이 되는 저분자의 잔유물을 가지지 않는 장점을 갖도록 광개시제를 고분자 주 사슬에 결합시켰다.

자외선 경화형 점착제의 중요한 단점은 경화 시킬 수 있는 도막의 두께가 한계가 있다는 것이다. 도막 두께가 100 μm 이상일 경우 UV의 filter effect에 의해 경화가 불충분하게 이루어진다.

이 문제를 극복하기 위하여 양이온 경화 메카니즘을 자외선 경화형 점착제에 도입하였다. 그 결과, 자외선 경화형 양이온 점착제는 1~2000 μm 까지 경화를 시킬 수 있었다. 그러나, 자외선 경화형 양이온 점착제는 느린 경화 과정과 값비싼 생산비용등 여러가지 문제점을 여전히 가지고 있었다.

이에 본 연구에서는 자외선 경화형 점착제에서 경화코팅 두께의 제한을 극복하기 위하여 UV와 열경화를 동시에 진행하는 이중 경화형 점착제의 연구를 진행하였다.

이 경화 시스템은 UV에 의한 경화 반응그룹(광개시제)과 열에 의한 경화 반응그룹 (polyols to react the polyisocyanate), 이 두 가지의 작용기를 갖는다.

본 연구에서는 이중경화형 아크릴계 이중경화형 점착제를 라디칼 중합에 의한 방법으로 합성하였다. 아크릴 모노머에 benzophenone과 hydroxyl 및 alkyl 그룹을 도입하였다.

이렇게 합성된 점착제에 polyisocyanate 가교제를 배합하여 이중 경화가 가능하게 하

여 코팅하였다. 이중경화 과정은 FTIR-ATR을 이용하여 모니터링 하였다. UV경화 범위의 점착제 도막 두께의 영향에 대하여 연구하였고, 두꺼운 도막 두께에서의 UV경화의 제한을 보완하기 위하여 열경화 방법을 도입하고 이러한 도막의 물성 변화를 측정하였다.

제 2절 실험

2-Ethylhexyl acrylate(2-EHA), 2-Hydroxyethyl methacrylate(2-HEMA), acrylic acid, dimethylaminoethyl methacrylate, benzophenone, 2,2'-azodiisobutyronitrile (AIBN)은 Aldrich Chemical Co. Ltd사의 1급시약을 정제없이 사용하였다. 아크릴 광개시제(4-benzophenone diethyleneglycol acrylate)는 SK UCB(Korea)사의 P-36를 사용하였고, 중합금지제로 trimethylolpropane tri(3-mercaptopropionate)(TTMA)는 Buruno Bock Chemische Fabrik사 것을 사용하였다.

이중 경화형 감압성 점착제는 20%의 2-Ethylhexyl acrylate(2-EHA)와 7%의 2-Hydroxyethyl methacrylate(2-HEMA), 70%의 butyl acrylate, 2.5%의 acrylic acid와 0.5%의 4-benzophenone diethyleneglycol acrylate를 바탕으로 AIBN에 의한 라디칼 중합으로 합성하였고, 전체 중합은 유기용매인 ethyl acetate에서 합성하였다. 합성물의 고형분은 전체 중합물의 55 wt%였다.

두께별로 코팅된 도막과 기재 사이의 UV 경화시 계면 변화를 분석하기 위해 사용한 적외선 분광계는 FT-IR/ATR (Spectrum GX, PerkinElmer)을 사용하여 측정하였다. 입사광 45° 각도로 투과·반사되는 ZnSe를 사용하였으며, scan 횟수는 128회 resolution 8cm⁻¹로 실험하였다. 점착제 도막 표면의 ZnSe cell의 샘플 투과 깊이는 2 μm(Ge 는 0.5μm)이다.

점착제의 코팅 두께는 20~100 μm가 되도록 하였다.[5] 식염셀에 점착제를 코팅하여 ATR ZeSe 셀 위에 덮고 수직으로 UV를 조사하여 점착제 도막 밑면의 경화도를 조사하였다. UV-spotcuring (EFOS UV system)을 사용하여 메탈-할라이드 램프에서 방출된 UV를 광파이버를 통해 점착제 코팅면에 조사하였다. 이때 방출되는 UV의 파장

범위는 280~320 nm이고 UV-B의 광량은 29 mW/cm²였다.

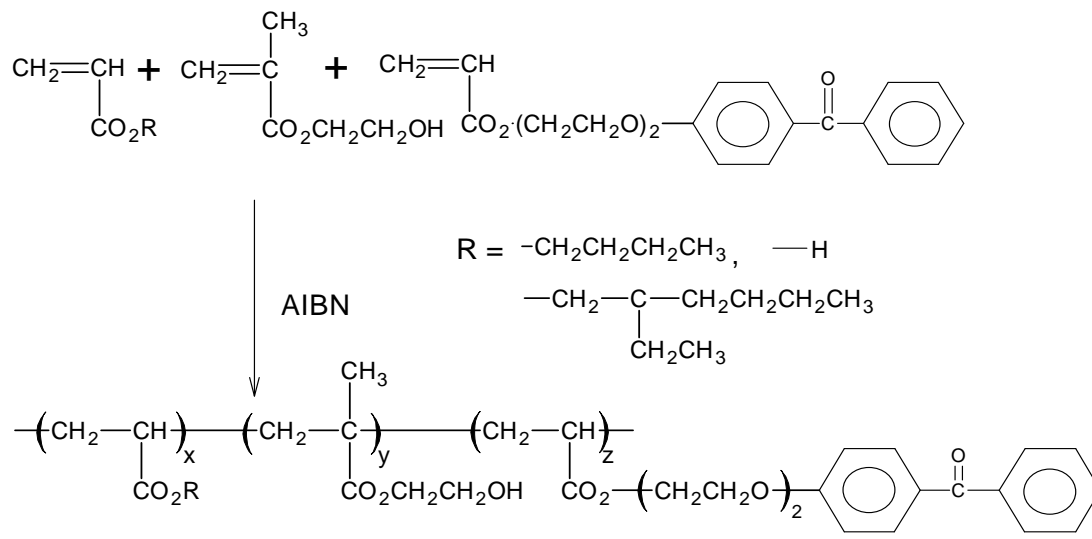
점착제 물성 측정은 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 코로나 처리된 PET 필름위에 polyisocyanate 가교제를 아크릴 공중합체에 넣어 열에 의한 가교가 가능하도록 하였다.

도막의 두께를 50, 62.3, 75.0 μm로 코팅한 후, 80℃ 오븐에서 5분간 용매를 제거하였다. 이를 UV경화 시킨 후 60℃ 온도조건 하에서 24시간 동안 방치하였다. 이를 180° 박리력 측정을 하였다. ASTM D3654의 Tinus Olsen의 H5KS에 의한 방법을 사용하여 박리 각도를 180°로 하고 분당 300 mm의 박리 속도로 측정하였다.

제 3절 결과 및 고찰

1. 이중 경화형 아크릴계 감압성 점착제의 합성

이중 경화형 아크릴계 점착제를 합성하기 위하여 광개시제와 알킬그룹, 하이드록실 그룹을 라디칼 중합에 의한 방법으로 합성하였다. 이 과정을 Scheme 1에 나타내었다.



Scheme 1. Radical polymerization of acrylic monomers for dual-curable acrylic copolymers.

아크릴레이트 광개시제로는 4-benzophenone diethyleneglycol acrylate를 고분자 주사슬에 직접 결합시켜 가교 후에 저분자량의 잔유물을 갖지 않는 장점을 갖도록 하였다. 아크릴계 점착제를 합성하기 위한 배합표를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. The synthetic recipes of dual-curable acrylic copolymers for PSAs

Ingredients	Reactor charge			
	PI 0.5wt(%)	PI 0.5wt(%) +amine	PI 1.0 wt(%)	PI 1.5 wt(%)
2-Ethylhexyl acrylate	58.1	58.1	58.1	58.1
2-Hydroxyethyl methacrylate	20.21	20.21	20.21	20.21
Butyl acrylate	202.63	202.63	202.63	202.63
Acrylic acid	8	8	8	8
4-Benzophenone diethylene glycol acrylate	1.374	1.314	2.748	4.122
Trimethylopropane tri(3-mercaptopropionate)	0.1	0.1	0.2	0.2
Dimethylaminoethyl Methacrylate ¹		0.687		
AIBN/acetone	1.59/18.2	1.59/18.2	1.59/18.2	1.59/18.2
Ethyl acetate	286	286	286	286

¹Dimethylaminoethyl methacrylate was used as an amine synergist for the benzophenone initiated UV curing.

최적의 UV경화 조건을 조사하기 위하여 benzophenone 그룹의 농도를 0.5~1.5%의 범위까지 다양하게 적용시켰다.

Czech의 논문에 따르면 아크릴레이트 광개시제의 농도가 증가함에 따라 점착제 중합물의 점도가 증가된다는 결과가 나와있다.[6,7]

이에 따라, 중합물의 분자량과 점도를 조절하기 위하여 중합금지제 trimethylolpropane tri(3-mercaptopropionate)(TTMA)를 0.03~0.06% w/w 범위내에서 넣어주었다.

점착제 중합물의 무게평균 분자량은 300,000~700,000 mPas의 범위를 Gel permeation chromatography(GPC)를 통하여 측정하였다.

합성된 아크릴계 점착제에 polyisocyanate crosslinker(Coronate L)을 넣어 UV와 열에 의한 이중경화가 가능하도록 배합하였다.

점착제 코팅 후 약간의 열을 가하여 용매를 증발시킨 후에 아크릴 고분자간의 grafting을 시키기 위하여 두 가지의 경화 공정을 진행하였다. 첫 번째 방법은 UV조사만으로 경화를 시켰고, 두 번째 방법은 짧은 UV조사와 함께 하이드록실 그룹의 반응을 촉진시키기 위하여 6시간동안 60°C의 조건으로 열을 가하여 경화 시켰다.

이 두 과정을 FTIR-ATR을 이용하여 정량적으로 조사하였다. IR은 UV와 열에 의해 경화된 점착제에서 변화된 화학적 변화를 정확하게 검사하기 위한 한 가지 방법으로 인정되기 때문이다.

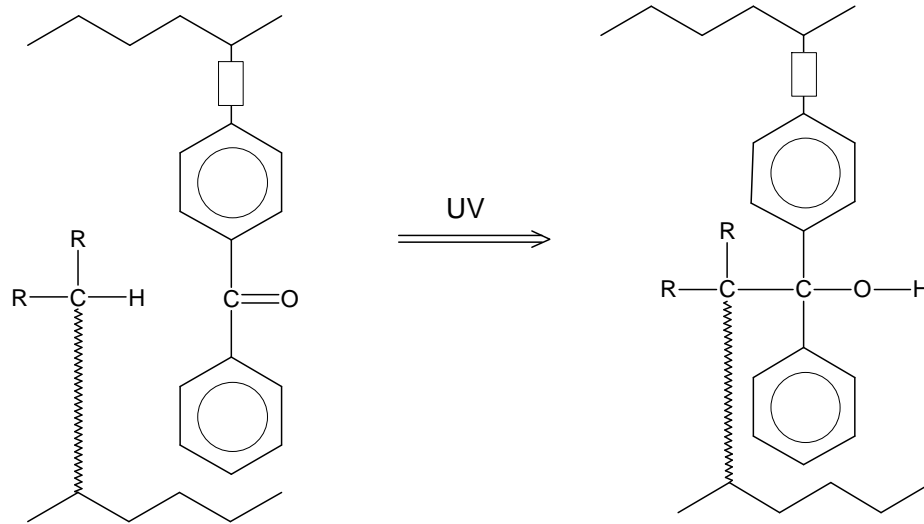


Figure 1. Schematic representation of photochemical crosslinking upon UV irradiation.

2. UV에 의한 경화시 코팅 두께가 미치는 영향

Figure 1은 자외선 경화형 점착제의 광경화 메커니즘을 보여준다. 중합된 점착제를 UV조사를 하였을 경우 자외선에 의해 여기된 벤조페논의 카르보닐 그룹은 고분자 backbone으로부터 수소를 빼앗고, 점착제에서 가교네트워크를 이끄는 탄소 라디칼과 함께 재결합한다. 아크릴 점착제의 UV에 의한 광화학적 반응동안 사슬에 결합되어있는 benzophenone 그룹들의 특징적인 흡수 밴드는 1663 cm^{-1} ($\nu\text{ C=O}$)에서 관찰되어진다. 그러나, 합성된 점착제에 포함된 광개시제의 양이 작아서 카르보닐그룹의 흡수피크를 관찰하기가 어렵기 때문에 추가적으로 UV조사동안 카르보닐의 피크의 변화를 조사하기 위하여 합성된 점착제에 benzophenone 2 wt%를 배합하였다. 흡수의 변화는 성공적으로 나타났다. 비록 아쉬운 점은 후경화가 일어나지 않은 까닭에 실시간으로 경화과정을 모니터링을 하지 못하였다.

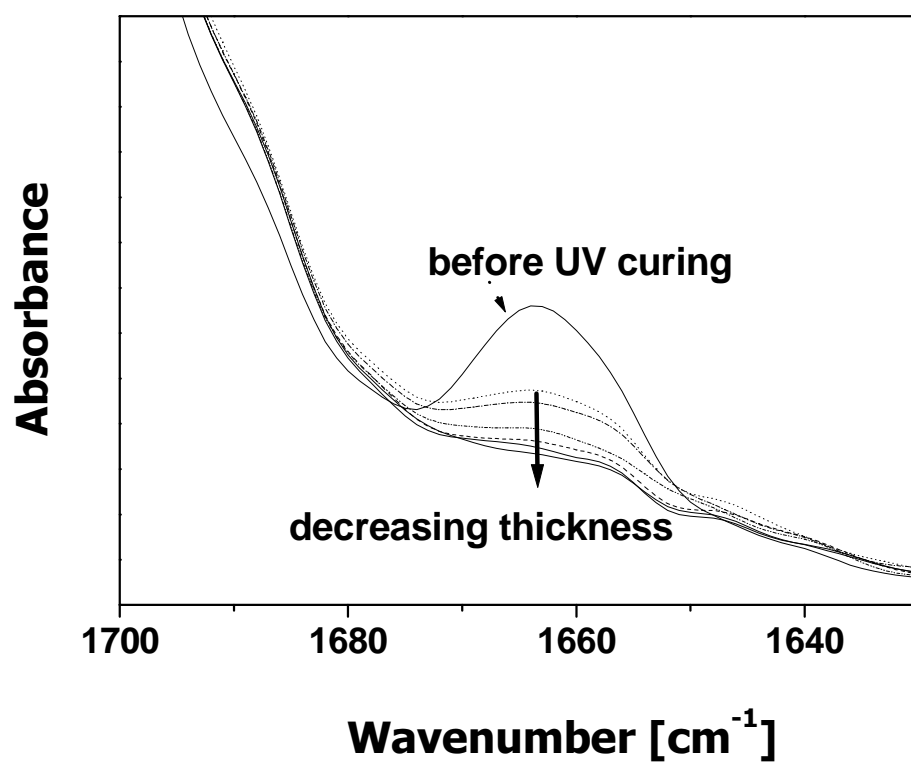


Figure 2. Carbonyl absorption band variations of the copolymerized benzophenone groups at the bottom of layers before and after an UV irradiation varying coating thickness.

Figure 2는 합성된 아크릴 점착제를 각기 다른 두께로 코팅을 하고, 코팅 바닥면을 UV에 의한 경화 전·후의 변화를 나타낸 것이다. 합성된 아크릴 점착제에 2 wt%의 benzophenone을 넣어 carbonyl의 흡수 피크를 측정하였을 때 1663cm^{-1} 에서 분명하게 나타났다. 벤조페논 그룹들의 전환율은 UV 광량과 파장에 영향을 많이 받았다. UV의 광량에 따라서 전환속도가 달라졌고, 단파장 영역에서의 벤조페논의 강한 흡수가 일어나 UV-A 보다는 UV-B나 UV-C가 경화에 더 효율적이었다.

이에 본 연구에서는, UV의 파장범위는 280~320nm에 광량은 29 mW/cm^2 로 정하였다. Figure 2는 코팅 밀면에 벤조페논 그룹의 흡수가 코팅 두께를 두껍게 할수록 점차적으로 감소함을 나타내고 있다. 벤조페논 그룹의 inner filter 효과는 코팅의 두께가 증가할수록 반응을 지연시킨다. Figure 2에서 카르보닐 흡수 피크 범위를 적분하여 코팅도막 두께에 따른 벤조페논의 전환율로 바꿀 수 있다.

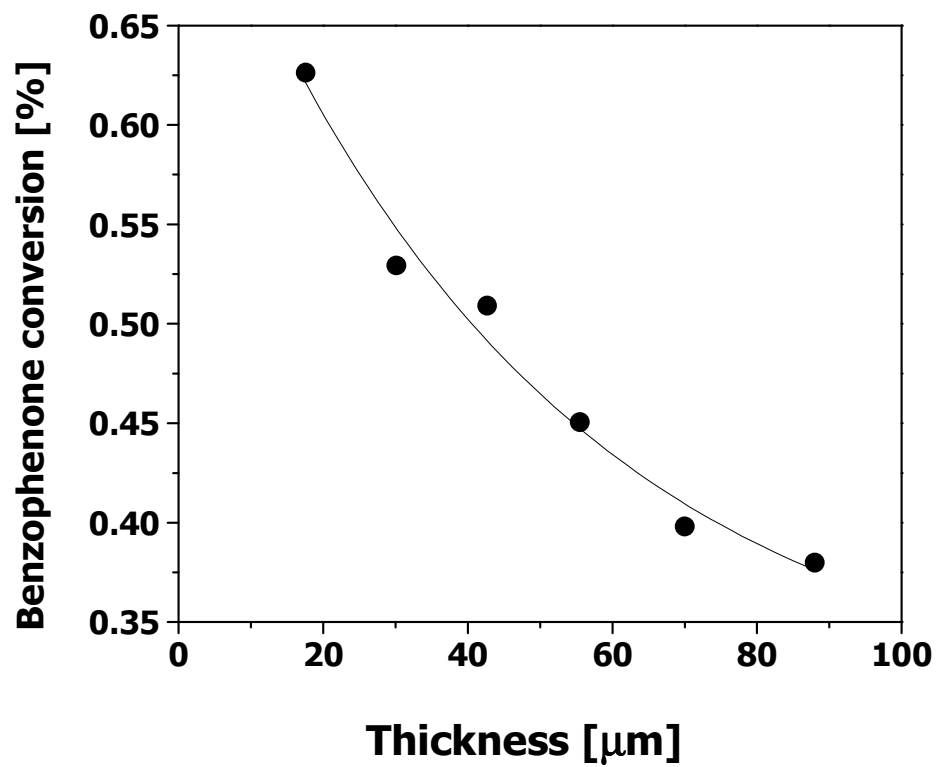


Figure 3. Depth profile of the conversion of the externally added benzophenone after UV irradiation of 29 mW/cm^2 over a wavelength $280 \sim 320 \text{ nm}$.

Figure 3에서는 UV 경화 후의 벤조페논 그룹의 전환율을 그래프로 나타내었다. 벤조페논 그룹의 전환율은 점착제의 코팅 두께가 증가함에 따라 점차적으로 감소했고, UV 경화 두께의 한계는 $100\mu\text{m}$ 로 나타났다. Scherzer 등은 다양한 도막 두께에 따른 벤조페논 그룹의 전환율을 보고하였다.[8,9] 그들은 벤조페논 그룹이 코팅두께가 증가함에 따라 점차적으로 전환율이 감소함을 비슷한 실험결과에서 보여주었다. 그러므로, 우리는 불충분한 UV경화를 열경화를 더해줌으로써 도막 두께의 한계를 극복할 수 있음을 실험하였다.

3. 이중 경화형 아크릴점착제의 열경화 거동

경화가 진행됨에 따라 폴리우레탄 network의 구조를 만드는 열경화 반응을 모니터링하기 위하여 FTIR-ATR로 이중 경화형 점착제의 반응을 측정하였다.

합성된 아크릴계 점착제와 polyisocyanate crosslinker (Coronate L from Polyurethane Industry Co. Ltd., Japan) 열경화 가교제를 준비하였다. 열경화에 의한 경화 과정을 모니터링하기 위하여 합성된 점착제에 1.5 wt%의 polyisocyanate가교제를 배합하여 사용하였다. 필름 두께를 $28\mu\text{m}$ 로 석영 셀위에 코팅한 후 60°C 에서 6시간동안 경화시키면서 시간에 따라 NCO의 함량을 FTIR-ATR로 측정하였다.

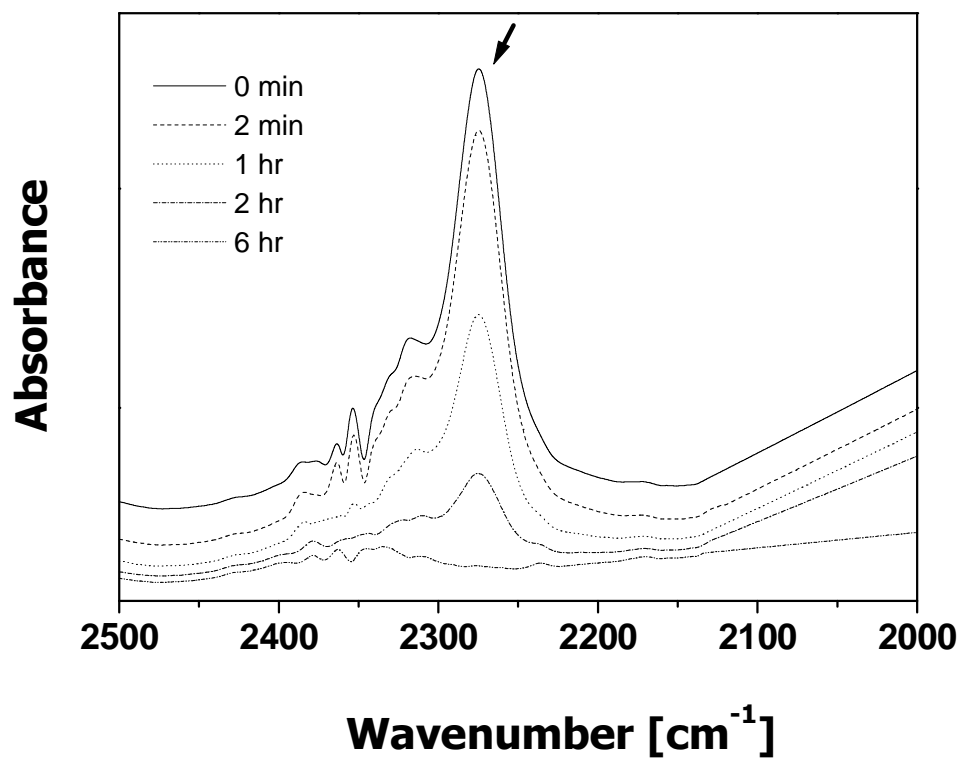


Figure 4. The isocyanate IR absorption band variations of the dual curable PSAs containing 1.5 wt% polyisocyanate crosslinker (Cronate L) at heating for 6hrs at 60°C.

Figure 4에서의 IR데이터에서 보여지듯이 UV 조사 후에도 완전한 경화가 이루어 지지 않았음을 확인할 수 있다. Figure 4에서 중요한 점은 2270 cm^{-1} 의 isocyanate(-NCO) 그룹의 stretching mode에 의한 피크가 열경화 시간이 진행됨에 따라 사라지는 것이다.

이는 열경화에 공정에 의해서 polyisocyanate 가교제가 점착제 사슬의 hydroxyl 그룹과 polyurethane network를 이루면서 천천히 반응이 가기 때문이다. 열경화 공정만으로 완전한 경화가 이루어지는 조건은 60°C에서 6시간 정도가 지나야함을 알수 있었다. UV에 의한 경화공정을 추가할 경우 빠른 생산 line speed를 갖을 수 있을 것이다.

4. 이중경화형 아크릴계 점착제의 경화 공정에 따른 점착력 변화 측정

감압성 점착제가 실제 적용되는 도막두께는 10~130 μm 의 범위내에서 사용되어진다. 점착력은 점착제와 기재간의 점착력을 측정하는 것으로 도막의 가교도에 따라 영향을 받는다. 점착제의 최종목표는 균일한 점착력을 갖도록 하는데 있다.

Table 2에는 도막 두께와 광개시제 함량에 따른 180° 박리력을 UV단독, UV조사 후 열에 의한 경화를 1시간, 6시간동안 실시하였을 경우의 점착력을 나타내었다. 실험결과에 따르면 점착력을 줄이는 방법은 고분자 사슬간의 가교도를 높이거나 분자 사슬간의 응집력을 높여야 함을 확인하였다.

Table 2. 180° Peel adhesion strength of the dual curable PSAs as the functions of coating thickness and curing process (UV curing only and UV + thermal curing)

PI Contents	Coating Thickness(μm)	Adhesion(kgf) UV curing only	Adhesion(kgf) of UV+thermal curing after 1hr	Adhesion(kgf) of UV+thermal curing after 24hrs
0.5	50.0	0.73861	0.29929	0.16837
	62.5	0.75932	0.69502	0.13664
	75.0	0.83600	0.87114	0.20607
1.0	50.0	0.55549	0.29716	0.18882
	62.5	0.81637	0.32041	0.23734
	75.0	0.85682	0.58732	0.35742
1.5	50.0	0.41485	0.34924	0.19375
	62.5	1.03110	0.57983	0.30274
	75.0	1.09254	0.63907	0.38809
0.5+ amine	50.0	0.46559	0.20743	0.41570
	62.5	1.53025	0.25111	0.34721
	75.0	1.00739	0.32753	0.43982

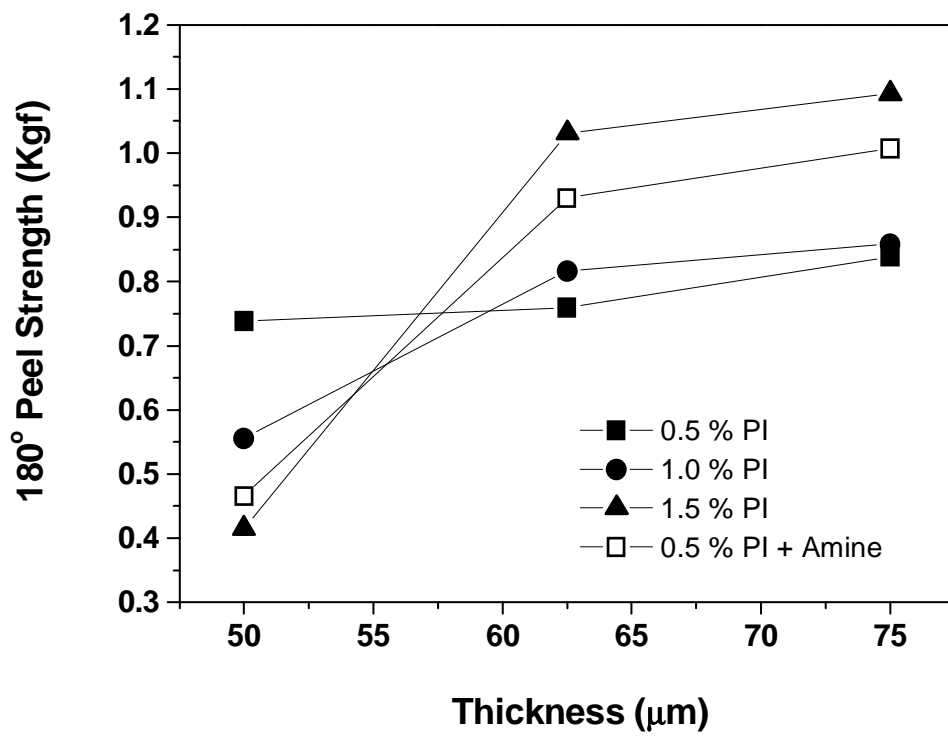


Figure 5. Effects of photoinitiator concentration on the peel adhesion strength of the UV only cured PSA samples.

Figure 5는 UV단독으로 경화를 하였을 경우 광개시제의 함량에 따른 180° 박리력을 측정하여 그림으로 나타낸 것이다. 광개시제 벤조페논의 함량은 0.5~1.5%이다. Figure 5을 보면 UV 경화단독으로 경화하였을 경우 도막 두께에 따른 점착력의 변화가 큼을 알수있다. 광개시제의 함량이 0.5~1.5 wt%로 증가하여도 도막의 두께에 따라 균일한 점착력을 갖지 않음을 알수 있다. 이러한 변화정도는 광개시제의 함량이 더 많아 질수록 점착력의 변화가 크다. 이는 Figure 3의 실험의 결과와도 일치하는 결과이다. 광개시제의 함량이 증가할수록 표면에서 광개시제 분자들이 UV를 흡수하여 라디칼을 생성하기 때문에 밑면까지 UV파장이 침투하지 못하기 때문에 점착제 도막 전체의 가교도를 떨어뜨려 점착력 상승의 원인이 된다. 이러한 영향은 0.5 wt% 광개시제 함량에 amine을 synergist로 사용했을 때도 똑같은 경향을 보인다. 이러한 결과로 amine synergist가 두꺼운 점착제 도막의 UV경화 효율을 높이는데 도움을 주지 못한다는 것을 확인하였다. 그러나, 얇은 도막 두께에서는 과산화물 라디칼에 의한 코팅 표면의 경화도 증가에는 효율적임을 확인하였다.[11]

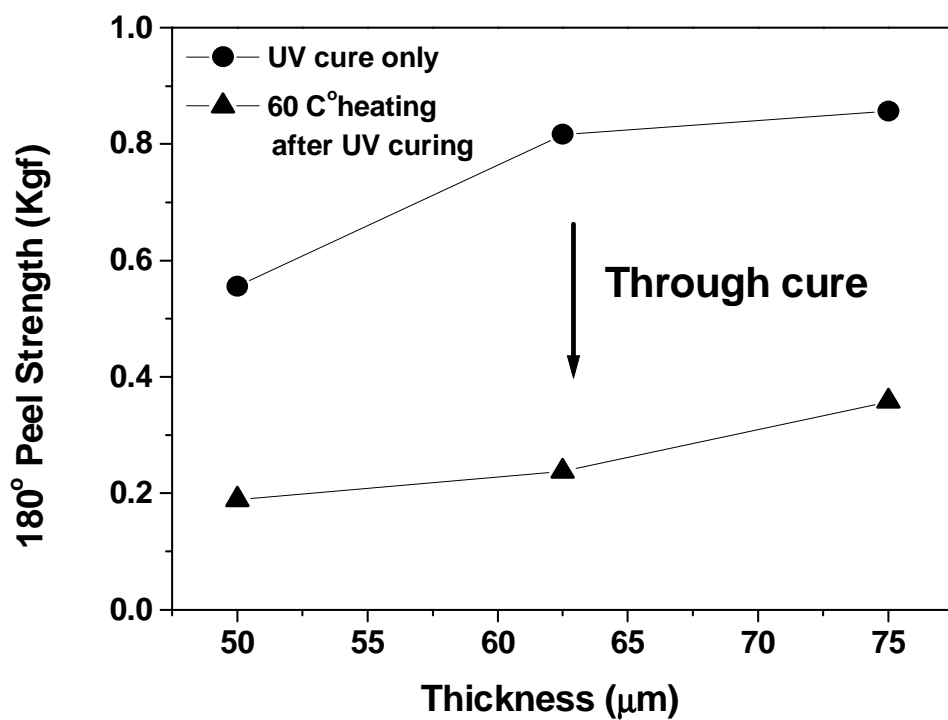


Figure 6. Peel adhesion strength of dual curable PSA containing PI 1.0 wt% as a function of curing process. (UV cure only and UV + thermal cure)

Figure 6은 UV 단독경화와 UV와 열에 의한 이중경화 이 두 공정에 따른 점착력의 변화를 그래프로 도식화하였다. UV 단독으로 경화한 경우에는 점착제 도막 두께에 따라 점착력이 변화 폭이 큰 반면 이중경화 공정을 도입한 경우에는 도막 두께에 따른 점착력의 변화 폭이 크지 않음을 알 수 있었다.

이러한 실험결과를 바탕으로 본 연구에서 합성한 UV와 열을 이용하여 이중경화형 아크릴계 감압성 점착제가 도막의 두께가 증가할수록 UV 단독 경화만으로는 부족한 경화도를 보완함을 확인하였다.

제 4절 결 론

이중 경화형 아크릴 감압성 점착제를 라디칼 중합에 의한 방법으로 합성하였다. 아크릴 모노머에 benzophenone, hydroxyl 및 alkyl 그룹을 도입하여 이중경화가 가능하게 하였고, 중합된 감압성 점착제를 UV 조사만을 통한 아크릴 사슬간 가교와 UV와 함께 60℃에서 6시간 동안 방치하여 열에 의한 polyisocyanate와 hydroxyl간의 가교, 이 두가지 방법을 적용하여 경화하고 경화거동을 모니터링 하였다.

1. 중합된 점착제를 일정시간 UV를 조사하여 경화 후 광개시제의 잔량을 FTIR-ATR을 이용하여 경화거동을 관찰하였다. 도막의 밑면을 측정한 결과 도막의 두께가 증가할수록 inner effect에 의하여 밑면까지 경화가 불충분하게 이루어져 광개시제가 잔류하고 있음을 확인하였다.

2. Peel adhesion과 Ball tack 테스트를 통하여 UV만으로 경화하였을 경우와 UV와 열에 의한 이중경화를 하였을 경우의 점착력 변화를 측정하였다. 실험결과 자외선이 도막을 투과하는 깊이에 한계가 있기 때문에 열에 의한 경화공정을 더하였을 경우 불충분한 경화도를 보완하여 매우 두꺼운 코팅에도 UV 단독 경화방법보다 낮은 점착력을 나타냄을 확인하였다.

참고문헌

1. Satas, D. In Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, Satas, D., Ed.; 1999; Van Nostrand Reinhold: New York, p. 1-21
2. Benedek, I., Heymans L.J. Pressure Sensitive Adhesive Technology, New York, Marcel Dekker Inc. 1997, p.1-3.
3. Varanese, D. V. *Adhesives Age*, 2000; 4:2
4. Malik, R. *RadTech Report*, May/June, 2001: 25.
5. Dobman, A. "New Development and Applications in UV curable hotmelt pressure sensitive adhesives" Afera Seminar, 2002 september session: Netherlands.
6. Czech Z., *European Polymer Journal*, 2004, 40, 2221.
7. Czech Z., *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 87, 1354.
8. Schumacher, K.H., Lim, H., Tsukamoto, T. *RadTech Asia*, 2003, 512.
9. Scherzer T., Tauber A., Mehnert R., *Vibrational Spectroscopy*, 2002, 29, 125.
10. Tauber, A., Scherzer, T., Weiß, I., Mehnert R., *Proceedings of RadTech Asia 2001*, 403.
11. Allen, N.S., Johnson, M.S., Oldering, P.K.T., Salim, S., *In Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints*, Oldring, P.K.T. Ed.; 1991, SITA technology; Vol.2; p. 153-156.

제 2 장 실리콘 아크릴레이트를 함유한 신규의 UV 경화형 감압성 점착제의 합성 및 물성연구

제 1절 서론

WTO 및 Green Round 등 국제 협약에 따라 전 세계는 어느 때보다도 환경 친화적인 제품 생산 기술에 박차를 가하고 있다. 감압성 점착제의 경우에도 실리콘계, 아크릴계, 고무계 및 핫멜트계가 있다. [1-3] 그러나, 현재는 주로 VOC를 함유한 열경화 시스템들이기 때문에 환경 친화적인 자외선 경화형 점착제 개발이 시급히 요구되고 있다. [4,5] 현재 자외선 경화가 가능한 올리고머나 모노머등 원료 수배면에서 비교적 유리한 분야는 아크릴레이트계의 라디칼 중합형, 폴리엔/폴리티올계의 라디칼 부가형, 에폭시 및 비닐 에테르계의 양이온 중합형 등이 있으나 그 중에서도 가장 다양한 종류의 올리고머들과 광중합 개시제들이 있는 아크릴레이트계에 대한 제품 개발 및 연구가 매우 활발한 편이다. 아크릴레이트계는 상온, 상압 하에서도 주쇄에 여러 관능기들을 도입 할 수 있어 개질 및 합성이 용이할 뿐 아니라 투명 코팅이 가능하고 점착제로서의 물리, 화학적 제반 특성들도 대체로 양호한 편이어서 현재 가장 많이 쓰이고 있다. [6-8] 그러나, 자외선 경화형 점착제로서 사용하기에는 아크릴계 올리고머의 점도가 너무 높아 도포성이 현저히 떨어질 뿐만 아니라 경화 후에도 점착력이 너무 강해 박리시 피착체에 손상을 주거나 잔사가 남는 문제점을 야기 시키고 있다. 이러한 기존의 아크릴계 올리고머의 단점들을 극복하기 위한 노력의 일환으로, 핫 멜트화 하여 도포성을 향상 시키거나 Chaintransfer Agent를 첨가하여 분자량을 조절함으로써 점착력을 제어하려는 시도 등이 진행되어 왔다. [9] 하지만, 두 가지 방법들 모두 고에너지 및 휘발성 유기용매 배출 등 환경 친화적인 접근 방법들이 되지 못한다.

현재 산업체에서는 기본적인 점착 물성들을 모두 만족시키면서 특히 적절한 점착력(잔사가 남지 않는) 및 유연 물성이 뛰어난 저가의 점착제 개발이 요구되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 기존의 아크릴계 올리고머의 장점을 살리면서도 단점을 극복할

수 있도록 아크릴 분자쇄내에 실리콘 그룹을 도입하여 표면 및 유연 물성을 개선하고 반응형 광개시제를 이용하여 아크릴 분자쇄에 광개시제를 도입 시킴으로써 경화 후 물리 화학 및 기계적 환경 변화에 따라 점착물성 변화를 초래하지 않도록 설계하여 신규의 점착제를 합성하고 그 물성들을 조사하였다.

제 2절 실험

2-Ethylhexyl acrylate(2-EHA), acrylic acid, dimethylaminoethyl methacrylate, benzophenone, 2,2'-azodiisobutyronitrile (AIBN)은 Aldrich Chemical Co. Ltd사의 1급 시약을 정제없이 사용하였고, Vinyl Acetate는 Dong Yang chemical(Korea), Ethyl Acrylate는 Junsei Chemical(Japan), Silicone Acrylate는 오성 폴리텍사의 FM-0721를 그대로 사용하였다. 아크릴 광개시제(4-benzophenone diethyleneglycol acrylate)는 SK UCB(Korea)사의 P-36를 사용하였고, 중합금지제로 trimethylolpropane tri(3-mercaptopropionate)(TTMA)는 Buruno Bock Chemische Fabrik사 것을 사용하였다.

실리콘 아크릴레이트가 도입된 점착제는 25%의 2-Ethylhexyl acrylate(2-EHA)와 1~10%의 Silicone Acrylate, 20%의 butyl acrylate, 2.5%의 acrylic acid와 0.5%의 4-benzophenone diethyleneglycol acrylate를 바탕으로 AIBN에 의한 라디칼중합으로 합성하였고, 전체 중합은 유기용매인 ethyl acetate에서 합성하였다. 합성물의 고형분은 전체 중합물의 50 wt%였다.

두께별로 코팅된 도막과 기재간의 계면 변화를 분석하기 위하여 적외선 분광계 React IR 1000(ASI Applied system)를 사용하여 측정하였다. Scan을 64회, resolution을 8 cm^{-1} 로 setting 한 후 1분 동안의 경화거동을 diamond composite insertion probe를 갖고 있는 React IR 1000(ASI Applied system)을 이용하여 관찰하였다. 자외선에 의한 경화는 metal halide 램프(EFOS UV System)에 필터를 장착하여 45.6 mW/cm^2 흡수 강도의 280~320 nm 파장영역을 선택적으로 조사하고, 광파이버를 이용하여 probe로부터 5 cm 높이에서 1분 동안 조사하였다.

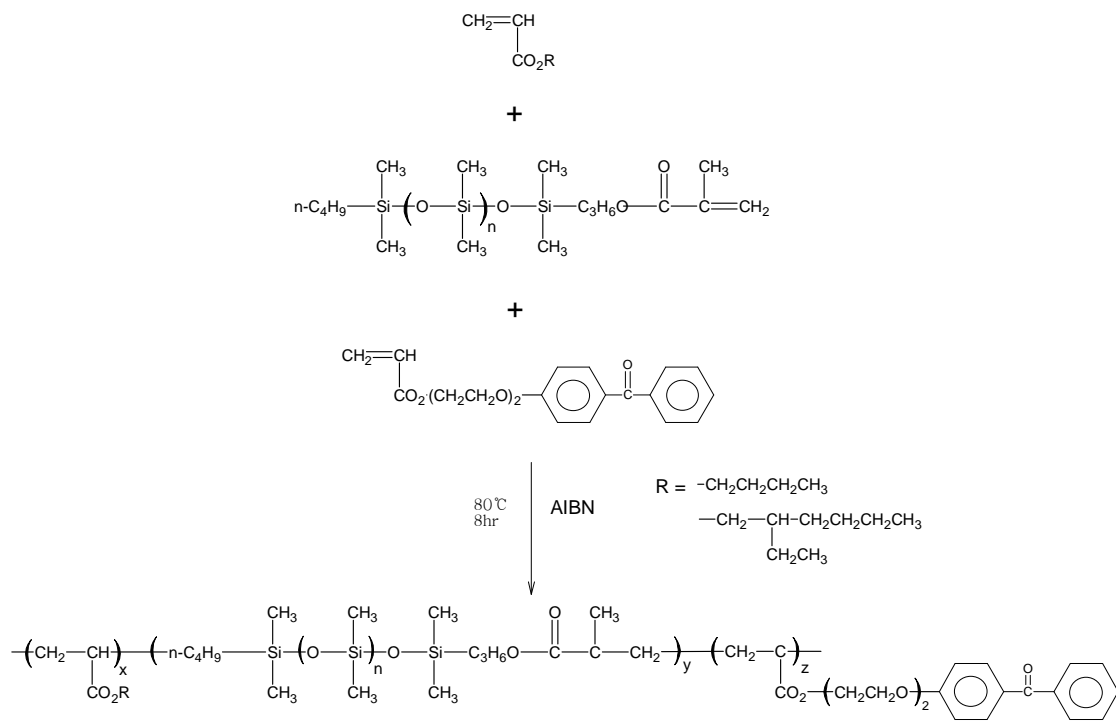
점착제 물성 측정은 다음과 같은 방법으로 측정하였다. 코로나 처리된 Poly ethylene terephthalate(PET) 필름위에 점착제를 코팅하였다. 도막의 두께는 9.14, 32, 50, 77.7 μm 로 코팅한 후, 80°C 오븐에서 5분간 용매를 제거하였다. 이를 UV 광량이 93.2, 39.2 mW/cm^2 으로 경화시켰다. 이를 180° 박리력 측정을 하였다. ASTM D3654의 Tinus

Olsen의 H5KS에 의한 방법을 사용하여 박리 각도를 180° 로 하고 분당 300 mm이 박리 속도로 측정하였다. 초기점착력 측정은 점착제 시험법의 기준(PSTC-6)에 의거 30° 의 경사판 위에 점착테이프를 고정하여 100 mm 상단에서 볼을 굴려서 멎는 볼의 최대경의 크기(Ball Number)로 점착력을 측정하였다.

제 3절 결과 및 고찰

1. 실리콘 아크릴레이트를 도입한 감압성 점착제의 합성

실리콘 아크릴레이트를 도입한 아크릴계 점착제를 합성하기 위하여 광개시제와 알킬 그룹, 실리콘 아크릴레이트 그룹을 라디칼 중합에 의한 방법으로 합성하였다. 이 과정을 Scheme 1에 나타내었다.



Scheme 1. Synthetic route of silicone acrylate functional pressure sensitive adhesives.

아크릴레이트 광개시제로는 4-benzophenone diethyleneglycol acrylate를 고분자 메인 사슬에 직접 결합시켜 가고 후에 저분자량의 잔유물을 갖지 않는 장점을 갖도록 하였다.

아크릴계 감압성 점착제를 합성하기 위한 배합표를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Formulations of the free-radical systems containing silicone acrylate (Data are shown as percentages)

Formulation	SA 0wt%	SA 0.5wt%	SA 1wt%	SA 5wt%	SA10wt%
2-Ethylhexyl acrylate	54.5	54	53.5	43.5	49.5
Butyl acrylate	35	35	35	35	35
Ethyl acrylate	5	5	5	5	5
Vinyl acetate	5	5	5	5	5
4-Benzophenone diethylene glycol acrylate	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
Silicone acrylate	-	0.5	1.0	5	10
Ethyl acetate	100	100	100	100	100
AIBN/Acetone	0.3184 /3.64	0.3184 /3.64	0.3184 /3.64	0.3184 /3.64	0.3184 /3.64
Trimethylpropane tri(3-mercaptopropionate)	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
Acryl acid	2	2	2	2	2

실리콘 아크릴레이트 도입에 따른 점도와 점착력의 변화를 관찰하기 위하여 실리콘 아크릴레이트 그룹의 농도를 0.5~10 wt%의 범위까지 다양하게 적용시켰다. 점착제 제조에 있어서 점도는 점착물성 뿐만 아니라 반응시간과 반응조건을 결정하는 중요한 기준으로 작용한다.[10] 점착제 중합물의 점도를 Figure 1에 나타내었다. 아크릴계 점착제에 실리콘 그룹이 도입함으로써 낮은 표면 장력과 사슬의 유연성 때문에 점도 상승과 점착력 증가를 방지하여 적절한 도포성과 작업성을 갖도록 하였다. 그러나, 실리콘 아크릴레이트의 함량이 7 wt%가 되면 넘어가면 점착제의 점도가 너무 낮아지고, 점착제의 생산 가격도 상승하는 결과를 갖기 때문에 실리콘 아크릴레이트의 함유량은 5 wt%가 적절함을 확인하였다.

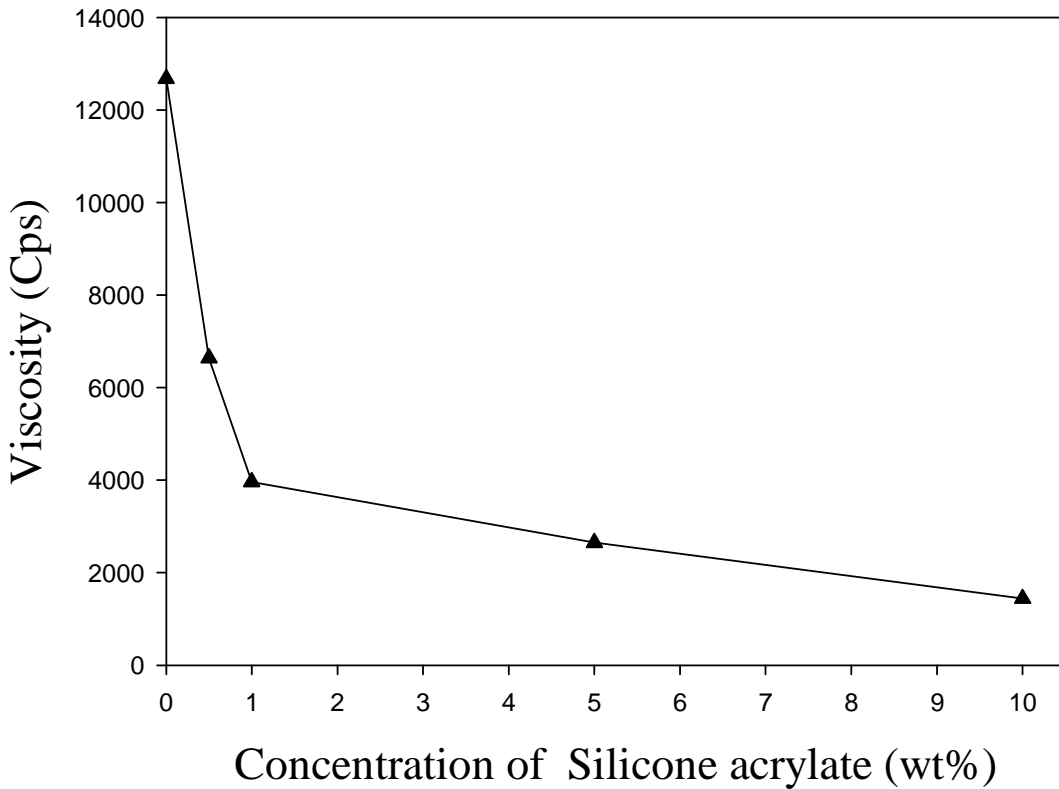


Figure 1. Effect of the concentration of silicone acrylate on viscosity.

합성된 점착제의 주요 물성을 측정하여 Table 2에 정리하였다. 일반적으로 적당한 단량체는 탄소수 4~17개의 탄소 원자를 가지고 있는 알킬 아크릴레이트 및 알킬 메타크릴레이트가 적당하다.[11] 분자량이 높을 경우 점착제의 응집력이 떨어지게 되고 Tg가 높을 경우에는 점착제의 유동성이 저하되어 점착력이 낮아짐으로 점착제가 상온에서 우수한 Tack력을 보이려면 유리전이온도가 -30°C 이하가 되도록 모노머의 선정과 비율, 중합과정 등을 합성 배합에 적용하여 합성 하였다.

Table 2. Effect of the concentration of silicone acrylate on Tg, Td.

Silicone Acrylate Contents(wt%)	Tg ($^{\circ}\text{C}$)	Td ($^{\circ}\text{C}$)
0	-47.55	391.19
0.5	-44.31	394.44
1	-43.78	394.66
5	-42.29	395.68
10	-40.96	396.63

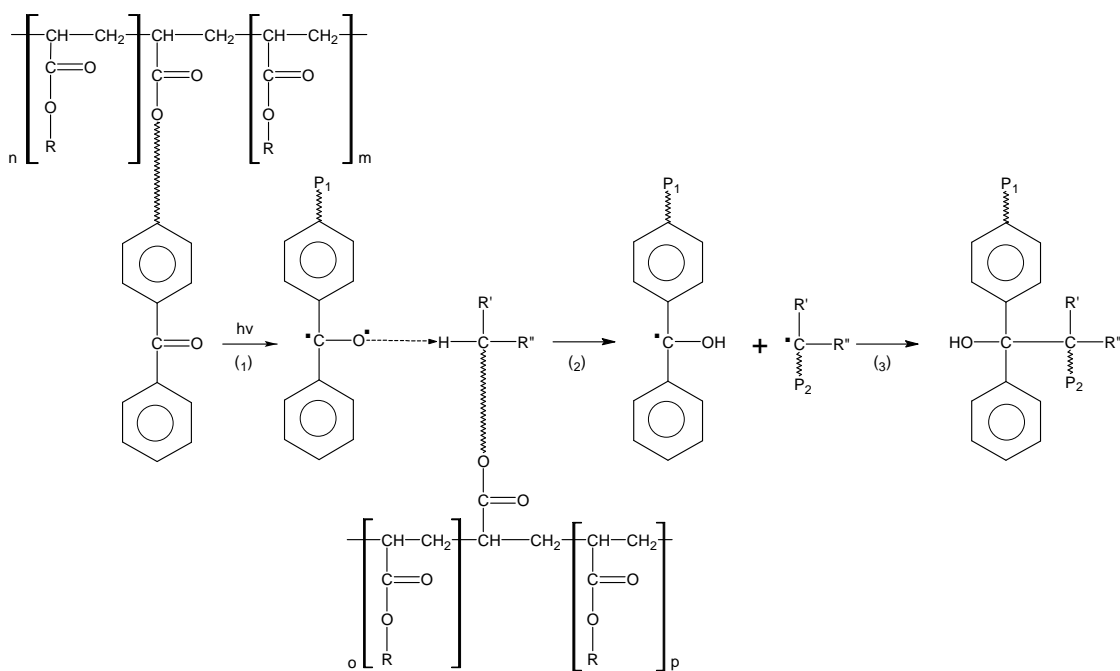


Figure 2. Photochemical crosslinking of an acrylic adhesive via the triplet state of copolymerized benzophenone groups in the side chain.(4-Benzophenone diethylene glycol acrylate (P-36))

2. 합성된 점착제의 경화 거동 관찰

Figure 2는 자외선 경화형 점착제의 광경화 메커니즘을 보여준다. 중합된 점착제에 UV를 조사 하였을 경우 UV에 의해 여기된 벤조페논의 카르보닐 그룹은 고분자 backbone으로부터 수소를 빼앗고, 점착제에서 가교 네트워크를 이끄는 탄소 라디칼과 함께 재결합 한다.

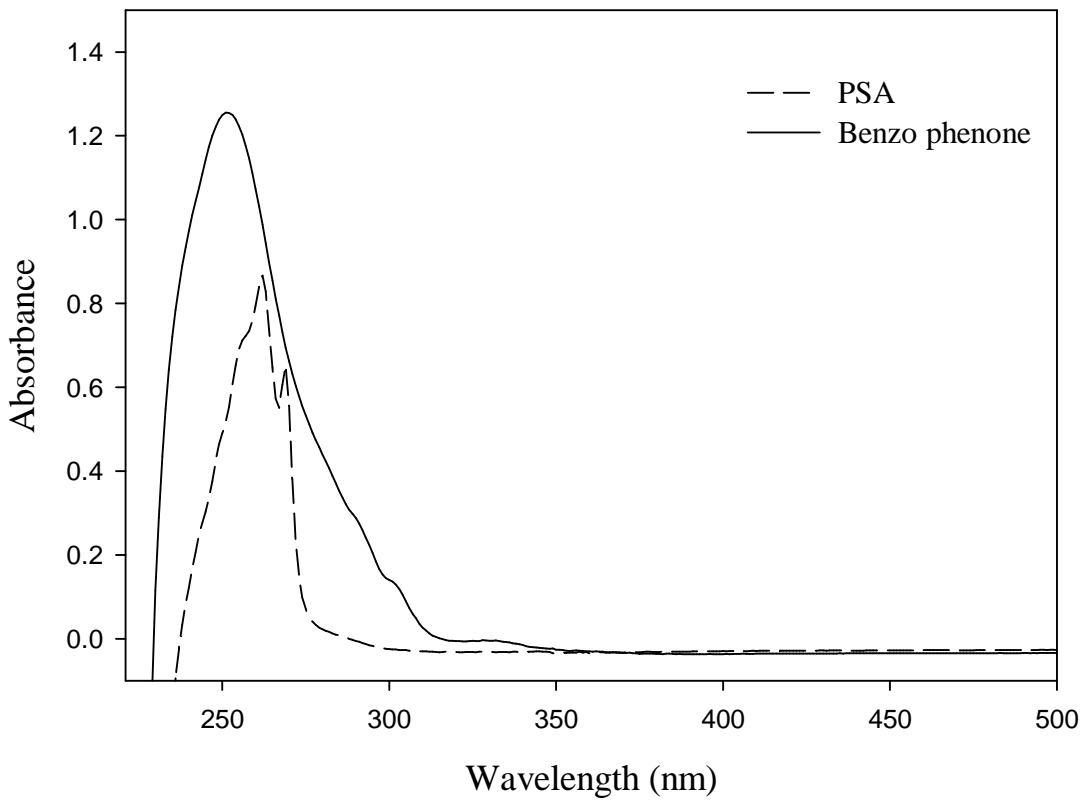


Figure 3. Absorption spectra for the benzophenone and silicone acrylate PSA.

합성된 점착제를 10^{-4} mol로 CHCl_3 에 희석시킨 후, UV-Vis Spectro photometer (Varian-3-Bio)를 사용하여 200~450 nm의 범위에서 흡광도를 측정한 결과를 Figure 3에 나타내었다. 단파장 영역에서의 벤조페논의 강한 흡수가 일어나 UV-A 보다는 UV-B나 UV-C가 경화에 더 효율적임을 알 수 있었다. 이러한 실험을 통하여 합성된 점착제의 최적 경화 조건을 충족 시킬 수 있을 것이다.

점착제 코팅 후 약간의 열을 가하여 용매를 증발시킨 후에 아크릴 고분자간의 grafting을 시키기 위하여 UV 조사를 하였다. 이 과정을 RTIR-ATR을 이용하여 정량적으로 조사하였다.

아크릴 점착제의 UV에 의한 광화학적 반응동안 사슬에 결합되어 있는 benzophenone 그룹들의 특징적인 흡수 밴드는 1663 cm^{-1} ($\nu \text{ C=O}$)에서 관찰되어 진다. 그러나, 합성된 점착제에 포함된 광개시제의 양이 작아서 카르보닐 그룹의 흡수피크를 관찰하기가 어렵기 때문에 추가적으로 UV조사동안 카르보닐의 피크 변화를 조사하기 위하여 합성된 점착제에 추가적으로 benzophenone 2 wt%를 배합하였다. 흡수의 변화는 성공적으로 나타났다. Figure 4는 이러한 변화를 경화시간에 따라 실시간으로 측정한 것이다. 합성된 아크릴 점착제를 코팅하고, 코팅 바닥면을 UV에 의한 경화 전, 중, 후의 변화를 나타낸 것이다. 합성된 아크릴 점착제에 2 wt%의 benzophenone을 넣어 카르보닐의 흡수 피크를 측정하였을때 1663 cm^{-1} 에서 분명하게 나타났다. 벤조페논 그룹들의 감소를 통하여 UV에 의한 grafting이 이루어지고 있음을 확인하였다.

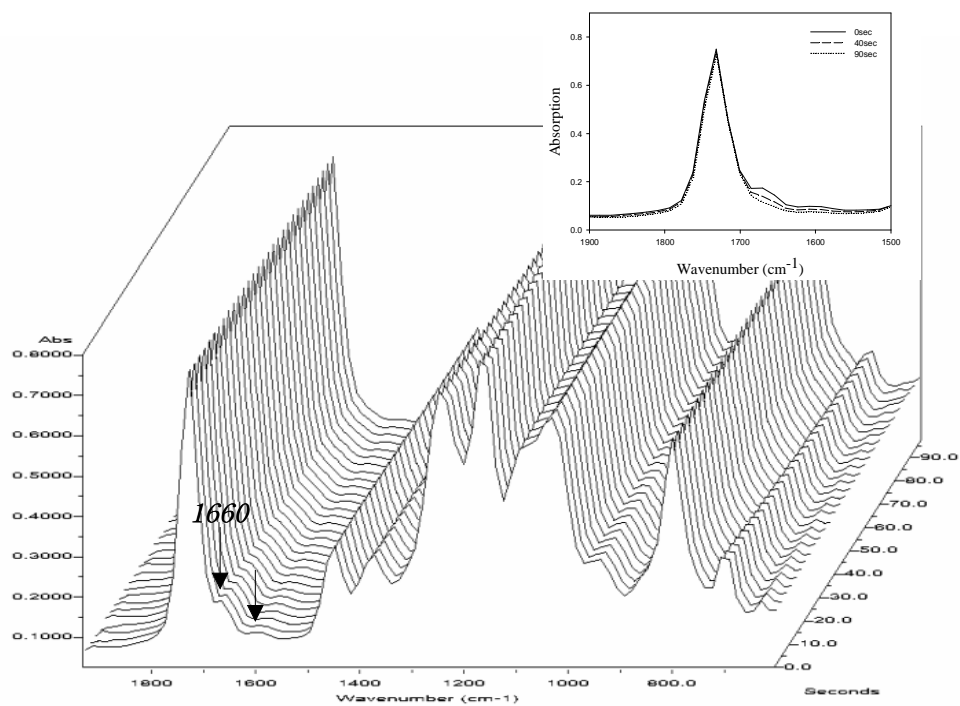


Figure 4. Real-time FTIR-ATR spectra of a silicone acrylate pressure sensitive adhesives.
 (silicone acrylate 10wt%)

3. 실리콘 아크릴레이트가 도입된 아크릴계 감압성 점착제의 UV 광량과 도막두께가 초기점착력에 미치는 영향

초기 점착력은 점착제 표면이 다른 물질과 접촉하는 과정에서 발생하는 화학적, 물리적 성질 및 실제 응용에 있어 점착제의 기능을 파악, 예측할 수 있는 정보를 제공해 준다.[12-15] Figure 5, 6에서는 실리콘 아크릴레이트 함량과 UV 조사에너지 양에 따른 점착제의 주요 성능인 초기점착력(점착력과 응집력의 변화정도)을 측정해 보았다. 실험데이터는 5회 측정 후 평균값을 나타낸 값이다.

UV의 광량이 증가할수록 사슬의 충분한 경화가 일어나 높은 응집력을 지니는 반면에 점착력과 초기점착력은 감소하게 됨으로 약 점착이 가능하고, 이와는 반대로 UV의 광량이 적을수록 사슬의 성장이 충분히 일어나지 않아 점착력의 상승이 일어난다. 이러한 현상은 광량 차이뿐만 아니라 도막 두께에 따라서도 나타난다. 도막의 두께가 두꺼워질수록 자외선이 도막으로 충분히 침투하여 경화시키지 못하여 즉, 표면은 경화되고 깊은 곳은 끈적끈적한 스펀지와 같은 상태가 되어 초기 점착력이 상승하는 결과를 갖게 된다.

이러한 변화폭은 실리콘 아크릴레이트 함량이 증가할수록 아크릴 점착제에 비하여 광량과 도막두께에 따른 변화가 줄어들음을 확인하였다. 이는 실리콘 그룹의 낮은 표면장력을 갖는 특성이 아크릴레이트 사슬 사이에 결합되어 있어 UV 광량이 작음에도 점착력을 떨어뜨려 초기 점착력을 낮추는 요인이 된다. 이러한 사실은 점착제 생산 공정에서 line speed를 감축함으로써 생산성 늘일 수 있다는 산업적으로 중요한 의미를 갖는다.

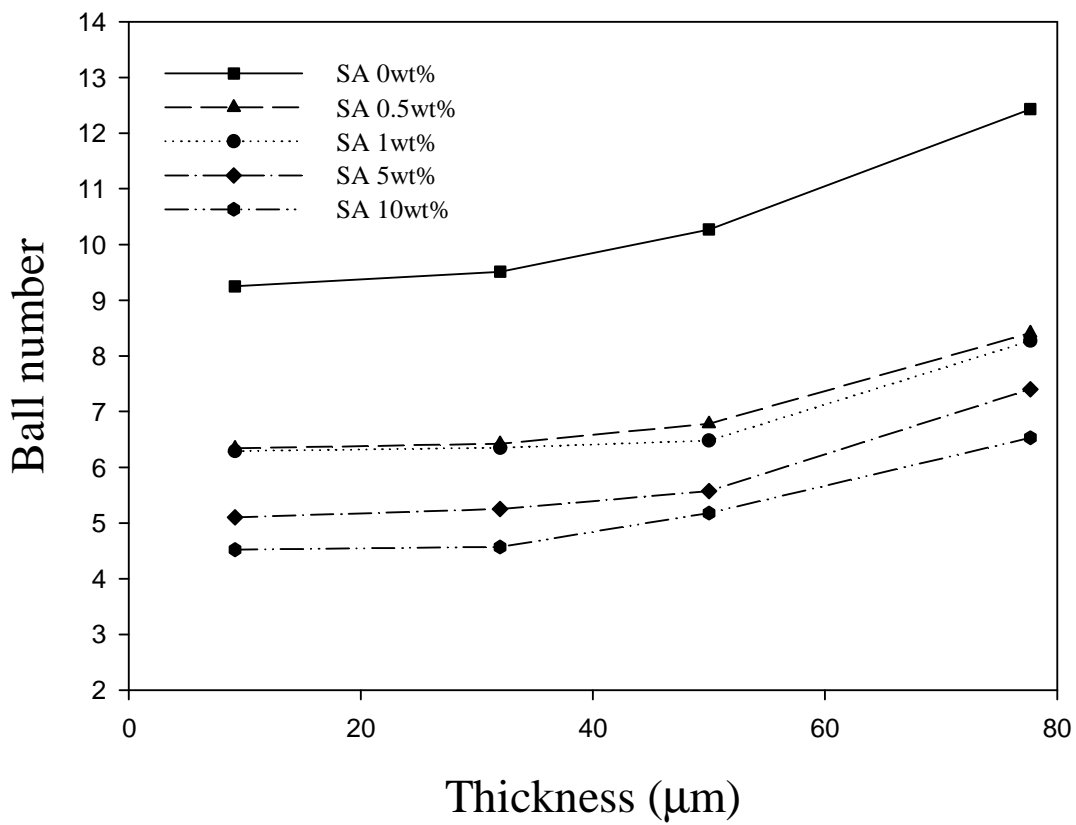


Figure 5. Ball tack as a function of film thickness at different light intensity.(Light intensity 93.2 (mW/cm²))

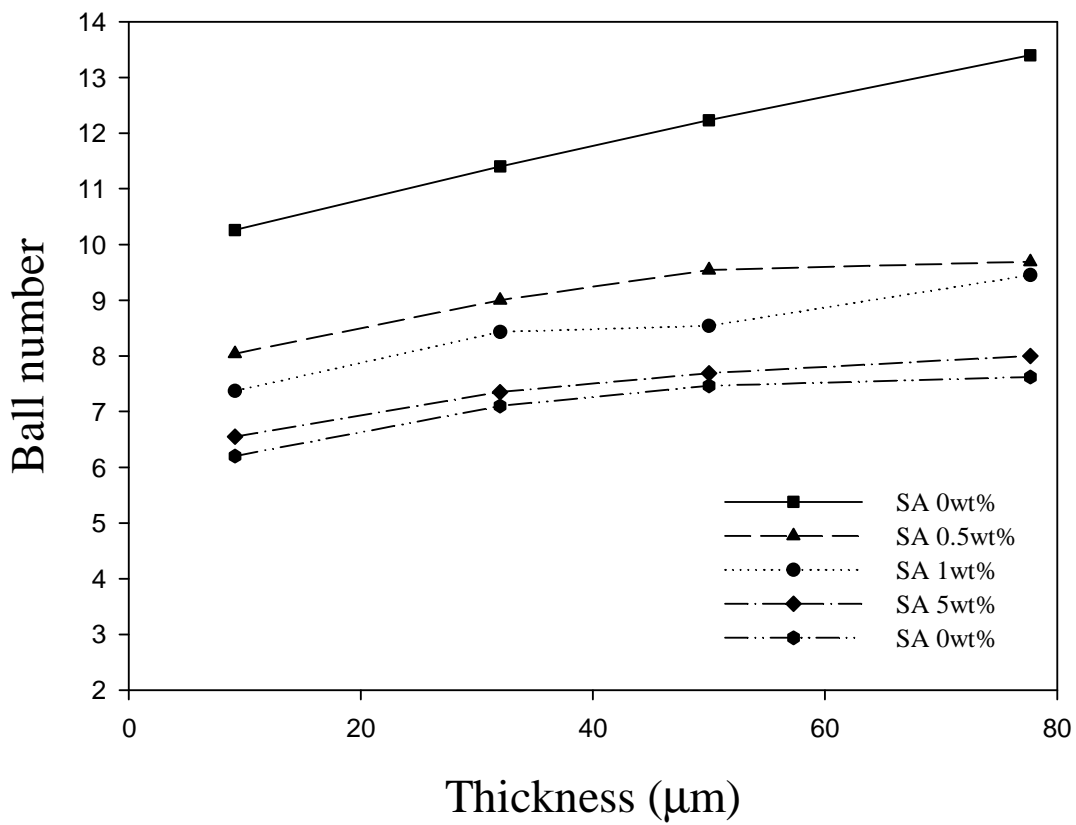


Figure 6. Ball tack as a function of film thickness at different light intensity.(Light intensity 39.2 (mW/cm²))

4. 실리콘 아크릴레이트가 도입된 아크릴계 감압성 점착제의 UV 광량과 도막두께가 박리력에 미치는 영향

점착력은 피착물(표준은 stainless steel) 표면으로부터 점착제 또는 점착 tape를 박리(peel off)시킬 때 박리에 대한 저항력으로 나타나는 물성이다. 피착물 표면에 점착제가 남지않고 박리되는 경우를 점착파괴(adhesion failure)라 하며 피착물 표면에 점착제가 남는 경우 응집파괴(cohesive failure)가 일어난다.[16] 본 연구에서는 광량과 도막두께에 따른 180° 박리력을 측정해본 결과를 Figure 7, 8에 나타내었다. 같은 도막두께에서 실리콘 아크릴레이트가 함유된 점착제의 경우 아크릴레이트 점착제에 비해 박리력이 우수함을 알수 있었고, 도막의 두께가 증가할수록 변화하는 박리력 변화의 폭이 작음을 확인하였다. 광량의 차이에 의한 박리력을 측정한 결과는 적은 광량에서도 실리콘 아크릴레이트의 함량이 증가할수록 박리력은 우수함을 확인하였다. 이는 실리콘 그룹의 유연한 성질에 의한 낮은 표면장력과 낮은 유리전이온도 때문이다. 이러한 실리콘 그룹들이 점착제 사슬사이에 결합되어 tacky한 성질이 강한 아크릴계 점착제 보다 점착력을 떨어뜨리기 때문이다. 그러나, 실리콘 아크릴레이트의 함량이 너무 많아지면 점착력이 너무 낮아져 범용으로 사용되기에는 적절하지 않음을 확인하였다.

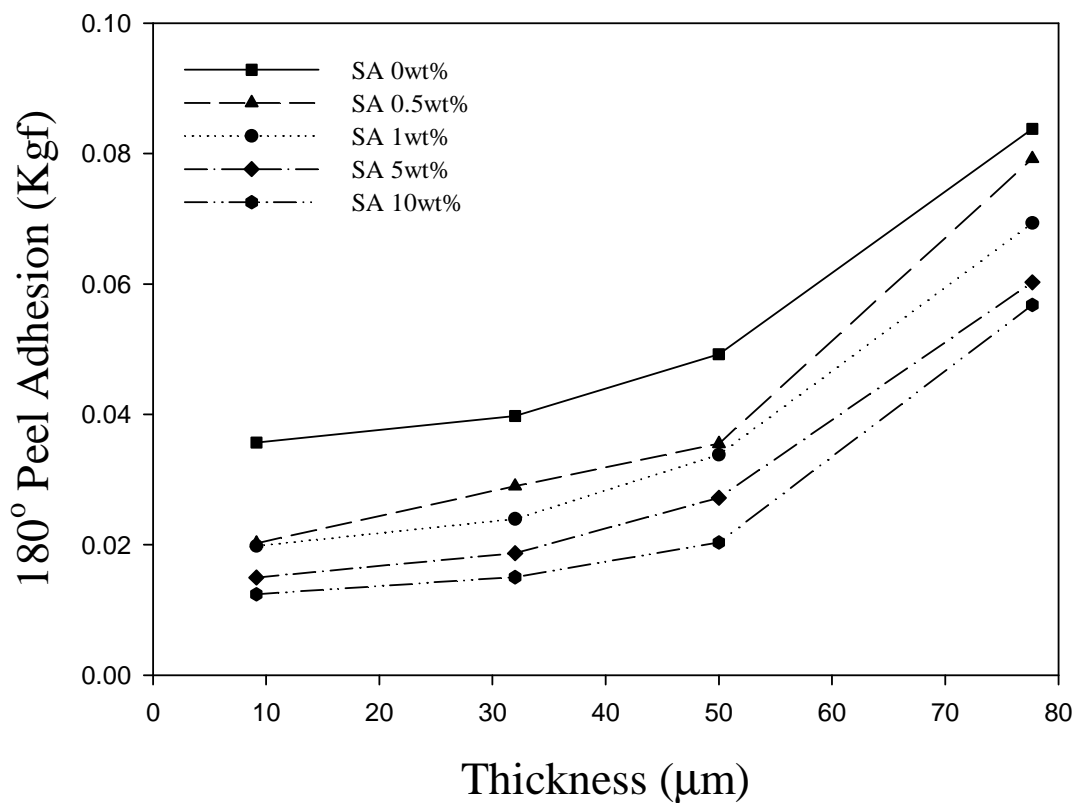


Figure 7. The peel strength as a function of film thickness at different light intensity. (Light intensity 93.2 (mW/cm²))

Conventional PSAs can be classified as either nonpermanent(2.7~9 N/25mm for 180° peel adhesion) or permanent(above 9 N/25mm for 180° peel adhesion). Adhesives included in the former category are used in the manufacture of removable tapes and labels, protective laminates, and other less durable products.

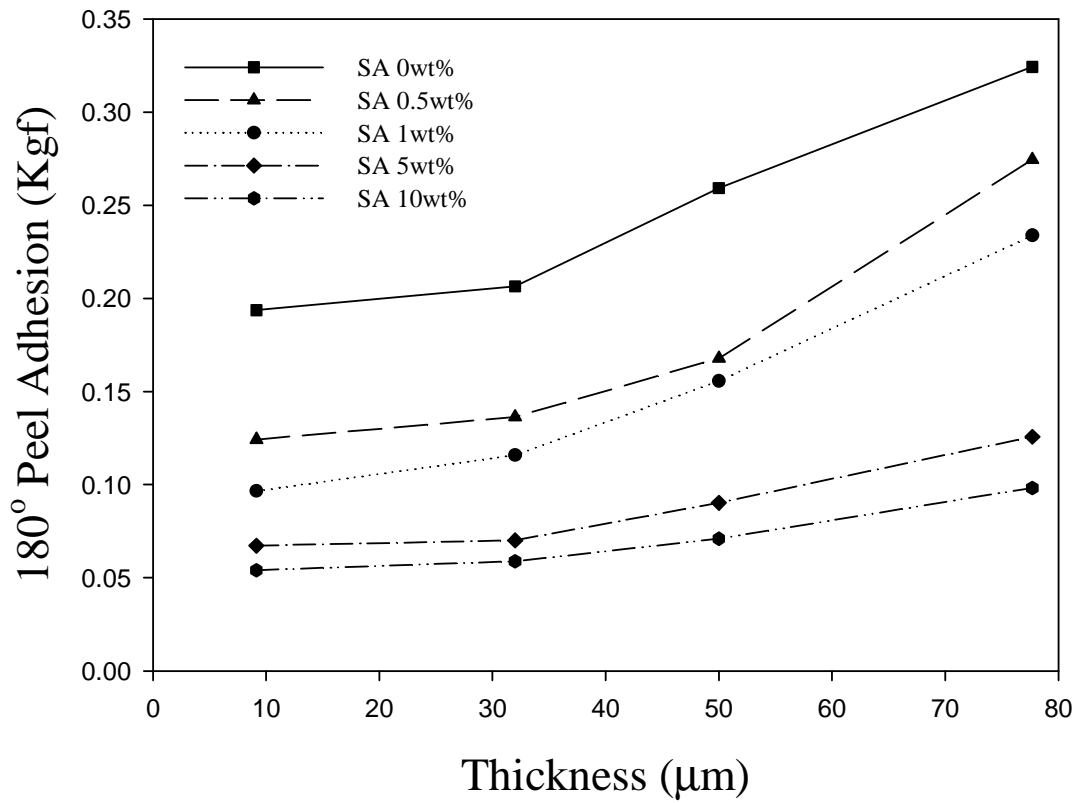


Figure 8. The peel strength as a function of film thickness at different light intensity. (Light intensity 39.2 (mW/cm²))

5. 실리콘 아크릴레이트가 도입된 아크릴계 감압성 점착제의 점착력에 온도가 미치는 영향

Figure 9에서는 실리콘 함량에 따른 온도의 영향을 측정한 결과로 아크릴 점착제의 경우 초기부터 높은 점착력을 띄고 130℃ 온도조건 하에서 점착력의 변화가 큰 것을 볼 수 있다. 이에 비해 실리콘 아크릴레이트의 함량이 증가할수록 점착력의 변화폭이 작아져 내열성이 우수해 짐을 알 수 있었다. 초기 점착력과 박리 강도는 건조시간이 증가함에 따라 감소하는데, 이는 시간이 경과함에 따라서 고분자 사슬간의 확산으로 인한 엉킴 현상이 일어나 점착제 표면의 점탄성이 감소하여 경화되기 때문이다. 이 과정이 심화될수록 점착제는 점성보다는 탄성의 성분이 증대되어 전단 모듈러스와 인장 모듈러스가 증가하게 된다.[16]

특히, 박리 강도의 증가는 점탄성의 감소로 박리과정에서의 피착제와 점착제 표면간의 fibril의 수가 감소하기 때문이다. 또한, 점착제의 도포 두께가 증가함에 따른 초기 점착력과 박리 강도는 상승하고 유지력은 감소함을 보이는데, 이는 점착제의 두께가 증가하면 에너지 흡수 능력이 증가하지만, 응집 결함의 발생이 증가하기 때문이다.

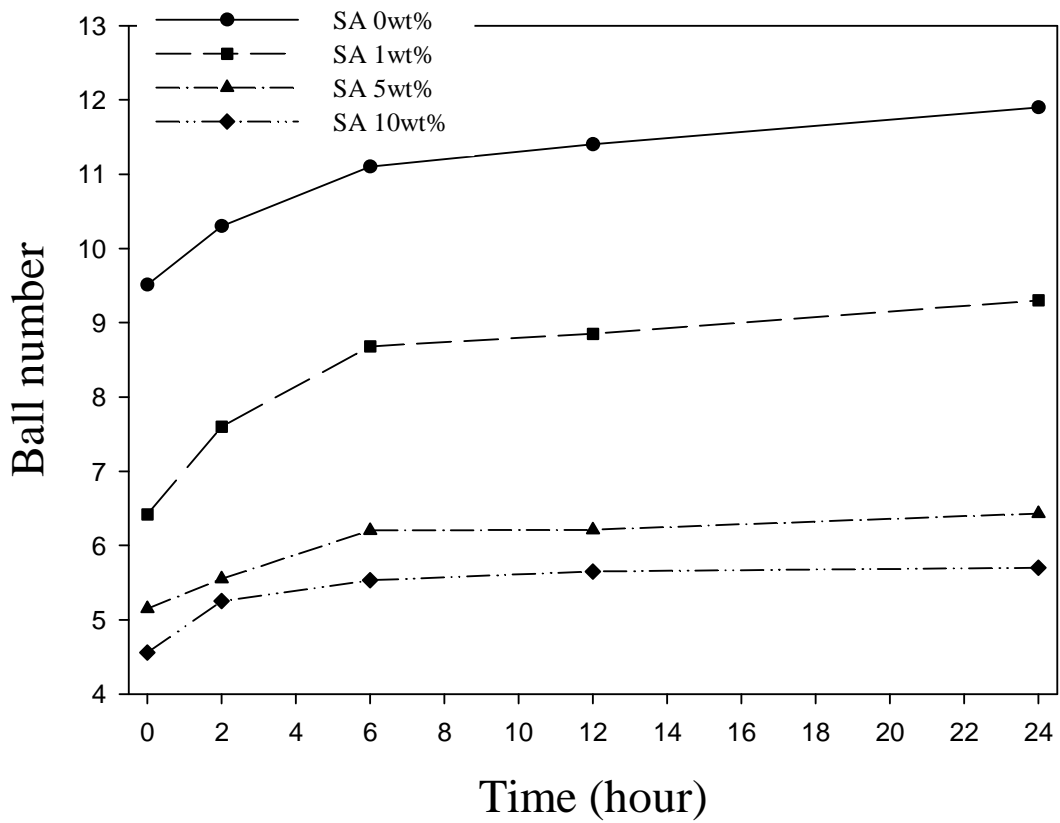


Figure 9. Ball tack of UV-cured silicone acrylate PSA kept in oven at 130°C. (PSA film thickness: 20 μ m).

제 4절 결 론

실리콘 아크릴레이트가 도입된 아크릴계 감압성 점착제를 라디칼 중합에 의한 방법으로 합성하였다. 아크릴 모노머에 benzophenone, silicone acrylate 및 alkyl 그룹을 도입하여 합성하였고, UV 조사를 통하여 아크릴 사슬 간 가교를 시켰고 경화거동을 관찰하였다.

1. 실리콘 아크릴레이트 도입에 따른 점도의 변화를 관찰하기 위하여 실리콘 아크릴레이트 그룹의 농도를 0.5~10 wt%의 범위까지 다양하게 적용시켰다. 실리콘 그룹의 낮은 표면 장력과 사슬의 유연성이 점도 상승과 점착력 증가를 방지하여 적절한 도포성과 작업성이 향상됨을 확인하였다. 그러나, 실리콘 아크릴레이트의 함량이 7 wt%를 넘게 되면 점착제의 점도가 너무 낮아지고, 점착제의 생산 가격도 상승하는 결과를 갖기 때문에 실리콘 아크릴레이트의 함유량은 5 wt%가 적당함을 확인하였다.

2. Peel adhesion과 Ball tack 테스트를 통하여 UV 광량과 도막 두께에 따른 점착력의 변화를 측정하였다. 실험결과 실리콘 그룹의 유연한 성질에 의한 낮은 표면장력과 낮은 유리전이온도 때문에 실리콘 그룹이 증가 할수록 tacky한 성질이 강한 아크릴계 점착제의 점착력을 낮춤을 확인하였다.

3. UV 경화형 점착제를 코팅하여 24시간 동안 온도에 의한 영향을 시험해 본 결과 기존의 아크릴계 점착제에 비해 사슬의 열에 의한 확산 정도가 감소되어 점착력의 증가 폭이 작아짐을 확인하였다.

참고문헌

1. J. T. Hayes, *Adhesive age*, 22, 34, 1979
2. S. J. Yamazaki, *Color Materials*, 20, 13, 1979
3. D. W. Aubrey and M. J. Sherriff, *J. Polymer Sci., C*, 16, 2631, 1978
4. W. Karmann and S. Zollner, *RadTech Europe'95*, 155, 1995
5. K. Nitzl, *RadTech Europe' 95*, 185, 1995
6. F. M. Mussur, *Adhesive Age*, 19, 38, 1976
7. W. W. Mooncai, *Adhesive Age*, 11, 33, 1968
8. O'Malley, W. J., *Adhesive Age*, 18, 17, 1975
9. Z. Czech, *Journal of Applied Polymer Science*, 87, 1354-1357, 2003
10. 서영옥, 설수덕, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, 11, 335-340, 2000
11. 地炯建吉, 接着, 26, 393, 1979
12. D. Satas, "*Handbook of Pressure-Sensitive Technology*", 2nd ed., van Nostrand Reinhold, New York, 1989
13. D. Satas, "*Handbook of Pressure-Sensitive Technology*", 1st ed., van Nostrand Reinhold, New York, 1982
14. A. N. Gent and K. Schultz, *J.Adhesion*, 3, 281, 1972
15. J. A. Greenwood and K. L. Johnson, *Philos, Mag*, A43(3), 697, 1981
16. H.C.Kim, M.C.Lee. J.C.Lim, S.K.Park, *Applied Chemistry*, Vol. 3, No. 2, 1999, 192-195