

## FTIR을 이용한 광반응 아크릴레이트 혼합물의 열경화 거동 연구

왕혁식 · 이승혁 · 부석형 · 송기국<sup>†</sup>

경희대학교 정보전자신소재공학과 영상정보소재기술연구센터  
(2018년 8월 7일 접수, 2018년 10월 1일 수정, 2018년 10월 22일 채택)

## FTIR Spectroscopic Studies of Thermal Curing Behaviors of Photo-Curable Acrylate Mixtures

Hyuck Sik Wang, Seung Hyuk Lee, Seok Hyeong Bu, and Kigook Song<sup>†</sup>

Department of Advanced Materials Engineering for Information and Electronics, Materials Research Center for Information Display,  
Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi-do 17104, Korea

(Received August 7, 2018; Revised October 1, 2018; Accepted October 22, 2018)

**초록:** 열경화 반응을 할 수 있는 아크릴레이트 단량체들과 가교반응을 할 수 있는 diacrylate 올리고머의 혼합물에 대한 경화조건 변화에 따른 열경화 거동을 조사하였다. 열경화에 의한 우레탄 반응과 아크릴레이트의 광경화 반응을 time-resolved FTIR 실험으로 각 반응의 특성 IR 피크를 관찰하여 혼합물의 경화 속도와 경화율 변화를 측정하였다. 혼합물에 대하여 우레탄 열경화만 진행한 거동을 아크릴레이트 광경화 후 우레탄 열경화를 진행한 복합경화 경우와 비교하였다. Diacrylate 올리고머의 분자량과 아크릴레이트 단량체의 구조에 따른 우레탄 열경화 속도 변화를 조사하였다.

**Abstract:** Thermal curing behaviors of acrylate mixtures, which consist of photo-curable monomers and cross-linkable diacrylate oligomers, were studied under various curing conditions. The curing kinetics and curing degree of the mixtures were investigated using time-resolved FTIR spectroscopy by monitoring IR characteristic peaks of urethane thermal and acrylate photo-curing reactions. The thermal curing process of the mixture was compared with the dual curing process that is composed of urethane thermal-curing after acrylate photo-curing process. The effects of molecular weight of the diacrylate oligomer and of the acrylate monomer structures on the thermal curing kinetics were investigated.

**Keywords:** acrylate mixture, thermal urethane reaction, photo-curing, dual-curing, curing kinetics.

## 서 론

폴리우레탄 접착제는 접착성능, 유연성, 저온 특성, 높은 응집성, 및 경화속도 조절 등의 이점 및 유연하고 내화학성이 우수하며 강도가 높아 접착제, 페인트, 단열재, 절연재, 흡음재, 포장재, 건축자재 등 다양한 곳에 사용되고 있다.<sup>1-5</sup> 폴리우레탄 아크릴레이트는 양 말단에 높은 반응성의 이중결합을 가지고 있고 사용하는 폴리올과 디이소시아네이트의 종류 및 조성 그리고 합성 방법에 따라 다양한 구조와 물성을 나타내게 할 수 있다.<sup>6,7</sup> 일반적으로 우레탄은 사용목적에 맞게 합성된 폴리우레탄의 사슬말단에 아크릴레이트나 에폭시 등의 작용기를 달아 올리고머 형태로 제작되어 사용된다.<sup>8-10</sup>

아크릴계 접착제는 자외선에 의한 라디칼 반응이 이루어져 고밀도의 망상 구조를 이루어 투명성, 전기절연성, 내화학성 등이 뛰어나 전기전자, 디스플레이 등 다양한 산업분야에서 사용되고 있다.<sup>5</sup> 100% 고형화가 되기 때문에 환경오염이 적으며 저온 경화가 가능하여 열가소성 플라스틱, 목재, 종이 등 고온에서 경화가 곤란한 기재에도 사용할 수 있다.<sup>11</sup> 또한 경화속도가 빠르고 공정이 단순하여 설비 및 생산성, 에너지 절감 등의 측면에서 유리하다. 하지만, 경화 시 높은 수축률을 보이기 때문에 기판이 휘거나 피착면에서 박리되는 현상이 발생하기도 한다.<sup>12</sup> UV 램프에서 발생한 열이 제품에 영향을 주기도 하며, 유색인 경우 경화 속도가 늦어진다. 접착제의 두께가 두꺼워질수록 두께에 따른 경화 속도의 차이가 생긴다. 3-D 물체에서는 음영이 생겨 이 부분에서 미반응이 발생하며, 평면이 아닌 각진 부분이나 요철 부분에서도 경화가 어렵다. 이러한 단점들을 보완하기 위해 우레탄 아크릴레이트로 제작되어 우레탄의 높은 인장강도, 탄성을 활용하는

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
ksong@khu.ac.kr, ORCID<sup>®</sup> 0000-0003-2032-3627  
©2019 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

화합물이 개발되어 사용되고 있다. 그림자가 생겨 경화되지 못하는 현상을 개선하기 위해 아크릴레이트를 열경화시킬 수 있는 열개시제나, 열경화가 가능한 작용기를 첨가하여 광-열에 의한 복합경화도 활발하게 연구되고 있다.<sup>13-19</sup> 하지만, 지금까지는 복합경화 시스템에서 시간에 따른 열경화에 대한 연구가 부족하며, 단량체들뿐만 아니라 올리고머-단량체가 혼합되어 있는 상태에서 열경화의 경화 속도 및 경화율에 대한 관심도 점차 대두되고 있다.

본 연구에서는 우레탄 아크릴레이트 올리고머와 아크릴레이트 그룹을 포함하고 우레탄 열반응에 참여할 수 있는 관능기를 가진 단량체들의 혼합물을 경화순서에 따른 경화 메커니즘(kinetics)을 FTIR spectroscopy, 및 time-resolved FTIR spectroscopy를 이용하여 확인하였다. FTIR spectroscopy로 경화 전후의 우레탄 그룹의 특성 피크의 세기 변화를 관찰하였고, time-resolved FTIR spectroscopy로는 단위 시간당 isocyanate 그룹의 특성 피크의 세기 변화를 관찰하였다. 열경화와 광경화 후 열경화를 수행한 복합경화에서 경화 속도 및 경화율의 차이를 측정하였으며, 동일한 실험을 진행할 때 단량체의 구조 및 diacrylate 올리고머의 분자량에 따라서 경화 특성이 어떻게 다른지 비교하였다.

## 실 험

단량체인 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA), 2-hydroxypropyl acrylate(HPA), *n*-butyl acrylate(BA)는 Sigma-Aldrich에서 구입하였고, 2-isocyanatoethyl acrylate(ICEA)는 Tokyo Chemical Industry(TCI)에서 구입하여 사용하였다. 이 단량체들의 화학구조를 Figure 1에 나타내었다. 올리고머는 PN3280 ( $M_w$ : 1000 g/mol)과 PN3203( $M_w$ : 20000 g/mol)의 2 종류의 aliphatic polyurethane diacrylate이며, Polynatron에서 구입하여 사용하였다. 광개시제로 사용된 IG500은 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone(Irgacure 184)과 benzophenone을 Sigma-Aldrich

에서 구입하여 1:1 비율로 혼합하여 사용하였고, 열 촉매로 사용된 dibutyltin dilaurate(DBTDL)은 Sigma-Aldrich에서 구입하여 사용하였다.

올리고머 내에서의 복합경화 실험은 분자량에 따라서 2가지 경우로 진행하였다. PN3280 올리고머와 HEMA(또는 HPA), ICEA 단량체를 80:10:10 비율로 혼합하거나, PN3280(또는 PN3203) 올리고머와 BA, HEMA, ICEA 단량체를 50:30:10:10 비율로 혼합 후 IG500을 2 wt%, DBTDL을 0.3 wt% 첨가하여 시료를 제작하였다. 광에 의한 아크릴레이트반응과 hydroxy기와 isocyanate기의 열에 의한 우레탄반응, 두 반응을 이용하여 복합경화를 구성하였다.

실험의 구성은 복합경화의 순서를 달리하여 진행하였고, 광경화 후 열경화 또는 열경화 실험을 진행하였으며, 반응정도와 진행여부는 FTIR 및 time-resolved FTIR를 이용하여 측정하였다. 광경화는 100 W Mercury arc lamp를 부착한 노광장비에 365 nm 파장필터를 장착하고 석영 라이트 가이드를 이용하여 50 mW/cm<sup>2</sup> 세기로 광경화를 진행하였고, 열경화에 의한 FTIR 분광실험은 JASCO사 FTIR-6000 spectrometer에 attenuated total reflectance(ATR) accessory를 장착하고 온도를 조절할 수 있는 thermo-controller를 이용하여 4000~400 cm<sup>-1</sup> 범위에서 측정하였다. 스펙트럼의 noise를 최대한 줄이면서 정확도를 높이고자 8번 스캔한 뒤, 이를 평균하여 표시하였다.

## 결과 및 토론

우레탄 아크릴레이트 올리고머(PN3280;  $M_w$ =1000 g/mol)와 아크릴레이트 단량체(HEMA, ICEA)로 구성된 경화 시스템에서 UV 조사에 의한 아크릴레이트 광경화만 한 경우, isocyanate 그룹을 이용한 우레탄 열경화만 한 경우, 그리고 광-열 복합경화를 한 경우의 경화 거동을 FTIR 분광실험을 이용하여 관찰하였다. 올리고머:HEMA:ICEA를 80:10:10으로

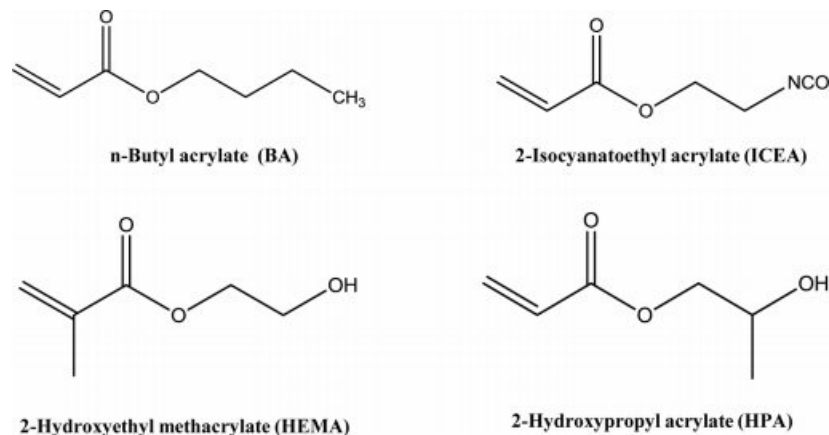
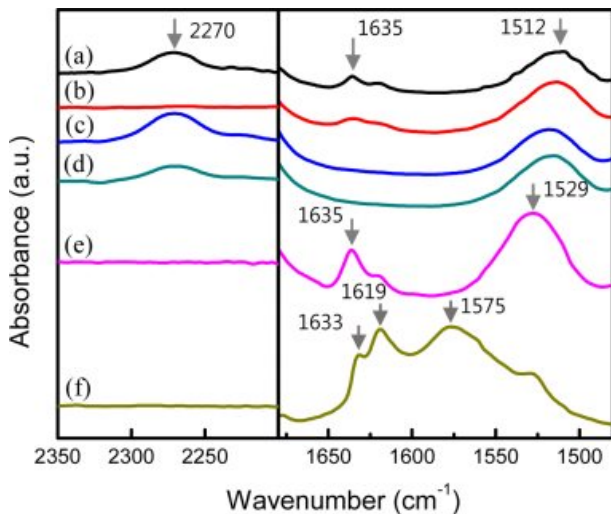


Figure 1. Chemical structures of acrylate monomers.



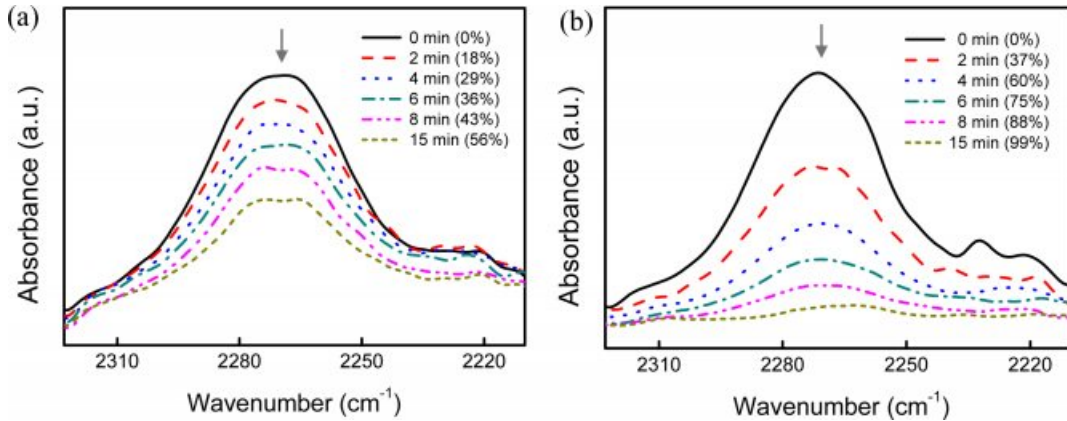
**Figure 2.** FTIR spectra of acrylate mixtures of PN3280:HEMA:ICEA (80:10:10): (a) before curing; (b) after thermal curing at 100 °C; (c) after photo-curing with UV; (d) thermal curing after photo-curing; (e) FTIR spectrum of HEMA:ICEA (50:50) after thermal curing; (f) FTIR spectrum of H<sub>2</sub>O:ICEA (50:50) after thermal curing.

혼합한 시료의 경화 전 FTIR 스펙트럼을 Figure 2(a)에 표시하였다. 혼합물들은 광경화 및 열경화 공정을 할 때 적당한 점도를 가져야 공정에 용이하고 모든 혼합물들은 올리고머의 분자량에 따른 기본 물성에 의해 광경화 필름의 물성이 좌우된다. 따라서 우레탄 열경화를 하는 HEMA와 ICEA를 1:1 비율로 전체에서 20%로 첨가하여 광경화 필름의 물성을 확보함과 동시에 복합경화 거동을 관찰할 수 있는 80:10:10 무게비로 혼합하여 실험하였다. 우레탄 열경화 단량체(HEMA, ICEA)를 전체에서 20%보다 적게 첨가하면 FTIR에서 관찰한 isocyanate 피크 변화를 정량적으로 관찰하기 쉽지 않다. 열경화 시 우레탄 반응에 참여하는 단량체 ICEA의 isocyanate 그룹(2270 cm<sup>-1</sup>), 광경화 시 반응에 참여하는 모든 단량체와 올리고머에 포함되어 있는 아크릴레이트 그룹(1635 cm<sup>-1</sup>), 그리고 올리고머 구조에 있는 우레탄 그룹(1512 cm<sup>-1</sup>) 등의 특성 피크들을 관찰할 수 있다. 열경화 반응이 진행되면 없어지는 2270 cm<sup>-1</sup>의 isocyanate 특성피크를 조사하여 시료 내 열경화 진행 정도를 정량적으로 측정할 수 있었다. Figure 2(b)에서 보듯 열경화만 진행한 시스템의 경우, 2270 cm<sup>-1</sup> 피크가 완전하게 사라져 우레탄 경화 반응이 100% 진행되는 것을 볼 수 있다. Figure 2(c)에서는 광 조사를 하면 1635 cm<sup>-1</sup>에서 나오는 아크릴레이트 특성 C=C 피크가 감소하는데, 이를 통하여 아크릴레이트 그룹의 광반응 정도를 측정할 수 있었다. 광-열 복합경화 시스템의 IR 스펙트럼 Figure 2(d)를 보면 1635 cm<sup>-1</sup> 피크 세기의 감소를 통해 아크릴레이트 그룹의 광반응이 진행된 것을 확인하였지만, isocyanate 그룹의 2270 cm<sup>-1</sup> 피크가 열경화에 의하여 완전히 사라지지 않는 것을 볼 수 있다. 이

는 광경화를 선행한 경우, 고분자 사슬들이 먼저 형성되기 때문에 HEMA와 ICEA에 각각 붙어 있는 hydroxy 그룹과 isocyanate 그룹들의 움직임이 제한되어 우레탄 열반응을 진행하기 어렵기 때문이다. 열경화 후 측정된 Figure 2(b)와 2(d)의 FTIR 스펙트럼에서 2270 cm<sup>-1</sup> 피크를 보면 열경화만 진행한 경우와 광경화 후 열경화를 진행한 광-열 복합경화의 경우가 다른 것을 알 수 있다.

ICEA의 isocyanate와 HEMA의 hydroxy 그룹 사이에 열반응에 의해 우레탄 반응이 진행된다. ICEA의 isocyanate기는 수분과 만나게 되면 부반응으로 우레아(urea) 반응이 쉽게 일어날 수 있다. 부반응인 우레아 반응 여부와 정반응인 우레탄 반응만 일어났는지 확인하기 위하여 ICEA 단량체에 각각 HEMA와 H<sub>2</sub>O를 1:1로 혼합한 2가지 시료를 100 °C에서 열경화한 후 비교한 FTIR 스펙트럼을 Figure 2(e)와 2(f)에 나타내었다. ICEA와 HEMA를 혼합한 시료의 경화 후 피크를 Figure 2(e)에서 비교해 본 결과, 우레탄 특성 1529 cm<sup>-1</sup> 피크만 새로 나타난 것을 알 수 있다. 하지만, ICEA에 HEMA 대신 H<sub>2</sub>O를 혼합한 시료의 반응을 확인한 결과 Figure 2(f)에서와 같이 우레탄 특성 피크들은 없이 우레아 관련 피크들이 나오는 것을 볼 수 있다. 1633, 1619 cm<sup>-1</sup> 피크는 우레아의 carbonyl 그룹, 1575 cm<sup>-1</sup> 피크는 우레아의 amide II band이다.<sup>20-23</sup> 그러므로 이러한 우레아 반응 결과를 아크릴레이트 올리고머-단량체 혼합물의 열반응 FTIR 스펙트럼과 비교해 보았을 때, 본 연구의 열경화 시스템에서는 우레아 부반응이 일어나지 않고 우레탄 반응만이 진행되는 것을 알 수 있었다.

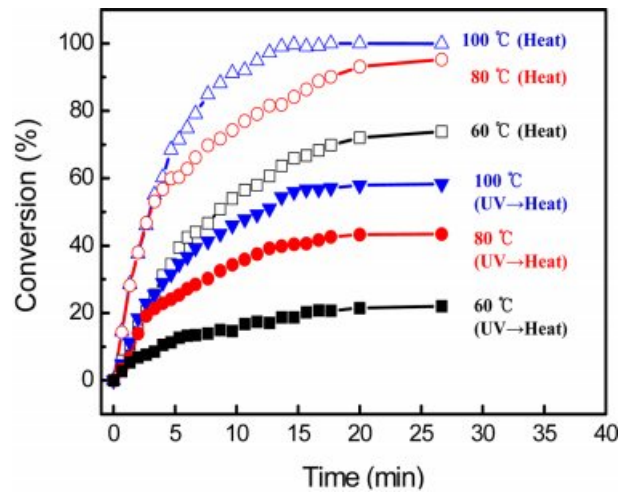
열경화만 진행한 경우와 광경화 후 열경화를 더 진행한 광-열 복합경화 경우의 FTIR 스펙트럼들(Figure 2(b)와 2(d))이 조금 다른 것을 앞에서 보여 주었는데, 이러한 차이를 더 자세하게 관찰하기 위하여 시료에 열을 조사하며 동시에 time-resolved FTIR 실험을 수행한 결과를 Figure 3에 나타내었다. PN3280 올리고머에 HEMA와 ICEA 단량체를 80:10:10의 무게비로 혼합한 뒤 온도 100 °C에서 열경화만 진행하거나 또는 광경화를 진행한 후 필름상태에서 열경화를 진행하였다. 경화에 따른 반응 및 kinetics를 확인하기 위하여 열경화 시간에 따른 단량체 ICEA의 isocyanate 그룹 피크(2270 cm<sup>-1</sup>) 변화를 Figure 3에 표시하였다. ICEA의 isocyanate기와 HEMA의 hydroxy기 사이에 진행되는 열반응 정도는 isocyanate 특성피크를 관찰하여 경화 정도를 정량적으로 측정할 수 있었다. 열경화만 진행한 Figure 3(b)를 보면 반응이 시작된 후 4분이 경과한 후에는 60%의 열경화가 이루어지고, 반응 시간이 점점 경과하여 8분 후에는 88%까지 반응이 진행되다가 15분 후에는 특성피크가 거의 사라지는 것을 볼 수 있다. 이 경우에는 열경화 반응이 초기에 빠른 속도로 진행되는 것을 알 수 있다. 이에 반하여 광-열 복합경화 시스템 경우의 스펙트럼 Figure 3(a)를 보면 반응 시작 4분 후에 29% 열경화 반응이 이루어지고, 8분 후에는 43%, 15분이 지난 후에도 반응



**Figure 3.** Time-resolved FTIR spectra of acrylate mixtures of PN3280:HEMA:ICEA (80:10:10): (a) thermal curing after photo-curing; (b) thermal curing only.

이 56%까지만 진행된다. 시간이 더욱 증가하더라도 2270  $\text{cm}^{-1}$  피크가 완전히 사라지지 않고 반응 전에 비하여 44%가 남아 있는 것을 볼 수 있다. 동일한 경화 시간 8분 후에 경화 조건에 따른 경화 정도를 비교해 보았을 때, 열경화만 진행한 경우 88%의 반응이 일어나고, 광경화 후 열경화를 진행했을 때는 43%로 두 배 정도 차이가 생기는 것을 알 수 있다. 동일 온도에서 반응이 진행되더라도 액체 상태(열경화)에서의 우레탄 열반응이 고체상태(광-열 경화)에서보다 빠르고 많이 진행된다. 이와 같이 열경화가 진행되는 경화 방법에 따라 반응정도가 달라진다는 것을 알 수 있다.

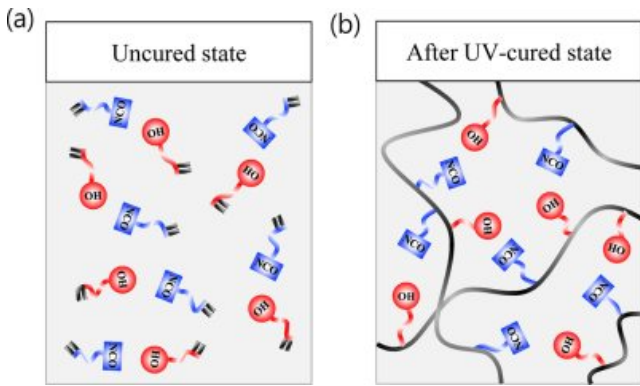
우레탄 아크릴레이트 올리고머 PN3280에 HEMA와 ICEA 단량체를 80:10:10의 비율로 혼합한 뒤 열경화 또는 UV 광경화 후 열경화한 경우, time-resolved FTIR 분광실험으로 isocyanate 특성 피크(2270  $\text{cm}^{-1}$ ) 변화를 측정하여 열경화 속도 및 전환율을 Figure 4에 나타내었다. 열경화를 진행하는 온도는 60 °C에서 100 °C까지 20 °C씩 증가시키며 관찰하였다. 시료에 UV를 먼저 조사하면 아크릴레이트 광반응은 개시제에 의해 형성된 라디칼이 아크릴레이트 C=C 결합을 공격하여 이중결합이 끊어지며 라디칼을 형성하고, 이 라디칼이 다시 다른 단량체의 C=C 결합과 연결되면서 진행된다. 그러면서 아크릴레이트 단량체들 사이 광경화에 의하여 사슬이 형성되고 접도가 높아진다. 이러한 상태에서 열경화를 진행하면, 반응 온도를 60 °C에서 100 °C로 증가시켜도 사슬들에 묶여 있는 ICEA의 isocyanate 그룹과 HEMA의 hydroxy 그룹들의 움직임이 제약 받게 된다. 온도 증가에 따른 열경화 속도는 빨라지지만 최종전환율은 60 °C에서 100 °C로 증가시켜도 20%에서 58%로 크게 증가하지 못한다. 반면, 광경화를 먼저 하지 않고 열경화만 진행하며 반응온도를 증가시키면, 온도가 증가할수록 단량체 분자들의 움직임이 활발해지고 활성화되기 때문에 열경화 속도가 온도증가에 따라 빠르게 증가한다. 온도에 따라 열경화 속도뿐만 아니라 최종 경



**Figure 4.** Temperature and time effects on isocyanate conversion rates (obtained from FTIR 2270  $\text{cm}^{-1}$  band) of acrylate mixtures of PN3280:HEMA:ICEA (80:10:10) with only thermal curing and with thermal curing after photo-curing.

화율도 증가하는데, 60 °C에서 100 °C로 증가하면 경화율이 70%에서 100%로 크게 증가하게 된다. 이처럼 반응 온도뿐만 아니라 경화 방법에 따라서도 열경화 반응이 달라지는 것을 FTIR 실험으로 정량적 분석을 수행하였다.

아크릴레이트 혼합물에 UV를 조사하여 광경화를 먼저 진행한 후 열경화를 할 때와 열경화만 진행할 때의 두 경우에 isocyanate 그룹과 hydroxy 그룹을 포함하고 있는 아크릴레이트 단량체들의 변화를 Figure 5에서 보여주고 있다. Figure 5(a)에는 isocyanate기를 갖고 있는 ICEA와 hydroxy기를 갖고 있는 HEMA의 단량체들이 혼합되어 있는 상태에서의 열반응 방법을 나타내었다. Isocyanate기와 hydroxy기가 반응하여 우레탄 그룹을 형성할 때, 단량체가 결합한 ICEA-HEMA



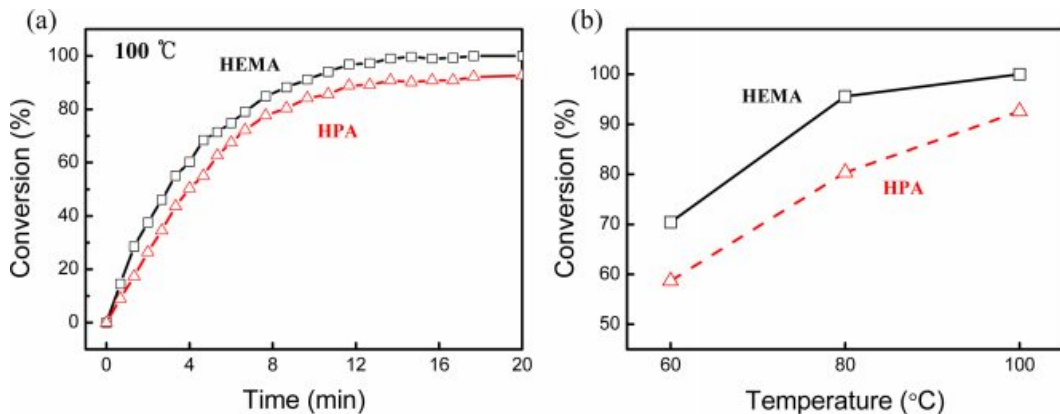
**Figure 5.** Schematic description of urethane reactions in (a) thermal curing only; (b) thermal curing after UV curing process.

분자는 양 말단에 아크릴레이트 그룹을 가지게 되어 서로 쉽게 반응을 진행할 수 있고, 반응 초기 점도 증가도 크지 않아 빠르게 반응이 시작을 하게 된다.<sup>18</sup> 이에 반하여 시료에 UV 조사를 하여 광경화를 먼저 진행하면, 긴 사슬들이 형성되고 그 중간에 isocyanate기와 hydroxy기들이 붙어있는 Figure 5(b)와 같은 형태로 열반응이 진행된다. 한 쪽 말단에는 광반응성 아크릴레이트기를 가지고 있고 다른 한 쪽에는 열경화에 참여할 수 있는 작용기를 가진 단량체들이 반응할 때, 아크릴레이트기의 광경화를 먼저 진행하면 고분자 사슬이 형성되며 열경화에 참여하는 isocyanate와 hydroxy 그룹들은 사슬 곁에 붙어있게 된다. 그리고 열경화가 진행되면 사슬에 붙어있는 isocyanate와 hydroxy 그룹들이 우레탄 반응을 진행하여 사슬 사이에 가교가 이루어진다. 그러므로 광경화 후 열경화를 진행하는 복합 경화에서는 고분자사슬이 먼저 형성되기 때문에 점도는 급격히 증가하고, 사슬 사이 우레탄 열반응으로 조밀한 네트워크 구조를 형성하게 된다. 이와 같은 이유로 사슬에 묶여 있는 열반응을 위한 관능기들이 분자거동에 제약을 받게 되므로 경화 반응속도가 느리고 최종

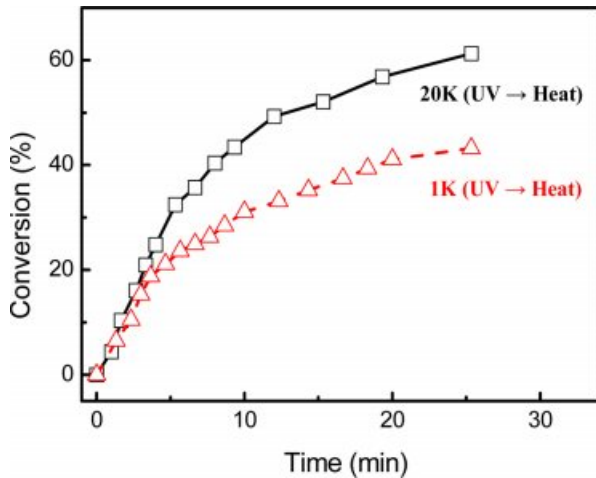
경화율도 떨어지는 것이다. 일반적으로 diacrylate 폴리우레탄 올리고머의 분자량이 증가하면 광경화 이후 올리고머의 diacrylate에 의해 형성되는 가교도가 감소하기 때문에 레진이 유연한 성질을 가지게 되며, 반대로 분자량이 감소하면 강직한 성질을 발현하게 된다. 한 쪽 말단에 아크릴레이트기를 가지고 있고 다른 한 쪽에는 열반응에 참여할 수 있는 관능기를 가진 HEMA(-OH)와 ICEA(-NCO) 단량체의 함량이 증가하면 광경화 후에 생성된 고분자의 곁가지에 남은 열반응 관능기를 반응시켜 가교도를 증가시켜 물성을 변화시킬 수 있다.

우레탄 열반응에 참여하는 아크릴레이트 단량체의 알코올 구조에 따라서 경화율이 어떻게 달라지는지 비교하였다. PN3280 올리고머와 ICEA 단량체에 1차 알코올인 HEMA 또는 2차 알코올인 HPA를 각각 80:10:10의 비율로 혼합한 뒤 온도에 따라서 열경화만 진행하였고, 열경화 속도 및 최종 전환율을 time-resolved FTIR 분광실험으로 측정하여 Figure 6에 나타내었다. ICEA의 isocyanate와 HEMA의 hydroxy기 사이에 진행되는 열반응 경우는 2270 cm<sup>-1</sup> 나오는 isocyanate 특성피크의 변화를 관찰하여 시료 내 열경화의 정도를 정량적으로 측정할 수 있다. Figure 6(a)에서 보듯 ICEA 단량체와 반응하여 우레탄 반응에 참여 하는 HEMA 또는 HPA 단량체 중에서 HEMA가 빠르게 반응을 진행하는 것은 1차 알코올 구조이기 때문이다. 반면 HPA 경우에는 2차 알코올 구조를 가지고 있어 입체적으로 우레탄 반응을 저해하므로 더 느리게 반응이 진행이 되는 것이다. 반응 온도를 증가시키며 진행한 실험 결과를 Figure 6(b)에서 나타내었다. 열반응에 참여하는 알코올 구조가 다른 단량체에 따라 비교했을 때 온도가 증가하여도 두 단량체 사이 경화 정도가 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다. 이렇듯 동일한 온도에서 실험을 진행하더라도 반응에 참여하는 알코올의 구조에 따라서 열경화 속도 및 최종 경화율이 달라지는 것을 볼 수 있다.

아크릴레이트 혼합물의 많은 양을 차지(50%)하는 diacrylate



**Figure 6.** Effects of thermal (a) reaction time; (b) reaction temperature on isocyanate conversion rate of acrylate mixtures with HEMA or HPA.



**Figure 7.** Effects of molecular weight of acrylate oligomer on thermal curing rates of the acrylate mixture in dual curing process (thermal curing after photo-curing).

올리고머의 분자량에 따른 영향을 조사하기 위하여 두 종류의 아크릴레이트 올리고머, PN3280(1000 g/mol)과 PN3203(20000 g/mol)를 사용하여 혼합물 시료를 만들었다. PN3280에 비하여 분자량이 20배 큰 PN3203을 아크릴레이트 단량체들과 충분히 섞기 위하여 30%의 BA를 희석제로 첨가하여 올리고머:BA:HEMA:ICEA 구성 비율을 50:30:10:10으로 혼합하였다. PN3203의 경우 분자량이 20000 g/mol이기 때문에 점도가 매우 높아 HEMA와 ICEA 단량체를 희석제 없이 교반하기 어렵고 균일하게 섞이지 않는다. 따라서 BA를 30% 첨가하여 prepolymer의 점도를 낮춰 PB3280:HEMA:ICEA(80:10:10)의 혼합물과 비슷한 점도를 갖게 하여 경화 거동을 비교하였다. 일반적으로 BA를 이용하여 높은 분자량의 올리고머를 희석하는 용도로 사용되는데, 본 연구에서 BA를 30%보다 적게 첨가하면 prepolymer의 점도가 높아 균일하게 교반이 되지 않고 30%보다 많게 첨가하면 올리고머의 함량이 낮아져 광경화 후 형성된 필름의 기계적 물성이 저하된다. 또한 PN3280:HEMA:ICEA(80:10:10) 혼합물에서의 열경화 거동과 비교하기 위해서 PN3203 혼합물에도 HEMA와 ICEA 단량체를 각각 10% 첨가하여 실험을 진행하였다. Figure 7은 아크릴레이트 혼합물의 광경화를 먼저 진행한 후 80 °C로 열경화를 할 때, isocyanate 그룹 2270  $\text{cm}^{-1}$  특성피크 변화를 관찰하여 시간에 따른 열경화 정도를 측정된 결과이다. 광경화 후 올리고머의 분자량이 서로 다른 두 종류의 아크릴레이트 혼합물을 열경화하면 분자량이 큰 PN3203을 포함한 혼합물의 반응속도가 분자량이 작은 PN3280을 포함한 혼합물에 비해 빠르게 진행되는 것을 Figure 7에서 볼 수 있다. 1차적으로 아크릴레이트 광반응을 진행하면 단량체(BA, HEMA, ICEA)들이 긴사슬을 형성함과 동시에 양 말단에 아크릴레이트 그룹이 붙어 있는 diacrylate 올리고머들에 의해 사슬들 사

이에 가교가 이루어진 고체 상태로 변하게 된다.<sup>24,25</sup> 동일한 광경화를 진행하더라도 올리고머의 분자량에 따라 가교되는 네트워크 구조에 차이가 있을 것이며, 분자량이 작은 PN3280 올리고머를 사용할 때 더욱 조밀한 구조의 네트워크 구조가 생성되는 것이다.<sup>26</sup> 그러므로 길이가 긴 PN3203 올리고머를 포함한 아크릴레이트 혼합물을 광경화하면 형성되는 사슬들의 자유부피(free volume)가 상대적으로 크기 때문에 isocyanate와 hydroxy 그룹들의 움직임이 자유로워서 이들의 우레탄 반응이 공간적 제약을 덜 받게 되어 반응이 빠른 것이다. 이와 같이 광반응 후 열경화를 진행하는 복합경화에서 가교에 참여하는 올리고머의 분자량이 광경화 네트워크 구조에 영향을 주고, 그 결과 열경화 거동에도 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

## 결론

본 연구에서는 열경화 반응을 할 수 있는 광경화성 아크릴레이트 단량체들과 가교 반응이 가능한 diacrylate 올리고머 혼합물의 경화 조건에 따른 열경화 거동을 FTIR 분광실험법을 이용하여 조사하였다. UV 조사에 의한 아크릴레이트 그룹의 광경화 반응과 열경화에 의한 우레탄 반응을 FTIR 실험으로 조사하였는데, 열경화 시 ICEA의 isocyanate와 HEMA의 hydroxy기 사이에 우레탄 반응이 진행되면서 두 관능기의 피크 세기가 시간에 따라 감소하는 것을 실시간으로 측정하였다. 광-열 복합경화에서는 광반응에 의해 사슬들이 먼저 형성된 상태에서 겔가지에 붙어있는 관능기들 사이에 열경화가 진행하게 되므로, 열경화 반응에 참여하는 단량체들의 움직임이 가교된 사슬들에 의해 제한을 받으면 경화속도와 최종 전환율이 달라지게 된다. 복합경화에서 온도가 증가할수록 열경화 속도 및 최종 경화율은 증가하였고, 열반응에 참여하는 알코올의 구조에 따라 경화 속도 및 최종 경화율이 달라지는 것을 알 수 있었다.

사슬간 가교를 형성하는 diacrylate 올리고머의 크기가 서로 다른 두 종류의 아크릴레이트 혼합물의 광-열 복합경화에서는 열경화를 하면 분자량이 큰 올리고머를 포함한 혼합물의 반응속도가 빠르게 진행하였다. 이는 길이가 긴 올리고머를 포함한 아크릴레이트 혼합물을 광경화할 때 형성되는 사슬들의 자유부피가 크기 때문에 겔가지에 붙어있는 그룹들이 상대적으로 자유롭게 움직여 열 경화반응이 공간적 제약을 덜 받고 빠르게 진행되는 것이다. 이와 같이 광반응 후 열경화를 진행하는 복합경화에서는 가교에 참여하는 올리고머의 분자량도 광경화 네트워크 구조에 영향을 주고, 그 결과 열경화의 거동에도 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

**감사의 글:** 이 논문은 산업통상자원부의 전략적핵심소재기술개발사업의 지원을 받아 수행된 결과입니다(과제번호: 10053627).

## 참고 문헌

1. Y. K. Cho and W. L. Lee, *Polym. Korea*, **40**, 439 (2016).
2. J. M. Cheon, B. Y. Jeong, S. T. Oh, T. K. Kim, and J. H. Chun, *Adhes. Interface*, **11**, 35 (2010).
3. J. B. Lee, J. H. Lee, and K. C. Sung, *J. Korean Oil Chem. Soc.*, **29**, 159 (2012).
4. S. M. Kim, S. H. Kim, E. J. Lee, H. J. Park, and K. Y. Lee, *Polym. Korea*, **41**, 610 (2017).
5. M. J. Cho, H. J. Kang, and D. B. Kim, *Polym. Korea*, **41**, 331 (2017).
6. C. Y. Park, *Elast. Compos.*, **49**, 245 (2014).
7. S. B. Lin, S. Y. Tsay, T. A. Speckhard, K. K. S. Hwang, J. J. Jezerc, and S. L. Copper, *Chem. Eng. Commun.*, **30**, 251 (1984).
8. C. Decker, T. N. Thi Viet, D. Decker, and E. Weber-Koehl, *Polymer*, **42**, 5531 (2001).
9. C. Decker, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 1067 (2002).
10. S. D. Maurya, S. K. Kurmvanshi, S. Mohanty, and S. K. Nayak, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **57**, 625 (2018).
11. S. S. Baek, S. J. Jang, J. H. Lee, D. H. Kho, S. H. Lee, and S. H. Hwang, *Polym. Korea*, **38**, 199 (2013).
12. B. U. Ahn, J. A. Jung, J. M. Lee, and H. M. Jeong, *Polym. Korea*, **41**, 790 (2017).
13. C. Decker, F. Masson, and R. Schwalm, *Macromol. Mater. Eng.*, **288**, 17 (2003).
14. K. Studer, C. Decker, E. Beck, and R. Schwalm, *Eur. Polym. J.*, **41**, 157 (2005).
15. M. Bertoldo, S. Bronco, P. Narducci, S. Rossetti, and M. Scoponi, *Macromol. Mater. Eng.*, **290**, 475 (2005).
16. Y. J. Park, D. H. Lim, H. J. Kim, D. S. Park, and I. K. Sung, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **29**, 710 (2009).
17. S. Simić, B. Dunjić, S. Tasić, B. Božić, D. Jovanović, and I. Popović, *Prog. Org. Coat.*, **63**, 43 (2008).
18. J. W. Bae, J. H. Jung, H. S. Wang, S. H. Kim, I. J. Kim, I. J. Kim, and K. Song, *Polym. Korea*, **41**, 361 (2017).
19. S. H. Kim, H. S. Wang, S. H. Lee, S. H. Bu, and K. Song, *Polym. Korea*, **42**, 714 (2018).
20. C. Tan, T. Tirri, and C. E. Wilen, *Polymers*, **9**, 184 (2017).
21. A. Rekondo, M. J. Fernández-Berridi, and L. Irusta, *Eur. Polym. J.*, **42**, 2069 (2006).
22. P. Cinelli, I. Anguillesi, and A. Lazzeri, *Eur. Polym. J.*, **49**, 1174 (2013).
23. J. Shang, S. Liu, X. Ma, L. Lu, and Y. Deng, *Green Chem.*, **14**, 2899 (2012).
24. K. Dušek and M. Dušková-Smrčková, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 1215 (2000).
25. J. G. Kloosterboer, G. F. C. M. Lijten, and H. M. J. Boots, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, **24**, 223 (1989).
26. E. Andrzejewska, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 605 (2001).