Polym. Korea, Vol. 44, No. 3, pp. 384-390 (2020)
https://doi.org/10.7317/pk.2020.44.3.384

ISSN 0379-153X(Print)
ISSN 2234-8077(Online)

광반응성 아크릴레이트 단량체의 반응성비가 경화필름의 기계적 물성에 미치는 영향

왕혁식 · 이승혁 · 부석형 · 김홍두† · 송기국†
경희대학교 공과대학 정보전자신소재공학과 영상정보소재기술연구센터
(2020년 2월 19일 접수, 2020년 4월 15일 수정, 2020년 4월 23일 채택)

Effect of Reactivity Ratio of Photoreactive Acrylate Monomers on Mechanical Properties of Cured Film

Hyuck Sik Wang, Seung Hyuk Lee, Seok Hyeong Bu, Hong Doo Kim†, and Kigook Song†
Department of Advanced Materials Engineering for Information and Electronics, Materials Research Center for Information Display, Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi-do 17104, Korea
(Received February 19, 2020; Revised April 15, 2020; Accepted April 23, 2020)

초록: 본 연구에서는 두 종류 이상의 아크릴레이트 단량체를 공단량체로 경화시킬 때, 단량체의 상대적 반응성비에 따른 사슬의 가교구조 변화를 예측하고, 경화된 필름의 기계적 물성 변화를 설명하였다. 올리고머/희석제/응집제로 구성된 아크릴 혼합물에서 희석제 butyl acrylate만 butyl methacrylate로 대체하여 경화한 필름의 기계적 물성이 인장강도는 5배 이상, 그리고 modulus는 200배 이상 증가하는 것을 보여주었다. 필름의 기계적 물성에 직접적으로 큰 영향을 주지 못하는 첨가제인 희석제의 구조를 단순히 아크릴레이트에서 메타크릴레이트로 바꾸어 필름의 강도를 크게 향상시킬 수 있는 현상을 아크릴 반응의 경화 kinetics와 이에 영향을 받은 사슬의 가교구조 변화를 바탕으로 설명하였다.

Abstracts: When two or more types of acrylate monomers with a comonomer are cured, the change in the cross-linking structure of the chain according to the relative reactivity ratio of the monomers was predicted, and the mechanical properties of the cured film were described. In the oligomer/diluent/coagulant mixture, the mechanical properties of the film cured by replacing only butyl acrylate with butyl methacrylate showed that the ultimate strength increased by more than 5 times and the modulus by 200 times. The phenomenon that the strength of the film was significantly improved by simply changing the structure of the diluent, which is an additive that does not directly affect the mechanical properties of the film, from acrylate to methacrylate, is a result of curing kinetics of the acrylic reaction and the cross-linking structure of the chains affected by it.

Keywords: photoreactive acrylate, reactivity ratio, curing kinetics, cured film property.

서 론

광경화는 일반적으로 자외선(UV)을 이용하여 광 개시제로부터 자유 라디칼을 형성하고, 라디칼 반응이 가능한 단량체나 올리고머가 연속 반응을 통해 경화되는 과정이다.[1-4] 그러므로 광량, 시간, 온도 등의 UV 경화 조건과 경화제, 개시제 및 첨가제의 함량에 따라 경화 특성과 경화된 필름의 기계적 성질의 조절이 가능하다.[5-10] 대표적인 광경화 반응 물질로 사용되는 아크릴레이트 단량체는 분자구조 조절이 용이하여 경화 후 필름의 물리적 특성 조절이 쉽고, 광경화 후 우수한 기계적 및 광학적 특성을 보여주어 일반 코팅 및 접착제 등으로 산업에서 광범위하게 응용되고 있다.[3,4] 아크릴계 접착제는 자외선에 의한 라디칼 반응이 이루어져 고밀도의 망상 구조를 이루어 투명성, 전기절연성, 내화학성 등이 뛰어나고, 공정이 단순하며 경화속도가 빨라 전기전자, 디스플레이 등 다양한 산업분야에서 이용되고 있다.[11-14]

아크릴계 접착제는 기본적으로 단일 단량체보다 다양한 기능의 아크릴계 물질들을 첨가제로 혼합하여 사용한다. 올리고머로 사용하는 우레탄계 프리폴리머는 사슬의 양 말단에 하나씩 아크릴레이트 그룹을 가지고 있어 가교를 형성하는 주사슬의 역할을 하는데, 여기에 올리고머의 농도를 조절하는 희석제, 그리고 경화 후 필름의 기계적 강도를 증가시키는 응집제, 접착력을 증가시키는 접착증가제 등을 섞어 UV 경화용 아크릴계 접착제를 제조한다. 아크릴 올리고머에 다

†To whom correspondence should be addressed.
ksong@khu.ac.kr, ORCID 0000-0003-2032-3627
hdkim@khu.ac.kr, ORCID 0000-0002-4271-3709
©2020 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

양한 화학구조의 아크릴 단량체를 첨가제로 사용하는 아크릴 접착제의 접착 물성과 공단량체(comonomer)의 화학 구조 간의 상관관계에 대한 연구는 지속적으로 진행되어 왔지만,[15-20] 광반응 시 올리고머와 공단량체들 사이의 반응성비(reactivity ratio)에 따라 형성되는 사슬들의 구조를 예측하고, 또 이와 같은 반응성비를 바탕으로 고분자 사슬들과 기계적 물성과의 상관관계에 대한 연구는 미흡한 편이다.

반응성비가 서로 다른 단량체들의 공중합에서 반응성비의 차이는 광반응으로 형성되는 공중합체 사슬들의 조성에 커다란 영향을 미친다. 두 종류 단량체로 이루어진 이원공중합반응에서 한 성분의 농도를 희석한 후 희석된 단량체의 시간에 따른 공중합체로의 반응 전환율과 미반응된 단량체의 함량을 구해서, 이를 Jaacks plot 대입하면 단량체의 상대적 반응성비를 구할 수 있다.[21] 두 성분 간 농도를 반대로 하여 이 과정을 다시 반복하면 나머지 단량체에 대한 두 성분 간의 반응성비도 구할 수 있다. 본 연구에서는 올리고머와 단량체 혼합물에 UV를 조사하며 실시간 time-resolved Fourier transform infrared(FTIR)로 IR 스펙트럼을 얻어, 각 혼합물 성분의 특성 피크 변화로부터 시간에 따른 광반응 전환율을 계산하였다. 그리고 이를 Jaack plot에 적용하여 각 아크릴레이트 성분들의 상대적 반응성비를 구하였다. 본 실험에서는 광반응 속도가 서로 다른 아크릴레이트계와 메타크릴레이트계 단량체 두 종류를 섞어 공단량체로 광반응을 진행시킨 후 각각의 반응성비에 따른 공중합체의 사슬형태의 구조 변화를 예측하고, 이를 바탕으로 경화된 필름의 사슬 형태와 기계적 물성과의 상관관계를 고찰하였다.

실 험

광경화 반응으로 접착제, 필름 등을 제조할 때 아크릴레이트 첨가제 등으로 사용하는 단량체들은 본 논문과 관련된 아크릴레이트 단량체의 복합경화특성 연구와[22] 접착특성 연구에서[23] 이미 사용을 하였던 시약들로, butyl acrylate(BA), butyl methacrylate(BMA), isobornyl acrylate(IBOA), isobornyl methacrylate(IBOMA)는 Sigma-Aldrich에서 구입하였고, aliphatic polyurethane diacrylate 구조의 PN3203 올리고머(분자량: 20000 g/mol)는 Polynetron에서 구입하여 사용하였다. BA 분자의 모든 수소를 동위원소인 중수소(deuterium)로 치환한 deuterated butyl acrylate(D_3-BA)는 Polyscience에서 구입하였고, 광개시제로 사용한 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone (Irgacure 184)는 Sigma-Aldrich에서 구입하였으며, 모든 시약들은 정제없이 사용하였다.

FTIR 실험에서는 Bruker의 FTIR Alpha 장비를 이용하여 올리고머 및 첨가제 각각의 아크릴레이트 관련 특성 피크들을 확인한 후 UV 노광에 따른 이 피크들의 변화를 시간에 따라 관찰하였다. Time-resolved 실험인 FTIR 실시간 실험은 attenuated total reflection(ATR) accessory를 장착한 Bruker의 FTIR 장비를 아르곤 분위기의 아크릴 상자 내에 넣어 실험을 수행하였다. 액체 상태인 아크릴레이트 단량체나 올리고머를 ATR 표면에 입힌 후 high pressure Hg lamp의 365 nm UV를 석영 광섬유를 따라 ATR 표면에 수직으로 2 mW/cm^2 세기로 노광하면서 실시간으로 FTIR 스펙트럼을 얻었다. 광경화 필름의 인장시험(tensile test)을 위한 universal testing machine(UTM) 실험에서는 25 mm 길이의 dumbbell 형태 시료를 ASTM D638 규격에 따라 준비하여 실험을 수행하였다. UTM의 crosshead speed는 분당 100 mm 속도로 측정하였고, 동일한 경화 과정을 거쳐 준비한 필름에서 5개 UTM 실험 시료를 만들어 stress-strain curve를 측정하여 최종 광경화 필름의 기계적 물성 평균값을 계산하였다.

결과 및 토론

아크릴레이트 혼합물로 광경화 필름을 제조할 때, 아크릴레이트 그룹의 광반응 진행속도를 관찰하고자 액상인 시료에 UV를 조사하면서 시료가 필름으로 경화할 때까지 실시간으로 FTIR 스펙트럼을 얻었다. 아크릴레이트 혼합물 시료는 diacrylate 올리고머인 PN3203과 첨가제로 사용하는 monoacrylate 단량체인 희석제 BA, BMA와 응집제 IBOA, IBOMA를 사용하여 FTIR 스펙트럼을 측정하였다. 혼합물 시료의 올리고머, 희석제, 응집제 모두 분자 내에 동일한 아크릴레이트 그룹을 포함하고 있어, 각 성분들의 아크릴레이트 반응과 관련된 IR 피크들이 서로 겹치기 때문에 경화 특성을 FTIR 실험으로 구분하기 쉽지 않다. 따라서 희석제 BA의 아크릴레이트 반응만을 따로 구분하기 위하여 BA와 반응성은 동일하지만 아크릴레이트 IR 피크 위치가 다른 D_3-BA를 희석제로 대체 사용하였다. 첨가제로 상대적 반응성비가 서로 다른 아크릴레이트 단량체(BA, IBOA)와 메타크릴레이트 단량체(BMA, IBOMA) 두 종류를 사용하였기 때문에, 올리고머와 각 단량체의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 그룹의 IR 특성피크들을 확인하여야 했다. 희석제로 사용한 BA, D_3-BA, BMA의 IR 스펙트럼을 Figure 1에서 보면, 1404 cm^{-1}의 아크릴레이트 특성피크가 BA에서만 나오는 것을 볼 수 있다. 이는 D_3-BA는 아크릴레이트 그룹에 수소(H) 대신 무게가 무거운 중수소(D)가 붙어 있어 특성피크가 낮은 진동수 영역으로 움직였기 때문이고, BMA에는 아크릴레이트 대신 -CH_3가 더 있는 메타크릴레이트 그룹이 있어 특성피크가 1320 cm^{-1}에서 나타나기 때문이다. 그러므로 본 실험에서는 아크릴레이트의 광반응은 1404 cm^{-1} 피크, 메타크릴레이트의 광반응은 1320 cm^{-1}에서 나오는 피크를 특성피크로 관찰하여 조사하였다.

두 종류의 단량체 M_1(BMA)과 M_2(IBOA)로 이루어진 2원 공중합 반응에서 M_2(IBOA)의 농도를 5%로 희석한(BMA/IBOA = 95/5) 단량체 혼합물에 대하여 UV 조사하며 실시간

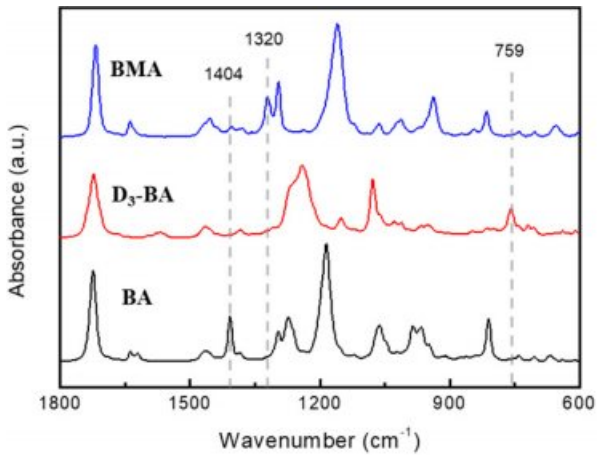

Figure 1. FTIR spectra of acrylate monomers: butyl acrylate (BA); deuterated butyl acrylate (D_3-BA); butyl methacrylate (BMA).

FTIR 실험을 수행하여, 시간에 따른 광반응 진행률을 측정하였다. 얻어진 IR 스펙트럼에서 각 특성피크(BMA 1320 cm^{-1}; IBOA 1404 cm^{-1})의 반응시간에 따른 변화를 측정하여 단량체 M_1(BMA)과 M_2(IBOA)의 광반응 정도를 계산하고, 이를 시간에 따른 반응 전환율로 Figure 2(a)에 표시하였다. 시간에 따른 공중합 반응 전환율에서 각 단량체의 미반응 함량을 구하고, 이 값을 Jaacks plot에 대입하여 그 결과를 Figure 3에 표시하였다. 과량인 M_1(BMA)의 미반응 단량체 양을 y축으로, 소량인 M_2(IBOA)의 미반응 양을 x축으로 정하여 반응시간 별로 각 단량체의 미반응 양을 표시한 Jaacks plot에서는 소량인 M_2(IBOA)에 대한 과량인 M_1(BMA)의 반응성비(reactivity ratio) r_1 값을($r_1 = k_{11}/k_{12}$) 실험적으로 구할 수 있다. 두 단량체 사이 농도 비율을 반대로 하여(BMA/IBOA = 5/95) 이 과정을 다시 반복하였는데, 반응 시간에 따른 각 단량체의 공중합체 전환율을 나타낸 Figure 2(b)의 FTIR 실험결과를 이용하여 Figure 3의 Jaacks plot을 그릴 수 있고, 이 결과로부터 단량체 M_2(IBOA)의 M_1(BMA)에 대한 반응성비 r_2 값($r_2 = k_{22}/k_{21}$)도 구하였다. 이와 같은 실험방법을 다른 아크릴레이트 단량체들을 사용한 이원공중합 반응에도 적용하여, 여러 종류의 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트 단량체 쌍에 대한 반응성비 값들을 얻어 Table 1에 정리하였다.

두 종류의 단량체가 반응하여 공중합체를 형성하는 반응에서는 단량체의 상대적 조성 및 반응성비에 따라 다양한 형태의 반복 단위를 가지는 사슬 구조를 얻을 수 있고, 그 결과 다양한 물성을 가지는 공중합체를 합성할 수 있다. 적절한 사슬 구조의 공중합체를 얻기 위해서는 중합 반응을 시작할 때 공급하는 단량체의 조성 비율과 반응 후 얻게 되는 공중합체 사슬에 포함된 단량체 조성 비율 사이의 관계를 이해하여야 한다. M_1과 M_2로 이루어진 2원공중합체 반응에서 형성되는 공중합체 사슬의 조성은 두 단량체 M_1과 M_2의 공급 조성비만으로는 알 수 없고, M_1, M_2의 상대적 반응성비 r_1, r_2 값을

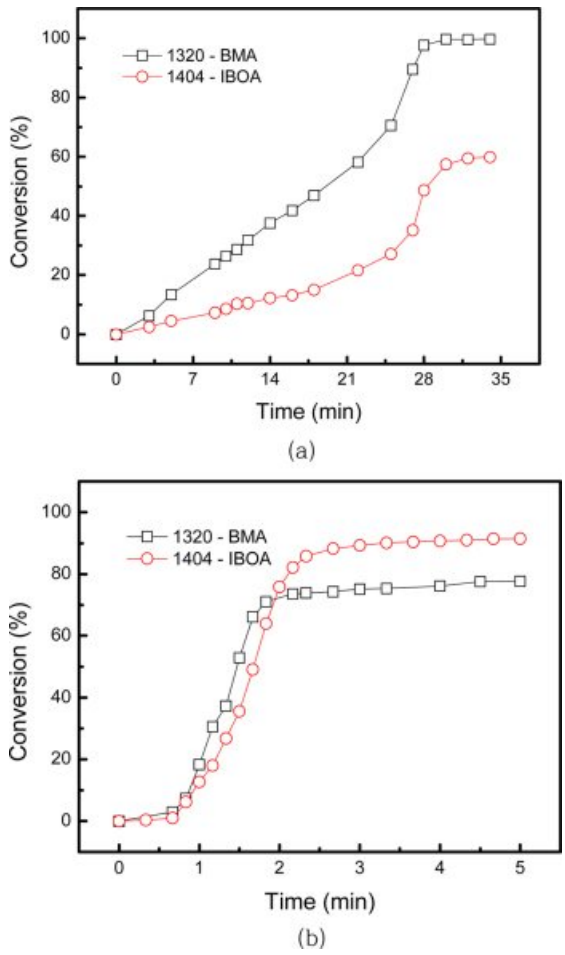

Figure 2. Time dependence of acrylate reactions for the mixture of BMA and IBOA obtained from the FTIR experiment: (a) BMA:IBOA (95:5); (b) BMA:IBOA (5:95).

Table 1. Reactivity Ratio of Various Acrylate and Methacrylate Pairs for Photo-curable Monomers and Oligomers

Formulation	$r_1 = k_{11}/k_{12}$	$r_2 = k_{22}/k_{21}$
BA : IBOA	1.22	0.85
BA : IBOMA	0.43	1.93
BMA : IBOA	3.73	0.61
PN3203 : BA	1.13	0.99
PN3203 : BMA	0.66	1.30

같이 알아야 예측할 수 있다. 공중합 반응의 단량체 쌍에 대한 반응성비 r_1, r_2 값은 앞에서 설명하였듯이 FTIR 실험과 Figure 3의 Jaacks plot을 이용하여 얻을 수 있다. 두 단량체 M_1, M_2의 공급 몰 분율 f_1, f_2, 그리고 상대적 반응성비 r_1, r_2 값을 이용하면 copolymer composition drift 값을 계산하는 식으로부터 공중합체 사슬 내에 형성되는 단량체들의 순간 조성 F_1과 F_2를 반응 전환율에 따라 구할 수 있다. 이와 같은

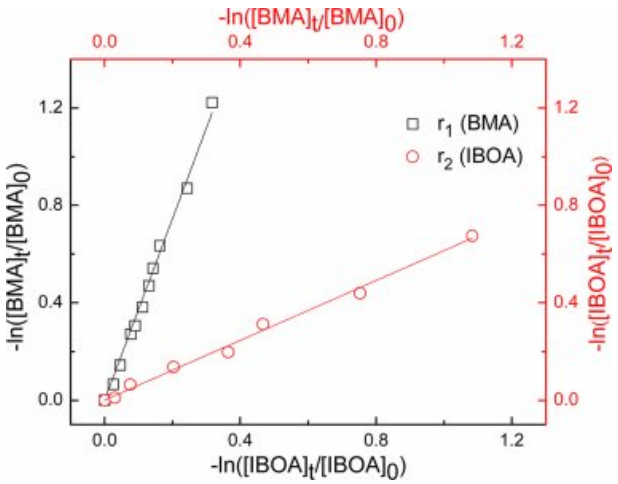

Figure 3. Jaacks plots obtained from the time-conversion plots in Figure 2 for the mixture of BMA and IBOA.

copolymer composition drift 계산 결과를 아크릴레이트와 메타크릴레이트 단량체가 쌍으로 이루어진 공중합 반응의 진행 정도에 따라 Figure 4에 표시하였다. M_1과 M_2 단량체를 1:1 무게 비율로 처음 공급하여 중합 반응을 진행할 때, 반응 전환율에 따라 변하는 두 단량체의 공급 농도비율 f_1, f_2와 중합반응으로 공중합체 사슬로 포함되는 두 단량체의 순간 조성비율 F_1, F_2를 아크릴레이트/메타크릴레이트(acrylate/methacrylate) 단량체 쌍에 대하여 계산하여 Figure 4에 나타내었다.

BA/IBOA(M_1/M_2) 공중합 반응의 경우 1:1(wt%)로 공급하는 단량체 BA와 IBOA의 초기 몰 비율은 1.59:1이고, 상대적 반응성비 r_1과 r_2는 각각 1.22와 0.85이다. 그러므로 단량체의 초기 공급조성 몰분율 f_1, f_2는 Figure 4(a)에서 보듯이 각각 0.61과 0.39가 되는데, 반응이 진행되어 전환율이 증가하는 동안 단량체 공급 조성 f_1, f_2(실선)와 공중합체 사슬의 순간적인 조성 F_1, F_2(점선)가 거의 변하지 않는 것을 Figure 4(a)에서 볼 수 있다. 이는 BA/IBOA 공중합 반응은 공중합체 내에 형성되는 사슬조성에 큰 변화 없이 반응이 진행되는 것을 의미한다. 이에 반하여, 단량체 IBOA(M_2)를 아크릴레이트 대신 메타크릴레이트가 붙어 있는 IBOMA로 바꿀 경우 커다란 변화가 나타나는 것을 Figure 4(b)에서 볼 수 있다. BA/IBOMA(M_1/M_2) 단량체 쌍 경우에는 Jaacks plot을 이용하여 얻은 반응성비(r_1, r_2는 각각 0.43, 1.93)를 보면, IBOMA (M_2) 반응성비 값이 BA(M_1)보다 4배 이상 커서, 초기에 BA보다 IBOMA가 먼저 공중합체로 전환되는 것을 예측할 수 있다. 그러므로 초기 단량체 공급 몰비가 0.37(몰 비율 1.73:1)로 상대적으로 양이 적은 M_2가 우선 공중합체로 변하여 없어지므로, 중합반응이 진행되면서 단량체 IBOMA(M_2) 공급조성비율 f_2는 반응 초기부터 계속 감소하고 f_1 값은 증가하는 것을 Figure 4(b)에서 볼 수 있다. 이러한 단량체 공급조성의 변화는 중합 반응으로 형성되는 공중합체 사슬조성 비율에 영향을 주는데, Figure 4(b)를 보면 공중합체 내 순간적 사슬조성 비율 F_1, F_2가 반응 전환율 25%를 지나면서 상대적 크기가 서로 바뀌는 것을 알 수 있다. 이는 중합 반응 초기에는 공중합체 사슬 내에 M_2인 IBOA가 먼저 포함되어 IBOA 단량체끼리 존재하는 블록들이 형성되다가, 반응 전환율이 증가하면서 M_1인 BA의 상대적 양이 IBOA보다 훨씬

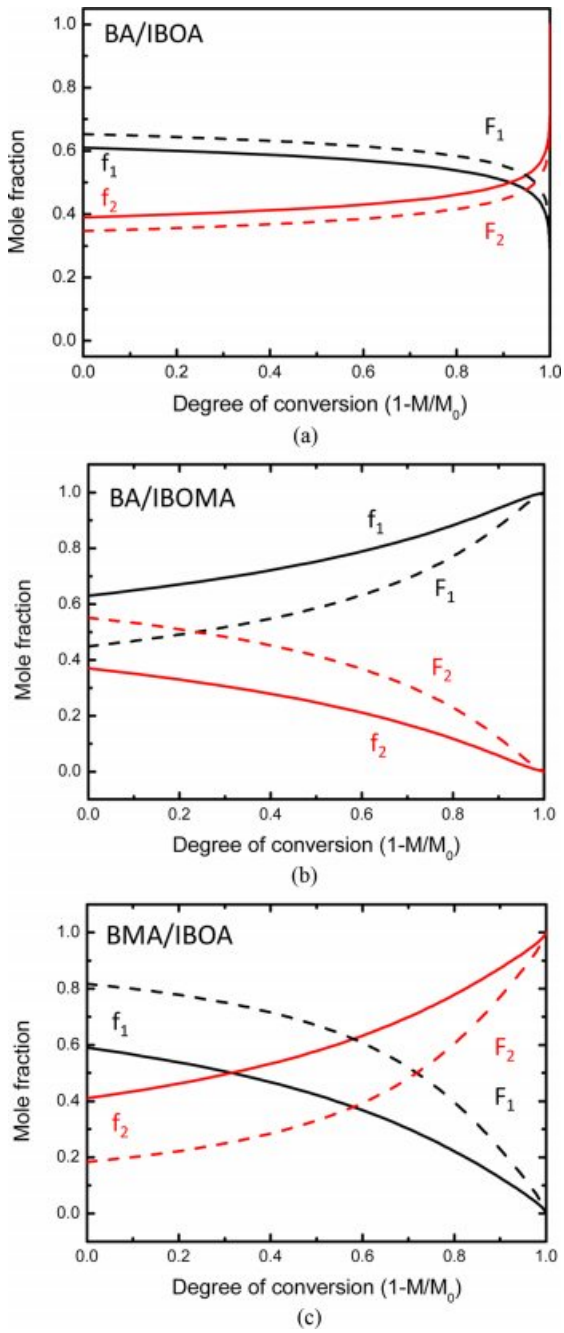

Figure 4. Copolymerization composition drift with reaction conversion for mixtures of acrylate additives: (a) BA/IBOA; (b) BA/IBOMA; (c) BMA/IBOA.

많아져 사슬 내에 BA 단량체의 블록들이 형성되기 시작하는 것을 의미한다.

BA 단량체 내의 아크릴레이트를 메타크릴레이트로 바꾼 BMA/IBOA(M_1/M_2) 공중합 반응 경우(몰 비율 1.46:1, 반응성비 r_1과 r_2는 각각 3.73과 0.61)에는 단량체 M_1인 BMA의 상대적 반응성비가 M_2인 IBOA보다 6배 이상 크므로, 공중합 반응 시 BMA 단량체 사이 반응이 월등하게 많아 공중합체 사슬 내에 우선적으로 BMA 블록들을 형성하게 된다. Figure 4(c)의 copolymer composition drift 계산 결과를 보면 BMA(M_1)가 공급조성 몰 분율 f_1도 크고 상대적 반응성비도 커서, 반응 초기에 BMA가 우선적으로 중합체 사슬에 포함되어 없어지므로 반응이 진행됨에 따라 f_1, F_1 값이 빠르게 줄어드는 것을 볼 수 있다. BMA/IBOA(M_1/M_2) 경우에는 공중합체 사슬조성 비율(F_1:F_2=0.82:0.18)이 단량체 공급조성 비율(f_1:f_2= 0.6:0.4)보다 많이 큰 것을 볼 수 있는데, 이는 앞에서 얘기한 것과 같이 반응성비가 매우 큰 BMA 단량체가 우선적으로 공중합 반응을 하기 때문에 공급되는 몰 분율 f_1보다 더 많은 BMA가 공중합체 사슬로 포함되는 것이다. 반응의 전환율이 증가함에 따라 점점 F_1, F_2의 공중합체 내 조성 비율의 차이가 줄어들다가 전환율 70%를 지나며 IBOA(M_2)의 양이 많아지는 것을 Figure 4(c)에서 볼 수 있다.

Diacrylate 올리고머인 PN3203에 mono-acrylate 희석제인 BA를 조성 비율이 다르게 혼합한 후 UV로 광경화하여 제작한 필름 시료의 인장시험(tensile test)을 수행하였다. PN3203/BA 혼합물로 광경화 필름을 만든 경우 단량체 BA에 비하여 올리고머 PN3203의 상대적 조성이 증가할수록 필름이 강해지고, 시료의 강도를 의미하는 modulus 값 E가 커지는 것을 Figure 5(a)에서 볼 수 있다. 이는 사슬이 길고 가교를 형성하는 올리고머의 양이 상대적으로 늘어나 필름의 강도가 증가하는 것이다. 희석제 BA를 아크릴레이트 대신 메타크릴레이트가 붙어 있는 비슷한 화학 구조의 BMA로 바꾸어 올리고머와 섞은 PN3203/BMA 혼합물 경우에는 PN3203/BA 경우와 동일하게 올리고머의 양이 많아지면 필름의 강도가 늘어나는 것을 Figure 5(b)에서 볼 수 있다. 하지만, 단지 희석제 BA를 비슷한 화학 구조의 BMA로 바꾸었을 뿐인데 PN3203/BMA 필름은 PN3203/BA보다 강도가 훨씬 증가하는 것을 알 수 있는데, 올리고머/희석제 비율이 3:7인 경우에는 필름의 ultimate strength와 strain이 각각 5배, 2배 그리고 modulus 값이 10배 이상 증가하는 매우 강한(tough) 기계적 특성을 보여주었다.

FTIR 실험과 Jaacks plot을 이용하여 얻어진 diacrylate 올리고머와 아크릴레이트 희석제의 반응성비를 Table 1에서 보면 PN3203/BA(M_1/M_2) 혼합물의 경우 반응성비 r_1, r_2가 각각 1.13과 0.99이며, PN3203/BMA(M_1/M_2) 경우에는 각각 0.66과 1.30이다. 그러므로 PN3203/BA의 경화 반응에서는 올리고머 PN3203과 희석제 BA의 반응성이 비슷하여 랜덤하게

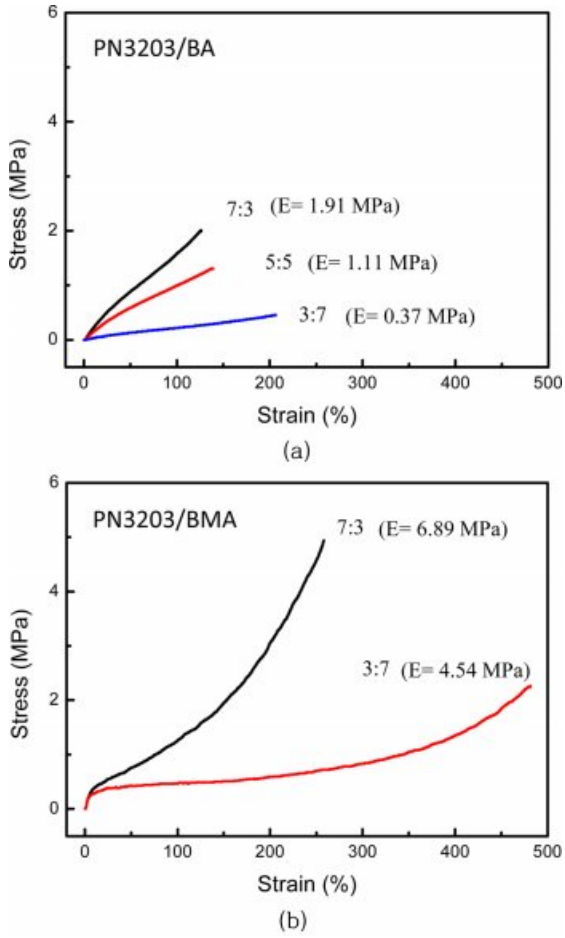

Figure 5. Stress-strain curves of cured urethane acrylate oligomer PN3203 with acrylate diluents: (a) PN3203/BA; (b) PN3203/BMA.

사슬을 형성하며 반응을 진행하는 반면, PN3203/BMA 경우는 희석제 BMA의 상대적 반응성비가 올리고머 PN3203 보다 2배 커서 초기에 BMA 단량체들끼리 먼저 경화 반응을 진행하고 점차 BMA 양이 감소하면 길다란 사슬의 올리고머들이 반응에 참여하여 연결되는 것이다. 올리고머 PN3203은 diacrylate이므로 사슬들 사이에 가교를 형성하게 되는데, 반응성이 비슷한 PN3203/BA 경우에는 올리고머와 희석제가 랜덤하게 섞여 사슬 사이에 가교가 전체적으로 균일하게 분포하는 반면, PN3203/BMA 경우는 BMA가 먼저 반응하여 블록을 형성한 후 올리고머가 반응에 참가하여 가교가 만들어지므로 사슬들 사이에 가교의 분포가 집중되어 가교의 강도가 더 크게 나타나는 것으로 예측된다. 이와 같은 사슬 사이에서의 가교 분포 변화로 희석제 BA를 비슷한 구조의 희석제 BMA로 대체했을 때 보여주는 월등한 기계적 특성의 향상을 설명할 수 있다. 사슬 구조에 의한 기계적 특성 변화 설명은 앞의 올리고머 PN3203과 희석제 양의 상대적 비율에 따른 기계적 성질 변화에도 적용할 수 있다. Figure 5(b)의

PN3203/BMA 인장시험에서 보듯이 올리고머의 함량이 70%에서 30%로 줄어들면 사슬 사이 가교 수가 감소하여 필름이 유연해지고 modulus가 작아지며, ultimate strength가 7.0 MPa에서 2.3 MPa로 줄어들어 필름의 강도가 약해지는 것이다.

아크릴레이트 반응으로 광경화를 진행하여 접착제, 필름 등을 제조할 때 첨가제의 구조가 기계적 물성에 미치는 영향을 연구하기 위하여, diacrylate 올리고머 PN3203에 monoacrylate인 희석제 BA와 응집제 IBOA를 1:1:1 동일한 무게로 혼합하여 광경화를 진행한 후 필름의 기계적 물성을 UTM으로 측정하였다. 첨가제인 희석제와 응집제 분자에서 광경화 반응을 진행하는 아크릴레이트 그룹을 메타크릴레이트로 바꾸었을 때 보여지는 기계적 물성의 변화는, PN3203/BA/IBOA(올리고머/희석제/응집제) 조성으로 경화한 필름으로 인장시험을 수행한 Figure 6의 stress-strain curve에서 찾아 볼 수 있다. 희석제와 응집제로 각각 사용하는 BA와 IBOA의 아크릴레이트 대신 반응성비가 다른 메타크릴레이트로 치환된 BMA와 IBOMA를 사용하여 올리고머 PN3203과 섞어 광경화를 진행한 후 필름을 얻어 인장시험을 하였다. PN3203/BA/IBOA 혼합물에서 응집제 IBOA만 IBOMA로 대체하여 경화한 PN3203/BA/IBOMA 필름의 기계적 물성을 PN3203/BA/IBOA 경우와 비교하면, 메타크릴레이트로 치환된 IBOMA를 사용한 경우가 modulus는 30배 증가하고 ultimate strength는 2배 이상 증가하는 것을 Figure 6에서 볼 수 있다. 이와 같이 기계적 물성이 커다란 변화를 보이는 것은 Jaacks plot으로 얻어진 첨가제의 반응성비가 희석제 BA와 응집제 IBOA 경우(BA/IBOA 반응성비 r_1과 r_2는 각각 1.22와 0.85)에는 차이가 별로 크지 않지만, 응집제를 IBOMA로 바꾸어 희석제 BA와 반응시킨 경우에는 상대적 반응성비가 달라져 (BA/IBOMA 반응성비 r_1, r_2는 각각 0.43, 1.93) 사슬형태 구조가 다르게 경화하므로 필름의 기계적 물성에 영향을 미칠 것으로 예측된다.

첨가제인 BA와 IBOA 사이 반응성비가 크지 않은 PN3203/BA/IBOA 혼합물 반응에서, 단량체 사이 반응이 진행되며 사슬구조가 형성되는 과정을 Figure 4(a)의 copolymer composition drift 그래프로부터 유추할 수 있다. 앞에서 설명하였듯이 경화된 사슬 내 형성되는 단량체 BA와 IBOA의 순간적 사슬조성 비율 F_1, F_2는 단량체의 공급조성 비율 f_1, f_2와 비슷하게 랜덤 형태로 유지되는 것을 알 수 있다. 이와 다르게 응집제를 IBOMA로 사용한 PN3203/BA/IBOMA 경우인 Figure 4(b)의 그래프를 보면, 메타크릴레이트로 치환한 IBOMA가 반응 초기 먼저 사슬을 형성하다가 반응 전환율 25%를 넘어가면서 BA가 더 많이 사슬에 포함되기 시작하는 것을 알 수 있다. 이는 BA의 반응성비보다 IBOMA의 반응성비가 4배 이상 크기 때문에 반응 초기에는 IBOMA가 우선적으로 반응하여 사슬을 구성하므로, 사슬 내에 IBOMA 단량체가 주로 연결된 블록들을 형성하게 된다. 그러므로 응집제로 작용하는 IBOMA가 블록을 이루어 사슬들 사이에서 잡아 주기 때문에, IBOA가 랜덤하게 사슬에 포함되는 PN3203/BA/IBOA 경우보다 PN3203/BA/IBOMA 경우가 응집력이 더 커지는 것으로 여겨진다. 이러한 결과는 Figure 6에서 보듯이, 응집제를 IBOA에서 IBOMA로 바꾸어 사용한 경우에 광경화 필름의 ultimate strength가 2배 이상 증가하는 것에서 알 수 있다.

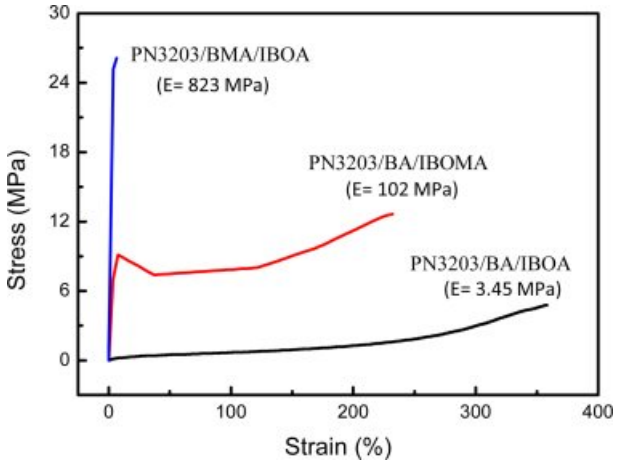

Figure 6. Stress-strain curves of cured urethane acrylate oligomer PN3203 with various acrylate additives.

희석제 BA를 메타크릴레이트로 치환한 BMA로 대체한 PN3203/BMA/IBOA(올리고머/희석제/응집제) 경우에는 이와 같은 현상이 더 크게 나타나는 것을 Figure 6에서 볼 수 있다. 단지 희석제만 BA에서 구조가 비슷한 BMA로 바꾸었을 뿐인데 PN3203/BMA/IBOA 혼합물로 광경화를 한 필름의 기계적 물성은 BA를 사용한 PN3203/BA/IBOA 경우보다 ultimate strength는 5배 이상, 그리고 modulus는 200배 이상 증가하였다. 단량체 BMA와 IBOA 사이 반응성비(BMA/IBOA 반응성비 r_1, r_2는 3.73와 0.61)를 보면 BMA가 6배 이상 커서, 반응 초기에는 BMA 단량체가 우선 경화되어 사슬로 전환되는 것을 예상할 수 있다. Figure 4(c)의 copolymer composition drift 그래프를 보면 광경화 반응시간에 따라 첨가제인 단량체 BMA와 IBOA가 사슬구조로 변해가는 과정을 유추할 수 있다. BMA와 IBOA의 순간적 사슬조성 비율 F_1, F_2가 8:2 비율인 반응 초기에 BMA가 우선 빠르게 경화반응을 진행하며 사슬을 형성하여 경화된 사슬 내에는 희석제 BMA가 많은 블록을 이루며 만들어진다. 반응이 계속 진행되면서 BMA 단량체가 먼저 소모되면 공급조성에 IBOA의 양이 상대적으로 많아져, 전환율 70%로 지나면서 사슬 내에는 응집제 IBOA 양이 많은 블록들이 형성되는 것이다. 반응성비 차이가 매우 큰 두 단량체 BMA와 IBOA는 이와 같이 각각의 단량체들로만 이루어진 블록 형태의 경화된 사슬들을 형성할 것으로 예측되고, 그 결과 경화된 필름 내에 퍼

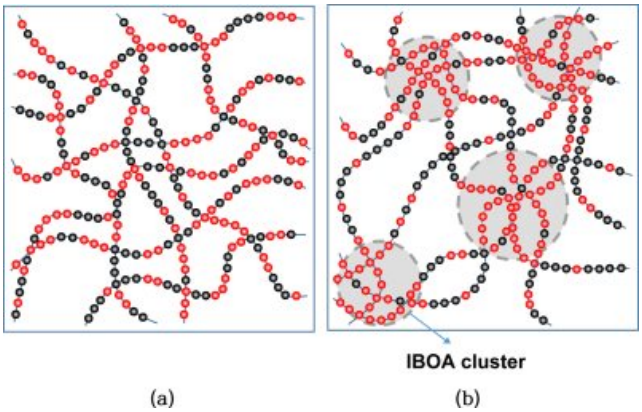

Figure 7. Schematic drawings of cured acrylate chain mixtures of diacrylate oligomers and additives: (a) PN3203/BA/IBOA network; (b) PN3203/BMA/IBOA network with IBOA cluster.

져 있는 여러 사슬들의 그림인 Figure 7에서 볼 수 있는 것처럼 PN3203/BMA/IBOA가 광경화를 하면 부피가 큰 응집제 IBOA block이 모여 cluster를 형성하여 사슬들 사이 잡아주는 응집력이 매우 크게 증가하는 것으로 여겨진다.

결 론

본 연구에서는 반응속도가 다른 아크릴레이트와 메타크릴레이트 계 두 종류 단량체를 섞어 공단량체로 광경화를 시킬 때 단량체의 상대적 반응성비에 따른 공중합체의 사슬형태의 구조 변화를 예측하고, 이를 바탕으로 경화된 아크릴레이트 필름의 기계적 물성 변화를 설명하였다. 광경화 kinetics 연구에서, 아크릴 공중합 반응의 두 단량체에 대한 반응성비 값들은 실시간 FTIR 실험과 Jaacks plot을 이용하여 얻었고, 반응 전환율에 따른 공중합체 사슬 내에 형성되는 두 단량체의 순간 조성비율은 copolymer composition drift를 계산하여 구하였다.

아크릴레이트 반응으로 광경화를 진행할 때 첨가제들의 상대적 경화속도 변화가 가교된 사슬들의 구조를 바꾸고, 그 결과 경화된 필름의 기계적 물성에 커다란 영향을 미치는 mechanism을 조사하였다. Diacrylate 올리고머인 PN3203에 mono-acrylate 첨가제로 희석제 BA와 응집제 IBOA를 혼합한 시료들의 경화 kinetics를 FTIR 실험으로 그리고 경화된 필름의 기계적 성질을 인장강도 실험으로 측정하였다. PN3203/BA/IBOA 혼합물에서 희석제 BA만 메타크릴레이트 계 BMA로 대체하여 경화한 필름의 기계적 물성은 인장강도는 5배 이상, 그리고 modulus는 200배 이상 증가하는 것을 보여주었다. 희석제 BA는 다른 첨가제인 응집제 IBOA와 광경화 반응성비가 큰 차이 없는 반면에, 희석제 BMA는 응집제 IBOA에 비하여 상대적 반응성비가 6배 이상 크기 때문에 첨가제들의 상대적 광반응 진행 순서가 달라지게 된다. 반응이 시작되면 희석제 BMA가 먼저 반응을 진행한 후 그 다음 응집제 IBOA가 블록을 형성하며 반응을 진행하므로 경화된 사슬 내에 IBOA cluster가 만들어져 경화 필름의 기계적 물성을 향상시키는 것으로 생각된다. 이와 같이 필름 물성에 직접적으로 큰 영향을 주지 못하는 첨가제인 희석제의 구조를 단순히 아크릴레이트에서 메타크릴레이트로 바꾸어 필름의 강도를 크게 향상시킬 수 있는 현상을 아크릴 반응의 경화 kinetics와 이에 영향을 받은 사슬들의 가교구조 변화를 바탕으로 설명하였다.

감사의 글: 이 논문은 산업통상자원부 및 산업기술평가관리원(KEIT)의 연구비 지원을 받아 수행된 결과입니다(과제번호:10053627). 그리고 필름 인장강도 측정 실험에 도움을 준 ㈜이그잭스에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. Decker, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 1067 (2002).
2. D. Abliz, Y. Duan, L. Steuernagel, L. Xie, D. Li, and G. Ziegmann, *Polym. Compos.*, **21**, 341 (2013).
3. C. Decker, *Acta Polymer*, **45**, 333 (1994).
4. V. Shukla, M. Bajpai, D. K. Singh, M. Singh, and R. Shukla, *Pigm. Resin Technol.*, **33**, 272 (2004).
5. L. Lecamp, B. Youssef, and C. Bunel, *Polymer*, **38**, 6089 (1997).
6. N. S. Allen, *J. Photoch. Photobio. A*, **100**, 101 (1996).
7. V. Jančovičová, M. Mikula, B. Havlínová, and Z. Jakubíková, *Prog. Org. Coat.*, **76**, 432 (2013).
8. B. H. Lee and H. J. Kim, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 1025 (2006).
9. J. W. Bae, J. H. Jung, H. S. Wang, S. H. Kim, I. J. Kim, I. J. Kim, and K. Song, *Polym. Korea*, **41**, 316 (2017).
10. S. H. Kim, H. S. Wang, S. H. Lee, S. H. Bu, and K. Song, *Polym. Korea*, **42**, 714 (2018).
11. M. J. Cho, H. J. Kang, and D. B. Kim, *Polym. Korea*, **41**, 331 (2017).
12. S. S. Baek, S. J. Jang, and S. H. Hwang, *Elastomers Compos.*, **51**, 181 (2016).
13. J. G. Lee, G. S. Shim, J. W. Park, H. J. Kim, and K. Y. Han, *Int. J. Adhes.*, **70**, 249 (2016).
14. S. D. Maurya, S. K. Kurmvanshi, S. Mohanty, and S. K. Nayak, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **57**, 625 (2018).
15. H. G. Kim, *Polym. Korea*, **39**, 714 (2015).
16. S. H. Lee, S. K. Lee, and T. S. Hwang, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 148 (2013).
17. J. Kajtna and M. Krajnc, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **31**, 822 (2011).
18. R. You, S. H. Lee, and W. H. Park, *Text. Sci. Eng.*, **52**, 431 (2015).
19. V. D. Athawale and S. C. Rathi, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **9**, 899 (1995).
20. B. Nabeth, J. F. Gerard, and J. P. Pascault, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 2113 (1996).
21. V. Jaacks, *Makromol. Chem.*, **105**, 289 (1967).
22. H. S. Wang, S. H. Lee, S. H. Bu, and K. Song, *Polym. Korea*, **43**, 99 (2019).
23. H. S. Wang, S. H. Lee, S. H. Bu, H. D. Kim, and K. Song, *Polym. Korea*, **43**, 879 (2019).