

## 첨가제의 화학적 구조가 광경화성 아크릴레이트 레진의 접착 물성에 미치는 영향

왕혁식 · 이승혁 · 부석형 · 김홍두<sup>†</sup> · 송기국<sup>†</sup>

경희대학교 정보전자신소재공학과, 영상정보소재기술연구센터  
(2019년 7월 4일 접수, 2019년 9월 19일 수정, 2019년 10월 2일 채택)

### Effects of Chemical Structure of Additives on Adhesive Property of Photo-Curable Acrylate Resin

Hyuck Sik Wang, Seung Hyuk Lee, Seok Hyeong Bu, Hong Doo Kim<sup>†</sup>, 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 July 4, 2019; Revised September 19, 2019; Accepted October 2, 2019)

**초록:** 올리고머에 유리전이온도가 낮은 기능성 단량체를 주단량체로 혼합하고, 화학구조가 다른 단량체들을 부단량체로 도입한 프리폴리머의 박리 강도 및 점탄성 거동을 측정하였다. 올리고머 분자량과 기능성 단량체들간 화학구조가 접착제의 물성에 미치는 영향을 비교하였다. 올리고머, 기능성 주단량체 및 공단량체로 구성된 프리폴리머의 자유 라디칼 공중합 시 라디칼 구조에 따른 반응성 비 차에 의해, 형성되는 고분자 사슬들이 변하고 접착제의 물성도 달라진다.

**Abstract:** The peel strength and the viscoelastic behavior of prepolymer by mixing functional monomers having low glass transition temperature with oligomer and including monomers with different chemical structure were measured. The effect of oligomer molecular weight and chemical structure between functional monomers on adhesive properties were compared. In the free radical copolymerization of prepolymer composed of oligomer, functional main monomers, and additive monomers, the polymer chains formed are altered and the physical properties of the adhesive are modified by the difference of reactivity ratio according to the radical structure.

**Keywords:** photo-curing, urethane acrylate, functional acrylate monomer, curing kinetics.

## 서 론

광경화는 일반적으로 UV를 이용하여 광 개시제로부터 자유라디칼을 형성하고, 라디칼 반응이 가능한 단량체나 올리고머가 연속 반응을 통해 경화되는 과정이다.<sup>1,4</sup> UV 경화 조건(시간, 광량, 거리, 온도), 경화 순서, 경화제, 개시제 및 첨가제의 함량에 따라 경화 특성 조절이 가능하다.<sup>5-10</sup> 대표적인 광반응 물질로 사용되는 아크릴레이트(acrylate) 단량체는 분자구조 조절이 용이하여 경화 후 필름의 광특성 조절이 쉽고, 광경화 후 우수한 기계적 및 광학적 특성을 보여주어 일반 코팅 및 잉크, 접착제 등의 산업에서 광범위하게 응용되고 있다.<sup>3,4</sup> 아크릴계 접착제는 자외선에 의한 라디칼 반응이 이루어져 고밀도의 망상 구조를 이루어 투명성, 전기절연성,

내화학성 등이 뛰어나 전기전자, 디스플레이 등 다양한 산업 분야에서 사용되고 있다. 100% 고형화가 되기 때문에 환경 오염이 적으며 저온 경화가 가능하여 열가소성 플라스틱, 목재, 종이 등 고온에서 경화가 곤란한 기재에도 사용할 수 있다. 또한 경화속도가 빠르고 공정이 단순하여 설비 및 생산성, 에너지 절감 등의 측면에서 유리하다.<sup>11-14</sup>

아크릴계 접착제 중 대표적인 폴리우레탄 아크릴레이트 접착제는 접착성능, 유연성, 저온 특성, 높은 응집성, 경화속도 조절 및 내화학성이 우수하다.<sup>14</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 있고, 전체의 물성을 조절할 수도 있다.<sup>14,15</sup> 아크릴계 접착제는 기본적으로 단일 단량체보다는 공단량체 및 올리고머와 공중합시켜 중합한다. 유리전이온도가 낮은 주단량체에 유리전이온도가 높은 아크릴레이트 단량체를 공단량체로 도입하는 UV 경화형 아크릴 접착제의 접착물성과 공단량체의 화학적 특성 간

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
ksong@khu.ac.kr, ORCID<sup>®</sup> 0000-0003-2032-3627  
hdkim@khu.ac.kr, ORCID<sup>®</sup> 0000-0002-4271-3709  
©2019 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

의 상관관계에 대한 연구는 지속적으로 진행되어 왔다.<sup>16-21</sup> 하지만, 접착 부여제의 고분자 형태 및 첨가량에 따른 접착 물성과의 상호 연관성에 대한 연구는 미흡한 편이다.

접착제의 접착과 응집은 유리전이온도, 분자량, 가교도, 분자 간 상호작용에 의해 기능성을 조절할 수 있다.<sup>22</sup> 단량체는 코팅제의 골격을 형성하는 역할은 물론 올리고머 및 고분자의 용매 및 점도 조절을 위한 희석제로서의 역할을 수행한다.<sup>20</sup> 특히 기능성 아크릴 단량체는 접착력, 경화 후 경도, 박리 특성에 대한 조절이 용이하여 코팅제 제조에 널리 응용된다.<sup>21</sup> 기재와 코팅제 사이의 접착력을 향상시키기 위해 극성 기능성기가 존재하는 단량체를 사용하는 경우, 기재와 코팅제 간의 수소결합에 의한 2차 결합을 형성하여 접착력이 향상되는 것으로 알려져 있다.<sup>4</sup>

본 연구에서는 분자량이 다른 올리고머에 유리전이온도가 낮은 단량체를 주단량체로 혼합하고, 화학 구조가 다른 단량체를 공단량체로 도입하여 프리폴리머를 제조하였다. 그리고 올리고머 분자량의 변화 및 기능성 단량체의 화학적 구조에 따른 박리 강도 및 접착성 거동을 비교하였으며 접착 부여제의 화학 구조가 접착물성에 미치는 영향을 비교하였다.

## 실 험

단량체인 *n*-butyl acrylate(BA), 2-(2-ethoxyethoxy)ethyl acrylate(EOEOEA), isobornyl acrylate(IBOA), 2-hydroxyethyl acrylate(HEA), 2-ethylhexyl acrylate(EHA), *n*-butyl methacrylate(BMA)는 TCI(Tokyo Chemical Industry)에서 구입하였다. LC101(LC monoacrylate)는 Merck에서 구입하여 사용하였다. 이 단량체들의 화학구조를 Figure 1에 나타내었다. PN-

3280(분자량: 1000 g/mol), PN-3203(분자량: 20000 g/mol), PN-3292(분자량: 30000 g/mol)인 3 종류의 올리고머는 aliphatic polyurethane diacrylate 구조이며, Polynetron에서 구입하여 사용하였다. 광개시제로 사용된 IG500은 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone(Irgacure 184)와 benzophenone을 Sigma-Aldrich에서 구입하여 1:1 비율로 혼합하여 사용하였다.

올리고머 분자량 및 첨가된 기능성 단량체 구조에 따른 물성변화를 관측하기 위해 분자량이 다른 3 종류의 올리고머를 BA로 희석시킨 후 첨가단량체로 사용된 EOEOEA나 LC101를 각각 36:36:28 wt%으로 혼합하여 시료를 제조하였다. 또한 희석제의 종류 및 응집제의 유무에 따른 물성 변화를 관측하기 위해 올리고머(분자량: 30000 g/mol)를 알킬 사슬로 이루어진 BA나 유연한 사슬로 된 EOEOEA 단량체로 각각 희석시킨 후 IBOA를 응집제로 첨가하여 36:36:28 wt%으로 혼합된 시료를 제조하였다. 첨가된 단량체 구조에 따른 접착력 부여를 위해 올리고머(분자량: 30000 g/mol)를 EOEOEA로 희석시키고 IBOA를 첨가한 후 3 종류의 HEA, EHA, 및 BMA를 각각 접착력 향상제로 첨가하여 29:29:29:13 wt%의 비율로 혼합하여 시료를 제조하였다. 각각의 레진들을 광경화 후 접착제의 물성을 측정하였다. Table 1은 올리고머, 희석제 및 기능성 단량체들의 중합 조성을 나타낸 표이다.

UV 경화는 고압 수은등에 365 nm 파장 필터를 이용하여 시료에 100 mW/cm<sup>2</sup>의 단과장을 노광하여 수행하였다. 접착제의 박리강도(peel strength)는 원심력을 이용하여 접착력을 측정하는 LF200 LUMIFrac adhesion analyzer를 이용하여 측정하였다. Module assembly에 substrate와 접착제를 위치시키고 rotor에서 회전시키면 원심력에 의해 박리절단이 일어난다. 동시에 8개의 샘플들을 측정하여 회전 도중에 module

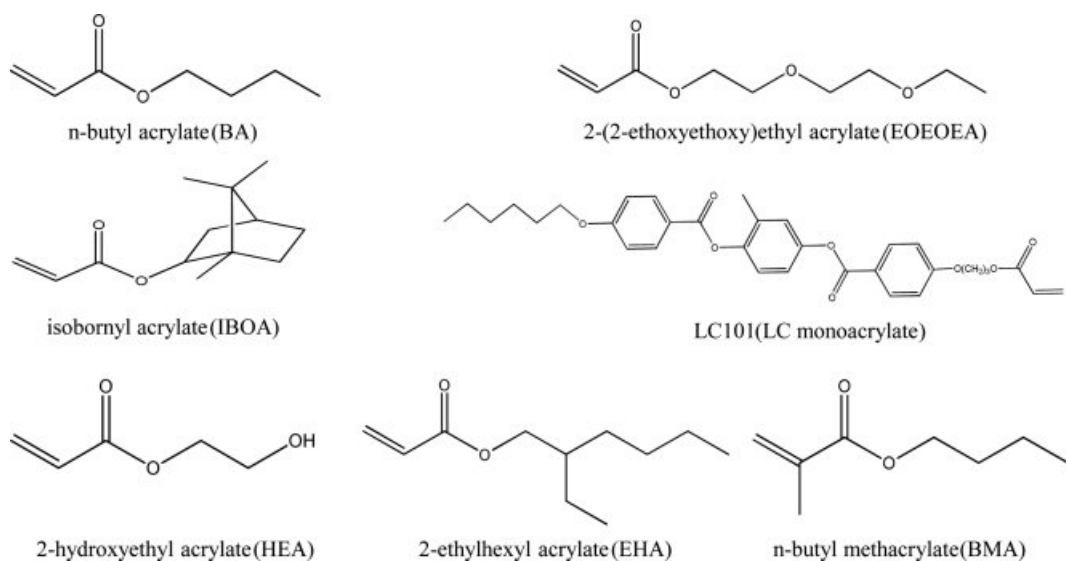


Figure 1. Chemical structures of acrylate monomers.

**Table 1. Formulation of the UV-Curable Urethane Acrylate Resin**

Sample	Composition (wt%)	
1BE	oligomer(1k)/BA/EOEOEA	36/36/28
2BE	oligomer(20k)/BA/EOEOEA	36/36/28
3BE	oligomer(30k)/BA/EOEOEA	36/36/28
1BL	oligomer(1k)/BA/LC101	36/36/28
2BL	oligomer(20k)/BA/LC101	36/36/28
3BL	oligomer(30k)/BA/LC101	36/36/28
3B	oligomer(30k)/BA	50/50
3BI	oligomer(30k)/BA/IBOA	36/36/28
3E	oligomer(30k)/EOEOEA	50/50
3EI-I	oligomer(30k)/EOEOEA/IBOA	36/36/28
3EI-II	oligomer(30k)/EOEOEA/IBOA	33.4/33.3/33.3
3EIE	oligomer(30k)/EOEOEA/IBOA/EHA	29/29/29/13
3EIH	oligomer(30k)/EOEOEA/IBOA/HEA	29/29/29/13
3EIB	oligomer(30k)/EOEOEA/IBOA/BMA	29/29/29/13

assembly에서 test stamp가 떨어지는 순간을 자동으로 측정하여 이 순간의 힘을 평균적으로 계산하였다. 시료(2.5 cm×2.5 cm×500 μm)의 점탄성 거동은 ARES-G2 Rheometer(TA instruments)을 이용하여, 질소 분위기에서 분당 4 °C씩 승온시키며 -50 °C에서 100 °C의 온도구간에서 6.28 rad/sec (1 Hz)의 oscillation frequency와 1% strain로 측정하였다. 광반응 여부는 time-resolved FTIR를 이용하여 측정하였다. FTIR 분광실험은 Bruker사 alpha-p spectrometer에 attenuated total reflectance(ATR) accessory를 이용하여 4000~400 cm<sup>-1</sup> 범위를 측정하였다. 스펙트럼의 noise를 줄이면서 정확도를 높이고자 36번 스캔한 뒤, 이를 평균하여 표시하였다. DSC (differential scanning calorimetry) 실험은 TA Instruments사 Q-100 DSC를 이용하여 실험하였는데, 측정 구간 -80~80 °C에서 5 °C/min 속도로 측정하였다. Photo-DSC 실험은 TA Instruments사 Q-100 DSC와 Novacure 2100 UV source를 이용하였다. Photo-DSC UV 광원의 세기는 50 mw/cm<sup>2</sup>로 하였고 파장은 365 nm 필터를 이용하여 단파장을 사용하였으며, 시료의 양은 약 7 mg 정도를 DSC pan에 입힌 후 상온에서 실험하였다. 올리고머와 단량체를 혼합 후 Haze 현상이 발생하는지 확인하였다. 또한 광경화 이후 접착제의 광 투과도는 NIR-UV-Vis spectrophotometer(JASCO, V-507)를 통해 측정하였다.

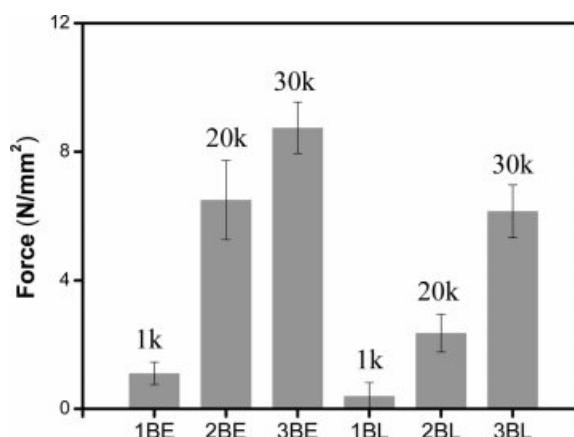
**결과 및 토론**

접착제에서는 접착력뿐만 아니라 응집력도 중요한 요소이

다.<sup>12</sup> 접착제가 피착면에 잘 접착하였다 하더라도, 접착제 스스로 응집하려는 힘이 없으면 응집 파괴가 일어나고, 또한 응집력이 너무 크게 되면 계면 파괴가 일어나서 쉽게 박리된다. 접착력과 응집력이 적절히 조화를 이룰 때 접착성질이 우수해진다. 그리고 프리폴리머에 기능성을 가진 다양한 단량체들을 혼합하여 원하는 접착력을 조절할 수 있다.

Adhesion analyzer 장비를 이용하여 프리폴리머 분자량에 따른 박리강도의 변화를 알아보기 위해 분자량이 1, 20, 30 k인 3 종류의 diacrylate 올리고머에 BA 단량체를 이용하여 36:36 wt%로 희석시켰다. 또한 첨가된 기능성 단량체 구조에 따른 박리강도를 비교하기 위하여 유연한 사슬로 이루어진 EOEOEA와 강직한 구조인 LC101 2 종류를 올리고머-BA 혼합물에 각각 28 wt% 첨가하여 레진을 제작한 후 박리강도를 측정하여 Figure 2에 나타내었다. 프리폴리머의 분자량이 1 k → 20 k → 30 k으로 증가할수록 광경화 이후 diacrylate 올리고머에 의해 생성되는 가교도가 감소하여 자체적으로 유연해지고 tack한 성질이 우수해져서 접착력이 향상된다. 반대로 분자량이 낮아질수록 가교도가 증가하여 강직해지면서 유연한 성질이 떨어지게 되어 접착력이 감소한다. 또한 화학구조가 다른 단량체가 프리폴리머 내에 첨가될 때 박리강도에 미치는 영향을 비교하였다. 유연한 사슬구조의 EOEOEA 단량체를 첨가한 경우, 광경화 이후 C-O-C 그룹으로 이루어진 EOEOEA가 주사슬의 결사슬로 형성되고, C-O는 회전이 쉽고 유연한 성질을 가지므로 전체적인 젖음성이 증가하고 접착력이 향상된다. 유연한 구조의 EOEOEA 단량체를 첨가하고 프리폴리머의 분자량이 증가함에 따라 박리강도가 1.1 → 6.5 → 8.7 N/mm<sup>2</sup>로 증가한다. 반면, 강직한 구조인 LC101를 첨가한 경우 결사슬에 강직한 구조가 형성되어 유연성이 낮아지고 tack한 성질이 감소하여 유연한 단량체를 첨가한 경우보다 박리강도가 떨어진다.

프리폴리머 분자량의 변화 및 첨가 단량체의 화학구조에



**Figure 2.** Effect of molecular weight of oligomer and adhesive monomer on the peel strength of acrylate urethane resin.

따른 기계적 특성인 점탄성 거동 변화를 측정하였다. 일반적으로 고분자 사슬(polymeric backbone)들 사이에 연결이 되어 가교가 되면 사슬들의 유동성은 감소하게 되고 유리전이 온도( $T_g$ )는 증가한다. 가교가 많이 된 조성물일수록 분자들의 운동이 제한을 받기 때문에 유리전이온도는 높아진다.<sup>23</sup> 올리고머(분자량: 20000과 30000 g/mol)를 BA로 희석 후 EOEOEA와 LC101을 첨가한 4가지 레진 중에서 3BL을 제외한 레진들은 모두 전체적으로 측정 온도 구간에서 단일상 거동을 보였다.

Figure 3에서 보듯, 20k-프리폴리머/BA 혼합물에 EOEOEA가 첨가된 2BE 레진은 저장 탄성률이  $-20^\circ\text{C}$  근처까지는  $2.0 \times 10^5$  Pa 값을 가지면서 rubbery plateau 구간이 일정하게 유지되다가 측정 온도가 그 이하로 더 떨어지면 저장 탄성률이 급격히 증가하여  $-50^\circ\text{C}$ 에서는  $6.0 \times 10^6$  Pa이 되는 것을 볼 수 있다. ARES 측정실험에서 나타나는 레진의 damping curve는 유리전이온도( $T_g$ )나  $\tan \delta$  피크 높이 값과 거의 유사한 값을 나타낸다. 따라서 온도에 대한  $\tan \delta$ 의 피크 값( $\tan \delta_{\max}$ )으로 정의할 수 있는  $T_g$ 는 약  $-30^\circ\text{C}$  근처에서 나타난다. 2BE 레진과 비교해서 30k-프리폴리머/BA 혼합물에 EOEOEA가 첨가된 3BE 레진 경우,  $-20^\circ\text{C}$  근처까지 저장 탄성률은 비슷하지만 프리폴리머의 가교도가 떨어져 유연해지므로 rubbery plateau 구간이  $-20^\circ\text{C}$ 보다 낮은  $-30^\circ\text{C}$  근처까지 유지되었고, 이것은 더 낮은 온도까지 유연성을 유지하였다는 것을 의미한다. 또한  $T_g(\tan \delta_{\max})$ 도 좀 더 낮은 온도인  $-40^\circ\text{C}$  근처에서 나타났다.

이번에는 30k-프리폴리머/BA에 강직한 구조인 LC101을 첨가한 3BL 레진의 경우, 전체적인 저장 탄성률의 거동이 앞의 두 경우와 다른 경향을 보인다. 저장 탄성률이  $20^\circ\text{C}$  근처까지 rubbery plateau 구간으로 유지되나  $0^\circ\text{C}$  이하부터 급격히 증가하고, 2BE나 3BE 레진보다 높은 온도인  $-10^\circ\text{C}$  근처에서  $T_g$ 가 나타난다. 또한  $-30^\circ\text{C}$  근처에서  $T_\beta$  피크가 작고 브로드하게 나타나는 것으로 보아, 미세하게 상이 분리되어 있

다는 것을 알았다. UV 경화된 시료들의 네트워크 균일성(homogeneity)은  $\tan \delta$  피크 너비로 알 수 있는데 3BL 레진처럼  $\tan \delta$  피크가 브로드해지는 것은 형성된 네트워크들이 불균일해지는 것을 의미한다.<sup>23,24</sup> 20k-프리폴리머/BA/LC101인 2BL 레진은 3BL보다 분자량 감소에 의한 가교도가 증가하고, 강직한 단량체가 동일하게 첨가되더라도 rubbery plateau 구간과 저장 탄성률은 3BL과 비슷하나  $T_g$ 는  $-10^\circ\text{C}$ 보다 약간 높아진  $0^\circ\text{C}$ 에서 나타났다.

가교도는 고분자의 물성에서 중요한 역할을 한다. 단위 부피당 가교 몰수( $n$ )는 식 (1)을 이용하여 고무상 영역에서 ARES 실험으로부터 얻었다.<sup>23-25</sup>

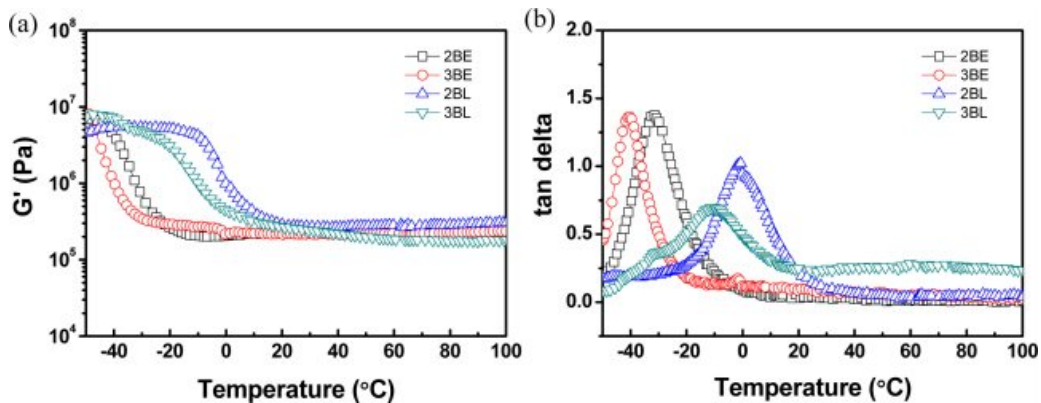
$$G' = nRT \quad (1)$$

$R$ ,  $T$ ,  $G'$ 는 각각 기체상수( $8.314 \text{ J}/(\text{mol K})$ ), 절대온도(K), 절단 저장 탄성률을 의미한다. 단위 부피당 가교 몰수( $n$ )도 식 (2)를 이용하여 가교와 가교 사이의 단량체의 수( $\nu$ )를 유추해 낼 수 있다:

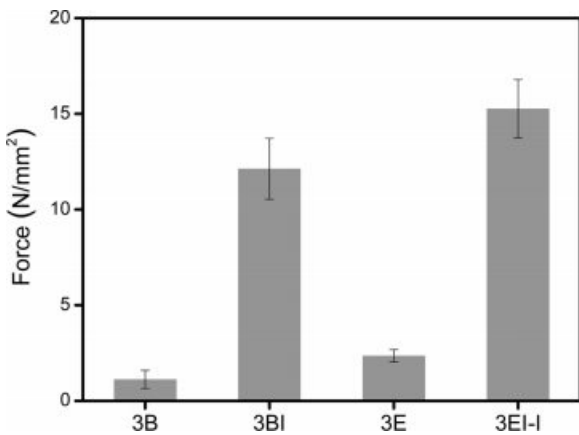
$$\nu = \frac{d}{M_m n} \quad (2)$$

$d$ ,  $n$ 와  $M_m$ 는 각각 필름의 밀도, 단위 부피당 가교 몰수( $\text{mol}/\text{m}^3$ ), 및 공중합체에서의 반복 구조의 분자량( $\text{g}/\text{mol}$ )을 의미한다.  $60^\circ\text{C}$ 에서 이 두 식을 이용해 구한 결과, 2BE 레진에서  $n$ 은 89,  $\nu$ 는 38로 계산되었다. 올리고머 분자량이 증가한 3BE 레진에서는  $n$ 은 80,  $\nu$ 는 50로 계산되었다. 이 결과에서 보듯 올리고머의 분자량이 증가할수록  $n$ 은 89에서 80으로 감소하고,  $\nu$ 는 증가하였다. 2BL 레진인 경우에도  $n$ 은 80,  $\nu$ 는 25이었다. 3BL 레진인 경우에는  $n$ 은 67,  $\nu$ 는 33으로, 2BL과 3BL 레진들 사이에도 앞의 결과와 같은 동일한 경향성을 볼 수 있다.

이와 같이 프리폴리머의 분자량 및 첨가되는 단량체의 화



**Figure 3.** The dependance of (a) storage modulus; (b)  $\tan \delta$  on temperature for the UV-curable urethane acrylate resin according to the molecular weight of oligomer and adhesive monomer.



**Figure 4.** Effect of diluent monomer and cohesive monomer on the peel strength of acrylate urethane resin.

학적 구조에 따라 저온 구간에서의 저장탄성률, rubbery plateau 구간, 및  $T_g$  등을 조절할 수 있다.

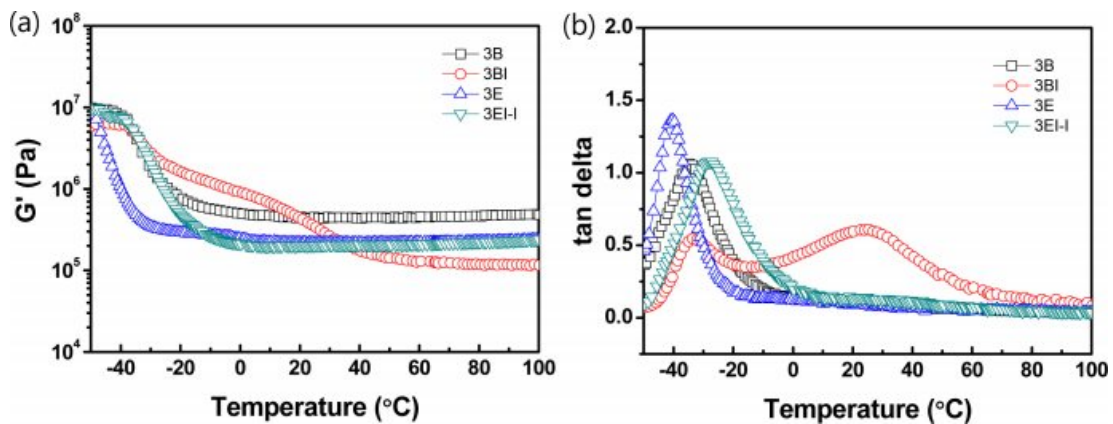
희석제의 구조 및 응집제의 유무에 따른 박리강도를 알아보기 위해 올리고머(분자량: 30000 g/mol)에 알킬 사슬로 된 BA나 유연한 C-O-C기로 이루어진 EOEOEA 단량체를 각각 50:50 wt%로 각각 희석시키고 경화 후 박리강도를 측정하였다. 또한 박리강도에 대한 응집제의 효과를 알아보기 위해 올리고머(30k)-BA(또는 EOEOEA) 프리폴리머에 부피가 큰 구조인 IBOA 단량체를 36:36:28 wt%의 비율로 혼합한 시료를 경화 후 접착력을 측정하여 Figure 4에 나타내었다. 30k-올리고머에 희석제인 BA나 EOEOEA로 희석시킨 3B나 3E 레진 모두 희석제 구조에 따라 박리강도는 크게 차이 나지 않지만 BA보다 유연성을 가지고 있고, 젖음성이 좋은 EOEOEA로 희석시킨 경우 접착력이 조금 향상된다. 접착제와 피착면 사이의 접착력을 향상시키기 위해서는 접착제 내부의 응집력도 중요하다. 접착제를 끼리 응집력이 없으면 응집 파괴가 일어나

쉽게 박리되기 때문이다. 30k-올리고머에 BA나 EOEOEA로 희석시킨 후, 부피가 큰 IBOA 단량체를 응집제로 첨가해 준 3BI나 3EI 레진 모두 응집제 첨가 전 박리강도가 1.1~2.4 N/mm<sup>2</sup>에서 첨가 후 12.1~15.3 N/mm<sup>2</sup>으로 크게 향상되는 것을 알 수 있다. 희석제의 구조에 따라 비교해 보면 올리고머(30k)-EOEOEA 혼합물에 IBOA 첨가한 3EI-I 레진이 유연성과 젖음성이 향상되기 때문에 올리고머(30k)-BA 프리폴리머에 IBOA를 첨가한 3BI 레진보다 박리강도가 약 3 N/mm<sup>2</sup> 정도 향상된다.

희석제의 구조 및 응집제의 유무에 따른 점탄성 거동을 알아보기 위해 올리고머(30k) 50%에 BA나 EOEOEA인 희석제로 50% 혼합하거나 또는 응집제인 IBOA의 효과를 알아보기 위해 올리고머(30k):BA(또는 EOEOEA):IBOA를 36:36:28 wt%의 비율로 혼합하여 경화 후 점탄성 거동을 측정하였다.

Figure 5에서 보듯 올리고머(30k)를 BA로 희석한 프리폴리머 3B 레진의 경우, 저장 탄성률이 -10 °C 이상인 온도 구간에서 rubbery plateau 구간을 유지하며  $4.5 \times 10^5$  Pa 값을 가지고,  $T_g$ 는 약 -35 °C 근처에서 나타난다. 이 프리폴리머에 부피가 큰 IBOA를 첨가한 3BI 레진에서는 저장 탄성률이 40 °C 부근까지 rubbery plateau 구간으로 유지되고, 40 °C보다 낮은 온도에서는 두 번의 전이 거동 구간이 나타나 two-phase 거동을 보인다. Figure 5(b)를 보면  $T_{\alpha}$ ,  $T_{\beta}$ 가 각각 25, -33 °C에서 나타나고, tan  $\delta$  피크가 넓어지므로 형성된 네트워크들이 불균일해진다. 올리고머 및 BA인 희석제와 응집제 역할을 하는 IBOA 간의 상용성이 좋지 않다는 것을 알았다.

반면, 올리고머(30k)를 EOEOEA로 희석한 프리폴리머 3E 레진에서는 BA로 희석한 경우보다  $2.2 \times 10^5$  Pa의 낮은 저장 탄성률을 보이며, -25 °C 근처까지도 안정적인 rubbery plateau 구간을 유지한다. BA로 희석한 레진보다  $T_g$ 도 -40 °C 근처로 낮게 나타난다. 이는 EOEOEA가 유연한 구조(C-O-C)로 되어 있어서 저온 온도 구간에서도 사슬들이 유연하게 움직일



**Figure 5.** The dependance of (a) storage modulus; (b) tan  $\delta$  on temperature for the UV-curable urethane acrylate resin according to the type of diluent monomer and cohesive monomer.

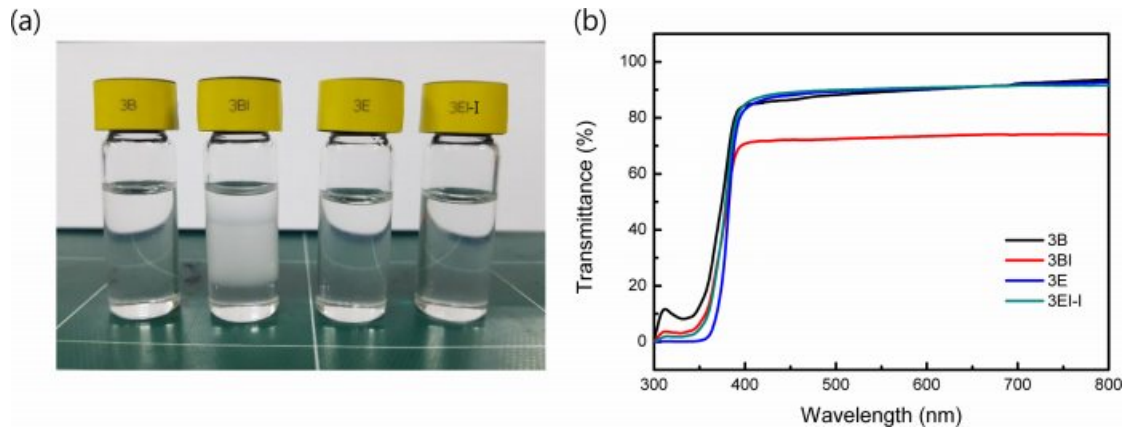
수 있기 때문에 낮은 온도 구간까지 rubbery plateau 구간을 유지하게 된다. 이 프리폴리머에 IBOA가 첨가된 3EI-I 레진에서는 저장 탄성률이 상온 구간에서는 비슷하나 rubbery plateau 구간이 나오는 온도가  $-25^{\circ}\text{C}$ 에서  $0^{\circ}\text{C}$ 로 이동하고,  $T_g$ 도  $12^{\circ}\text{C}$  증가하여  $-28^{\circ}\text{C}$  근처에서 하나의 피크로 나타나는 것으로 보아 프리폴리머와 IBOA의 상용성이 좋다는 것을 알았다. 경화된 네트워크의 화학적 가교는 urethane acrylate oligomer로부터 생기고, monoacrylate 단량체들은 polymerization 과정 중에 화학적 가교를 형성하지는 못하지만 사슬들의 extension에 기여한다.<sup>26</sup> 유연한 기를 가진 EOEOEA 같은 아크릴레이트 단량체가 첨가되면  $T_g$ 는 낮은 온도 영역으로 이동하고, 경화 이후 필름에 유연성을 부여하게 된다. 또한 충격하중이 가해지더라도 높은 에너지를 흡수할 수 있는데 유연한 기를 가진 아크릴레이트들이 분자들의 운동성을 높여주기 때문이다.

희석제로 BA보다 EOEOEA를 도입하면 박리강도가 향상될 뿐 아니라 응집제 역할을 하는 IBOA와의 상용성도 향상되는 것을 알 수 있다. 고온에서 저온 구간까지도 낮은 저장 탄성률을 일정하게 유지해주며,  $T_g$ 도 낮은 온도구간에서 발현되기 때문에 유연한 성질을 가지게 되어 접착제에 유리하게 작용한다. 점탄성 거동을 측정하는 ARES 실험을 통해 상의 불균일성을 확인하였다. 응집제 역할을 하는 IBOA를 첨가하면 박리강도는 향상되나, 저온 구간에서의 저장 탄성률과  $T_g$ 가 증가하였다.

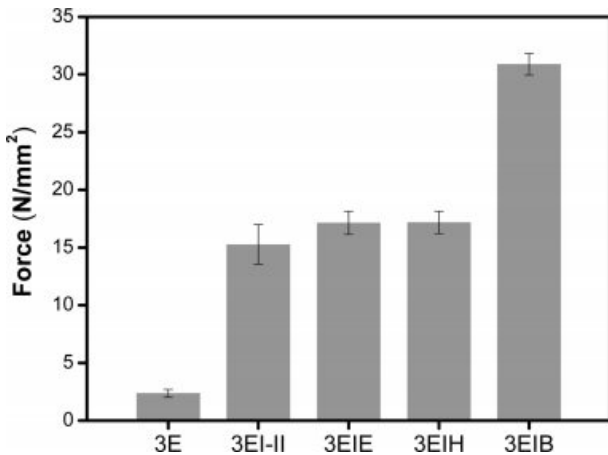
Figure 6(a)에서 보듯 올리고머에 희석제인 BA나 EOEOEA를 50:50 wt%으로 혼합한 3B 및 3E 샘플은 투명하게 보인다. 또한 올리고머/EOEOEA(36:36 wt%)에 응집제인 IBOA(28 wt%)를 첨가한 3EI-I 샘플도 상분리 현상 없이 투명하게 보이지만 올리고머-BA에 IBOA를 첨가한 3BI는 상분리 현상과 haze가 생겼다. 이 4가지 혼합물을 경화하여 UV-visible 투과도를 측정해 본 결과 Figure 6(b)에서 보듯 3BI 혼합물에서만 투과도가 70%로 측정되고, 다른 혼합물들의 투과도

는 90% 근처에서 비슷하게 나타난다. 올리고머-BA-IBOA 혼합물은 혼합된 상태에서도 상분리가 생기는 것을 알 수 있고, 경화가 되더라도 미세 상분리가 발행하여 투과도가 다른 혼합물에 비해 20% 정도 떨어지는 것으로 보인다.

올리고머(30k)를 유연한 기로 된 EOEOEA로 희석시키고 IBOA를 첨가 후 화학 구조가 다른 EHA(3EIE), HEA(3EIH), 및 BMA(3EIB) 3 종류의 접착력 부여 단량체를 프리폴리머에 각각 29:29:29:13 wt%의 비율로 첨가하여 혼합하였다. 광경화 이후 첨가제 구조에 따른 프리폴리머 접착제의 박리강도를 Figure 7에 나타내었다. 접착력 부여제로 hydroxy기를 가지고 있는 HEA나 결사슬 구조로 된 EHA를 첨가한 경우는 접착력 부여제를 첨가하지 않은 3EI 레진의 박리강도와 크게 차이가 나지 않는 것을 볼 수 있다. 각각 단량체 단독일 때에는 화학 구조에 따른 물성 차이가 나타나지만, 프리폴리머와의 혼합물에서는 올리고머 사슬들의 자유 부피 때문에 첨가제로서의 기능을 잃어버리는 것으로 추측된다. 반면, 아크릴레이트에 메틸기가 붙어있는 BMA 단량체의 경우 올리고머나 다른 단량체들과 달리 광반응 시 3차 라디칼 구조가 생기므로 반응 속도가 달라진다.<sup>27-29</sup> 광경화 시 라디칼 반응에 따른 사슬들이 형성될 때, 올리고머와 EOEOEA, IBOA, BMA 기능성 단량체들이 함께 반응에 참여하여 길이가 충분히 긴 사슬들을 형성함과 동시에 일부는 단량체들끼리 라디칼 반응을 통해 저분자량의 폴리머를 형성하게 되고 최종적으로 가교된 긴 사슬들과 저분자량 폴리머가 함께 혼합되어 있는 접착제를 형성하게 된다. 따라서 기존의 프리폴리머보다 유연하고 tack한 성질이 향상되어 박리강도가 15에서  $30\text{ N/mm}^2$  정도로 2배 정도 향상되는 것을 볼 수 있다. 올리고머 및 희석제, 응집제와 같은 주단량체와 접착력 부여제로 사용된 부단량체의 화학적 구조에 따른 자유 라디칼 공중합 시 상대적인 반응성 비에 따라 형성되는 사슬들이 달라질 수 있으며, 접착제의 물성이 달라지기 때문에 접착력에도 영향을 미치게 된다.



**Figure 6.** (a) Photography of various acrylic resin before UV-curing; (b) UV-visible transmittance of the UV-cured films.



**Figure 7.** Effect of adhesive monomer on the peel strength of acrylate urethane resin.

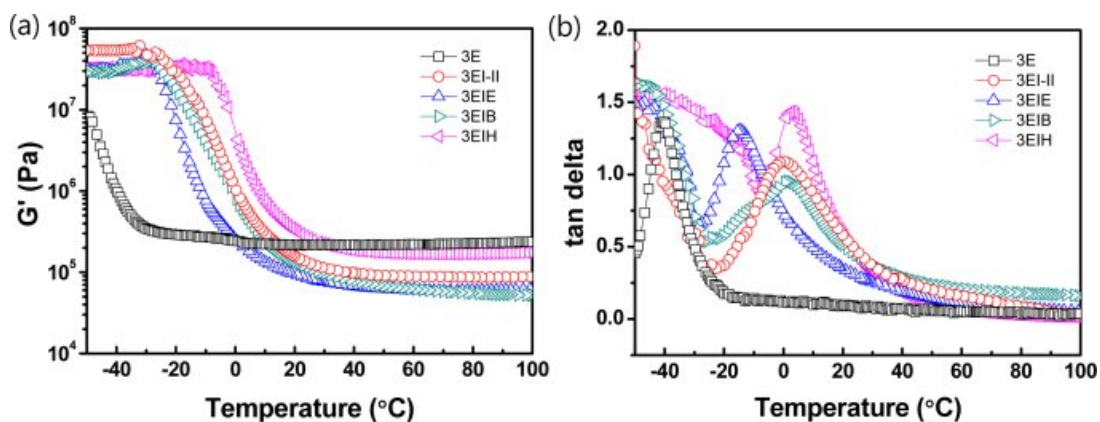
접착력 부여제의 화학 구조에 따른 점탄성 거동의 변화를 알아보기 위해 올리고머(분자량: 30000 g/mol)에 EOEOEA 및 IBOA를 29:29:29 wt%로 혼합 후 EHA, HEA, BMA를 각각 13 wt% 첨가한 프리폴리머의 점탄성 거동을 측정하였다. Figure 8에서 보듯 올리고머를 EOEOEA로 희석시킨 3E 경우보다 올리고머-EOEOEA 프리폴리머에 IBOA를 첨가한 3EI-II 경우에는 rubbery plateau 구간이 온도 40 °C 이상에서만 유지되는 것을 볼 수 있고, 그 이하의 온도에서는 급격히 저장 탄성률이 증가하게 된다. 또한 IBOA만 도입한 3EI-II 경우와 3가지 접착력 부여제를 도입한 3EIE, 3EIB, 3EIB 경우를 비교해 보았을 때 유사한 거동을 보이는 것을 볼 수 있으나 접착력 부여제의 구조에 따라 미세한 차이를 보인다.

EHA를 첨가한 3EIE 레진은 IBOA만 첨가한 3EI-II 레진보다 rubbery plateau 구간이 조금 더 낮은 온도로 이동하고,  $T_g$ 도 0 °C에서 -15 °C로 떨어졌는데, EHA 단량체의 첨가로

인한 광경화 후 겔사슬들에서의 chain end effect에 의한 유연성이 커지기 때문으로 판단된다. HEA 단량체를 첨가한 3EIH 레진에서는 오히려 상온 이상의 구간에서 저장 탄성률이 높아지고,  $T_g$ 도 3EI-II 레진보다 조금 높아졌다. 하이드록시기를 가진 HEA가 첨가되어 수소 결합을 형성할 수 있어 결합력이 증가하기 때문에 점탄성 거동이 고온 쪽으로 이동하는 것으로 생각된다.<sup>30,31</sup> 반면, BMA를 첨가한 3EIB 레진은 3EI-II 레진과 유사한 점탄성 거동을 보인다.

올리고머, 희석제, 응집제, 및 접착력 부여제의 혼합으로 이루어진 프리폴리머의 열적 거동을 Figure 9에 나타내었다. 순수 올리고머(분자량: 30000 g/mol)의  $T_g$ 는 -50~-40 °C 근처에서 하나의 단일상으로 나타난다. 올리고머를 EOEOEA로 50:50 wt%로 희석시킨 3E 레진에서도 순수 올리고머와 유사한 구간에서  $T_g$ 가 나타나고 단일상 거동을 보이는 것으로 보아, 올리고머와 EOEOEA 희석제 사이에 상용성이 좋은 것을 알았다. 이번에는 올리고머, EOEOEA, IBOA를 각각 33.4:33.3:33.3 wt%의 비율로 혼합 한 3EI-II 레진의 열적 거동을 측정 한 결과  $T_g$ 가 two-phase 거동을 보인다. -45 °C 근처에서 나타나는 피크는 올리고머, 희석제와 연관된 피크이고, -30 °C 근처에서 브로드하게 나오는 피크는 IBOA와 관련된 열적 운동 피크이다. 올리고머에 EOEOEA 및 IBOA를 각각 29:29:29 wt%로 혼합 후 BMA를 13 wt% 첨가한 3EIB 레진의 열적 거동을 측정 한 결과, 3EI-II 레진과 비슷한 거동을 보인다. 올리고머, 희석제와 관련된 열적 운동 피크와 응집제, 접착력 부여제들과 연관된 열적 운동 피크가 분리되어 나타나며 접착력 부여제를 첨가하더라도  $T_g$ 가 넓어지며 two-phase 거동을 보이는 것을 알았다. 이를 분자적 관점에서 본다면 올리고머와 각 기능을 하는 공단량체들과 접착력을 부여하는 부단량체가 완벽히 섞여있지 않다는 것을 알았다.

양 말단에 아크릴레이트 그룹을 가진 올리고머와 한 쪽 말단에만 아크릴레이트기를 가진 기능성 단량체들의 혼합물을



**Figure 8.** The dependance of (a) storage modulus; (b)  $\tan \delta$  on temperature for the UV-curable urethane acrylate resin according to acrylate tackifiers.

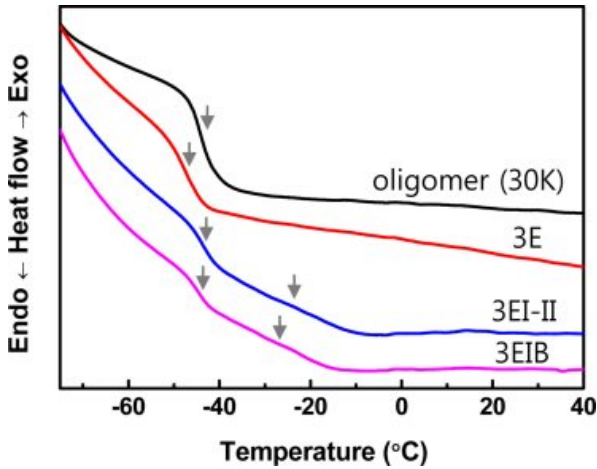


Figure 9. DSC thermogram behavior of various acrylate urethane resin after UV-curing.

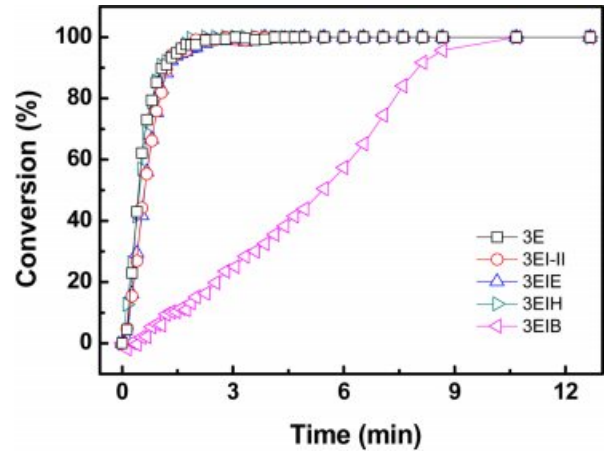


Figure 10. Influence of the chemical structure of adhesive monomer on the polymerization kinetics of urethane acrylate resin.

시분해 FTIR spectroscopy를 이용하여 단위 시간당 아크릴레이트 그룹의 특성 피크의 세기 변화를 관찰하여 Figure 10에 나타내었다. 시료에 UV를 조사하면 아크릴레이트 광반응은 개시제에 의해 형성된 라디칼이 올리고머 및 단량체 내 아크릴레이트 C=C 결합을 공격하여 이중결합이 끊어지며 라디칼을 형성하고, 이 라디칼이 다시 다른 단량체의 C=C 결합과 연결되면서 진행된다. 각 성분들의 아크릴레이트 그룹들이 반응하여 올리고머와 단량체들이 연결된 긴 사슬을 형성하면서 1636 cm<sup>-1</sup>에서 나오는 아크릴레이트 C=C 피크가 감소한다. 이 피크의 변화를 측정하여 아크릴레이트 광반응의 진행 정도를 측정하였다. 시분해 FTIR 스펙트럼에서 얻어진 1636 cm<sup>-1</sup> 피크 세기를 UV 조사 시간에 따라 표시한 Figure 10을 보면 대부분의 혼합물에서는 광조사 초기부터 2분 사이에 광경화가 급격히 이루어져 광반응이 거의 진행되는 것을 볼 수 있다. 반면, 3EIB 레진의 경우만 광조사 초기부터 9분까지 서서히 광경화가 진행되는 것을 볼 수 있는데, BMA의 아크릴레이트 C=C 결합에 -CH<sub>3</sub> 그룹이 붙어 있어 안정한 3차 라디칼을 형성하여 반응속도가 느려지기 때문이다. 이렇듯 올리고머-희석제-응집제의 프리폴리머에 화학 구조가 다른 접착력 부여 단량체를 첨가하여 광경화 반응 속도를 조절할 수 있다.

올리고머-희석제-응집제(30k-EOEOEA-IBOA, 29:29:29 wt%) 혼합물에 첨가제로 사용된 BMA의 함량을 0에서 50 wt%까지 첨가하여 광반응 속도의 변화를 관찰하였다. Figure 11의 photo-DSC 실험에서는 시료에 UV를 조사하여 단량체 내 아크릴레이트 그룹들이 광반응하며 나오는 열을 UV 조사 시간에 따라 측정하였다. 아크릴레이트 광반응은 라디칼이 아크릴레이트 C=C 결합을 공격하여 이중결합이 끊어지며 다른 단량체의 C=C 결합과 연결되면서 경화가 진행되는데, 이러한 광반응이 BMA에서는 매우 느리게 진행된다. 그 이유는

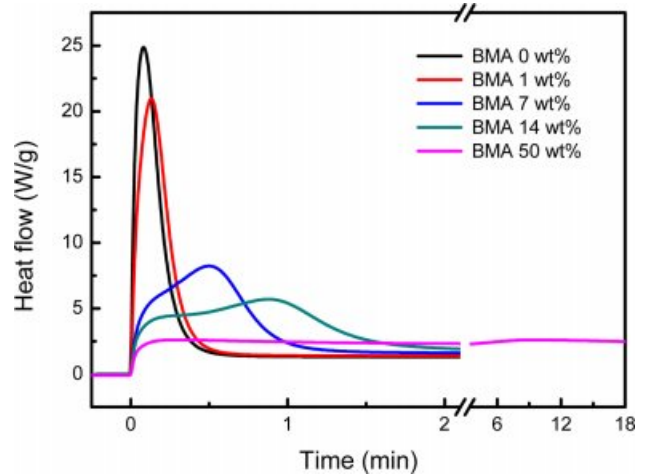
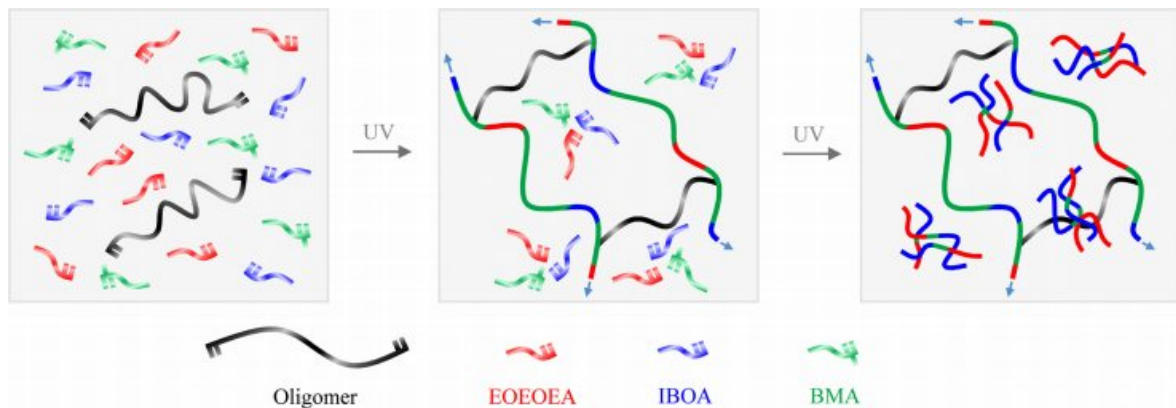


Figure 11. Photo-DSC curve of mixtures of acrylate 3EI-II resin and BMA monomer according to the different BMA contents.

BMA 아크릴레이트의 이중결합에 있는 -CH<sub>3</sub> 그룹의 영향 때문으로, C=C 이중결합에 라디칼이 형성되었을 때 이중결합 탄소에 -CH<sub>3</sub>가 붙어 있으면 라디칼이 안정되어 반응속도가 느려지기 때문이다. BMA 함량이 증가함에 따라 반응이 느리게 진행되는 것을 볼 수 있다. 이렇듯 BMA 함량에 따라 광경화 속도를 조절할 수 있었다.

Figure 12는 양 말단에 아크릴레이트기를 가진 올리고머와 한 쪽 말단에만 아크릴레이트기를 가진 기능성 공단량체들의 혼합물에서 시간에 따른 광경화시 성장하는 사슬들의 구조를 간략하게 보여 주고 있다. 시료에 UV를 조사하면 아크릴레이트 광반응은 개시제에 의해 형성된 라디칼이 올리고머 및 단량체 내 아크릴레이트 C=C 결합을 공격하여 이중결합이 끊어지며 라디칼을 형성하고, 이 라디칼이 다시 다른 단량체의 C=C 결합과 연결되면서 사슬들을 형성한다. 올리고머는





**Figure 12.** Schematic diagram of photo-polymerization of a mixture of diacrylate oligomer and functional monomers.

양 말단에 아크릴레이트기를 가졌기 때문에 사슬들이 형성되는 과정 중에 사슬과 사슬 사이를 가교하게 된다. 또한 라디칼 공중합 반응이기 때문에 단량체들 사이의 상대적인 반응성비 차에 의해서 형성되는 사슬들이 달라진다. EOEOEA와 IBOA 단량체들은 라디칼 형성 시 2차 라디칼 구조를 가지나 BMA 단량체는 C=C 결합에 메틸기가 달려 있기 때문에 3차 라디칼 구조를 형성하고, 2차와 3차 라디칼이 혼합되어 있는 상태에서는 3차 라디칼의 반응성이 상대적으로 더 크다. 그러므로 사슬들이 형성되는 초기 과정 중에는 EOEOEA나 IBOA보다 BMA 단량체의 비율이 높은 공중합이 형성된다. 광조사 시간이 길어질수록 라디칼들은 성장하는 사슬들 끝에서 반응하기도 하지만 단량체들끼리도 반응하여 저분자량 고분자를 생성하기 때문에, 최종적으로 라디칼 공중합 반응에 의해 생성된 사슬들과 일부 공단량체들끼리 반응을 하여 저분자량 고분자들이 함께 혼합되어있는 상태가 형성되어 레진의 물성에도 영향을 미칠 것으로 판단된다.

### 결론

본 연구에서는 올리고머 분자량 변화, 유리전이온도가 낮은 기능성 단량체인 희석제 종류, 응집제의 유무 및 접착력 부여제로 사용된 단량체의 화학구조에 따른 접착 물성과 점탄성 거동을 측정하여 비교하였다.

양 말단에 diacrylate기를 가지면서 분자량이 큰 올리고머를 프리폴리머에 도입하면 광경화 시 라디칼 반응 이후 생성되는 긴 사슬들 간의 가교가 적어지고 자체적으로 유연해지며 tack 성질이 우수해지는 것을 알 수 있다. 프리폴리머 내에 유연한 화학구조를 가진 단량체를 첨가하면 젖음성 및 tack 성질 또한 향상되어 접착력이 증가한다. 또한 프리폴리머의 분자량 및 첨가되는 단량체의 화학적인 구조에 따라 저온 구간에서의 저장 탄성률, rubbery plateau 구간 및 유리전이온도를 조절할 수 있다.

희석제로는 단지 사슬들의 길이만 긴 단량체보다 유연하고 회전할 수 있는 기(C-O-C)를 반복적으로 가지고 있는 단량체를 첨가하면 긴 주사슬에 결사슬에 걸가지들로 생기면서 유연성 및 젖음성을 향상시켜 주브로 저온구간에서 낮은 저장 탄성률과 유리전이온도를 가지게 되고 유연한 성질이 생기게 되며 바리강도가 향상된다. 응집력 향상을 위해 IBOA를 첨가해 주면 접착력은 향상되나 부피가 큰 구조이기 때문에 저장 탄성률과 유리전이온도를 상승시키는 역할도 하게 되고 프리폴리머 및 희석제와의 상용성에도 영향을 미친다.

접착력 부여제로 아크릴레이트에 메틸기가 붙어있는 BMA 단량체가 혼합된 프리폴리머의 경우 다른 혼합물들과 비교했을 때 광경화 반응속도가 달라지는 것을 시분해 FTIR으로 확인하였다. 광경화 시 올리고머와 기능성 단량체들이 함께 반응에 참여하여 길이가 충분히 긴 사슬들을 형성함과 동시에 일부는 단량체들끼리 라디칼 반응을 통해 저분자량 고분자를 형성하게 되고, 최종적으로 가교된 긴 사슬들과 저분자량 고분자가 혼합된 접착제를 형성하게 되어 바리강도가 향상된다. 올리고머에 기능성 주단량체뿐만 아니라 부단량체로 사용된 접착력 부여제의 화학구조에 따른 자유 라디칼 공중합 시 형성되는 고분자 사슬들이 달라져서 접착력 및 물성에도 영향을 미치게 된다.

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

### 참고 문헌

1. C. Decker, *Macromol. Rapid. Commun.*, **23**, 1067 (2002).
2. D. Abliz, Y. Duan, L. Steuernagel, L. Xie, D. Li, and G. Ziegmann, *Polym. Polym. Compos.*, **21**, 341 (2013).
3. C. Decker, *Acta Polym.*, **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. 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. S. B. Lin, S. Y. Tsay, T. A. Speckhard, K. K. S. Hwang, J. J. J. Jezerc, and S. L. Cooper, *Chem. Eng. Commun.*, **30**, 251 (1984).
  16. H. G. Kim, *Polym. Korea*, **39**, 714 (2015).
  17. S. H. Lee, S. K. Lee, and T. S. Hwang, *Appl. Chem. Eng.*, **24**, 148 (2013).
  18. J. Kajtna and M. Krajnc, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **31**, 822 (2011).
  19. R. You, S. H. Lee, and W. H. Park, *Text. Sci. Eng.*, **52**, 431 (2015).
  20. V. D. Athawale and S. C. Rathi, *J. Adhesion Sci. Technol.*, **9**, 899 (1995).
  21. B. Nabeth, J. F. Gerard, and J. P. Pascault, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 2113 (1996).
  22. R. You, S. H. Lee, and W. H. Park, *Text. Sci. Eng.*, **53**, 347 (2016).
  23. A. Palanisamy and B. S. Rao, *Prog. Org. Coat.*, **60**, 161 (2007).
  24. N. T. Qazvini and N. Mohammadi, *Polymer*, **46**, 9088 (2005).
  25. J. Yang, Z. Wang, Z. Zeng, and Y. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, **84**, 1818 (2002).
  26. P. Roose, I. Fallais, C. Vandermiers, M. G. Oliver, and M. Poelman, *Prog. Org. Coat.*, **64**, 163 (2009).
  27. G. H. Kim, D. Y. Kim, H. Y. Park, I. R. Jeon, and K. H. Seo, *Polym. Korea*, **40**, 786 (2016).
  28. M. Siolek and M. Matlengiewicz, *Int. J. Polym. Anal. Character.*, **19**, 222 (2014).
  29. H. Hua and M. A. Dubé, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **39**, 1860 (2001).
  30. T. Y. Lee, T. M. Roper, E. S. Jönsson, C. A. Guymon, and C. E. Hoyle, *Macromolecules*, **37**, 3659 (2004).
  31. J. He, Y. Wang, Q. Lin, L. Chen, and X. Zhou, *J. Macromol. Sci. A*, **46**, 405 (2009).