

하프-에스터 아크릴레이트를 이용한 광경화형 에폭시 변성 아크릴레이트의 합성과 물성

김동국 · 임진규[†] · 김우근 · 허정림^{*}

한양대학교 신소재화학과, *건국대학교 신소재공학과

(2004년 8월 23일 접수, 2004년 11월 19일 채택)

Synthesis and Properties of Photocurable Epoxy Modified Acrylates Using Half-Ester Acrylates

Dong Kook Kim, Jin Kyu Lim[†], Woo Geun Kim, and Jung Rim Haw^{*}

Department of Chemistry & Material Science, Hanyang University,
Ansan 425-791, Korea

^{*}Department of Materials Chemistry & Engineering, Konkuk University,
1 Hwayang-dong, Seoul 143-701, Korea

[†]e-mail : jklim@mwc.co.kr

(Received August 23, 2004; accepted November 19, 2004)

초록 : 다양한 하프-에스터 아크릴레이트를 합성하기 위하여 다양한 산 무수물에 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 (2-hydroxyethyl acrylate)를 반응시켰다. 합성된 하프-에스터 아크릴레이트에 지방족 에폭시 화합물인 네오펜틸글리콜 디글리시딜에테르 (neopentylglycol diglycidylether)를 반응시켜 광경화형 에폭시 변성 아크릴레이트를 제조하였다. 점도는 헥사하이드로프탈산 무수물 (hexahydrophthalic anhydride)을 사용하여 반응시킨 네오펜틸글리콜 디글리시딜에테르-헥사하이드로프탈산 무수물 (NP-HA)이 가장 높았다. 또한 헥사하이드로프탈산 무수물을 사용한 네오펜틸글리콜 디글리시딜에테르-헥사하이드로프탈산 무수물의 광경화물은 비교적 다른 산 무수물을 사용하여 제조한 에폭시 변성 아크릴레이트의 광경화물보다 경도, 인장 강도가 우수하였으며, 5% 무게 감소 온도도 높은 것으로 보아 열적으로 안정하다는 것을 알 수 있었다. 황변 지수값은 숙신산 무수물 (succinic anhydride)을 사용하여 반응시킨 네오펜틸글리콜 디글리시딜에테르-숙신산 무수물 (NP-SA)이 가장 낮았다.

ABSTRACT : Various half-ester acrylates were prepared from anhydrides and 2-hydroxyethyl acrylate. Photocurable epoxy modified acrylates were prepared from synthesized half-ester acrylate and neopentylglycol diglycidylether. Physical properties such as hardness, yellowing, tensile strength and elongation were tested and compared as the structure of oligomer in cured-film differs. It was found that viscosity of neopentylglycol diglycidylether-hexahydrophthalic anhydride (NP-HA) was highest. Hardness and tensile strength of photocrosslinked neopentylglycol diglycidylether-hexahydrophthalic anhydride were better than those of other photocrosslinked epoxy acrylates. And 5% weight loss temperature of photocrosslinked neopentylglycol diglycidylether-hexahydrophthalic anhydride was higher than those of other photocrosslinked epoxy acrylates. Value of yellow index of photocrosslinked neopentylglycol diglycidyl ether-succinic anhydride (NP-SA) was lower than the other products.

Keywords : epoxy acrylate, photocurable, 2-hydroxyethyl acrylate, half-ester acrylate.

1. 서론

에폭시 수지는 내열성, 내약품성, 내용제성, 접착성, 내마모성 등이 우수하고 전기적, 기계적 성질이 우수해서 표

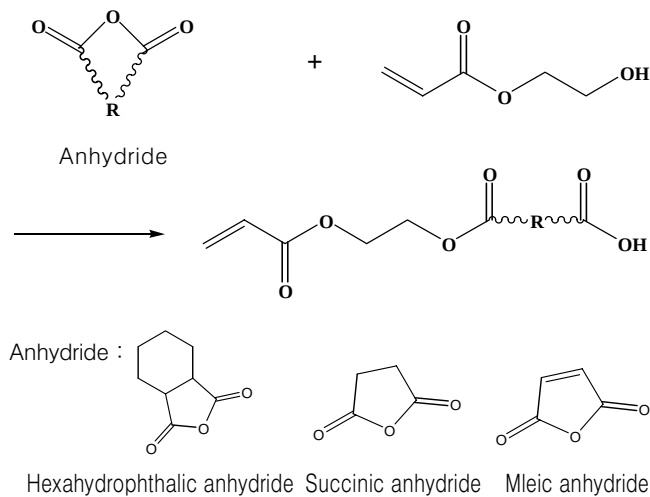
면 코팅, 전기절연, 적층 구조물, 건축, 접착제 등의 여러 분야에 사용되고 있다. 이러한 다양한 용도로 사용되는 에폭시 수지에 이중 결합을 갖는 아크릴기를 도입하여 감광성을 갖는 에폭시 아크릴레이트는 광경화형, 그 중에서

도 특히 UV 경화형 코팅, 접착제, 잉크 분야에 많이 사용되고 있다.^{1,5} 광경화형 수지 조성물은 현대 사회에서 요구되는 에너지 절약 및 환경친화적인 특성으로 인해 많은 사업 분야에서 사용되며, 그 특징으로는 복잡한 모양의 피조물에 적용하기가 어려우며 가격이 비싼 단점이 있으나 일반적인 열경화 반응과는 달리 저온에서 빠르게 경화되어 에너지가 절감되고, 도막 성능 및 경화 특성이 우수하며 희석제로 용매 대신 반응성 아크릴계 단량체를 사용하는 액상 형태이므로 대기오염에 의한 환경 문제를 야기시키지 않는 장점이 있다. 이러한 장점 때문에 UV경화형 코팅제나 접착제는 목재, 플라스틱, 바닥재, 금속 등 top coating이나 접착 용도에 다량으로 사용되고 있으며 최근에 환경 문제가 대두되면서 전자부품 등의 정밀소재 부문에 그 적용 분야와 수요가 급속히 증가되고 있다.^{6,7} UV경화형 코팅제, 접착제, 그리고 잉크는 크게 세가지 구성 성분인 광개시제, 반응성 아크릴계 단량체 및 아크릴계 올리고머 등으로 구성되어 있는데 그 중에서 아크릴계 올리고머는 주요 수지 역할을 하며 UV경화 시 물성을 결정하는데 있어서 가장 중요한 요소이다. 아크릴계 올리고머는 우레탄 아크릴레이트,⁸⁻¹⁴ 에폭시 아크릴레이트,¹⁵⁻¹⁸ 폴리에스터 아크릴레이트,¹⁹ 실리콘 아크릴레이트,²⁰ 불소 아크릴레이트가²¹ 있다. 우레탄 아크릴레이트는 탄성, 유연성, 인장 강도, 내황변성 등이 우수해서 다양한 용도로 사용되며, 폴리에스터 아크릴레이트는 점도가 상대적으로 낮고 안료 분산성이 우수하다는 장점이 있다. 일반적으로 많이 사용되는 bisphenol A 에폭시 아크릴레이트는 내약품성, 경도가 우수하고 경화 속도가 빠르고 상대적으로 가격이 싸다는 장점이 있으나 광경화 필름이 황변하기가 쉽고, 깨어지기가 쉽고, 점도가 많이 높다는 단점이 있다. 지방족 에폭시 아크릴레이트의 상대적 가격은 황변이 되는 일반 에폭시 아크릴레이트보다 비싸지만 특수한 용도로 외관이 중요시 되는 곳에 사용되고 있으며, 경도와 유연성을 조절하기 위해 다양한 관능기를 도입할 수 있으며 점도가 기존 일반 에폭시 아크릴레이트보다 아주 낮아서 취급이 용이하고 상대적으로 피부 자극지수가 높은 희석 단량체를 적게 사용하여도 되는 장점이 있다. 따라서 본 연구에서는 다양한 산 무수물에 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 (2-hydroxyethyl acrylate)를 반응시켜 하프-에스터 아크릴레이트 (half-ester acrylate)를 만들고, 이것에 남아있는 카복실기와 지방족 에폭시 화합물인^{22,23} 네오펜틸글리콜 디글리시디에테르 (neopentylglycol diglycidylether)를 반응하여 기존의 에폭시 아크릴레이트 화합물보다 사슬의 길이가 긴 변성 에폭시 아크릴레이트를²⁴⁻²⁷ 얻고 산 무수물의 종류에 따른 열 안정성, 경도, 황변성, 인장 강도, 그리고 신장률 등의 특성을 조사하였다.

2. 실험

시약 및 재료. 헥사하이드로프탈산 무수물 (hexahydrophthalic anhydride, 약칭 HA), 숙신산 무수물 (succinic anhydride, 약칭 SA), 말레산 무수물 (maleic anhydride, 약칭 MA)은 Aldrich사, 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 (2-hydroxyethyl acrylate, 약칭 2-HEA)는 일본촉매사, 네오펜틸글리콜 디글리시디에테르 (neopentylglycol diglycidyl ether, 약칭 NP)는 미원상사(주) 제품을 사용하였다. 중합금지제로 사용된 하이드로퀴논 모노메틸에테르 (hydroquinone monomethyl ether, 약칭 HQMME)는 Eastman사, 하프-에스터 아크릴레이트 (half-ester acrylate)와 에폭시 아크릴레이트를 합성하기 위해 사용된 촉매인 벤질트리에틸암모늄 클로라이드 (benzyltriethylammonium chloride, 약칭 BTEAC)는 Aldrich사의 일급시약을 구입하여 사용하였다. 광개시제로는 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판온 (2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone, 약칭 HMPP)을 미원상사(주)로부터 구입하여 정제없이 그대로 사용하였다.

하프-에스터 아크릴레이트의 합성. Scheme 1과 Table 1에 나타낸 바와 같이 다양한 산 무수물과 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 (2-HEA)와의 반응을 통하여 카복실기를 가진 하프-에스터 아크릴레이트를 합성하였으며 자세한 합성 방법은 다음과 같다. 교반기, 환류 냉각기와 온도계가 장착된 4구 유리 플라스크에 산 무수물과 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 및 촉매 벤질트리에틸암모늄 클로라이드 (0.50 g), 중합금지제 하이드로퀴논 모노메틸에테르 (0.05 g)를 넣은 후 산 무수물이 완전히 용해하도록 교반하고 반응 온도를 95 °C로 하여 유지시키고 FT-IR 스펙트럼에서 무수물의 피크가 사라질 때 반응을 종결시



Scheme 1. Synthesis of half-ester acrylates.

켜 투명한 액체 형태로 얻었다. 합성에 필요한 반응물 양은 Table 1에 자세히 나타내었다.

에폭시 아크릴레이트의 합성. Scheme 2와 Table 2에 나타낸 바와 같이 합성된 하프-에스터 아크릴레이트에 지방족 에폭시 화합물인 네오펜틸글리콜 디글리시딜에테르 (NP)와의 반응을 통하여 다양한 에폭시 아크릴레이트를 합성하였다. 4구 유리 플라스크에 1단계에서 합성한 하프-에스터 아크릴레이트와 네오펜틸글리콜 디글리시딜에테르, 촉매인 벤질트리에틸암모늄 클로라이드 (0.50 g), 그리고 중합금지제 하이드로퀴논 모노메틸에테르 (0.05 g)를 넣은 후 천천히 단계적으로 승온하여 60 °C에서 2시간 유지 후 천천히 승온하여 95 °C로 유지하여 10시간 동안 반응시켜 산가가 0.1 mgKOH/g 이하에서 종결한 후, 투명한 액체 형태의 에폭시 아크릴레이트를 얻었다. 합

성에 필요한 반응물 양은 Table 2에 자세히 나타내었다.

에폭시 아크릴레이트의 산가 측정. 합성된 하프-에스터 아크릴레이트 (half-ester acrylate)에 에폭시 화합물이 도입되는 정도를 조사하기 위하여 먼저 초기 상태에서 시료를 1 g 정도 채취한 후, 무게를 정확히 측정하고 혼합 용매 (톨루엔/메탄올) 30 mL에 용해시킨 다음 1% 페놀프탈레인 용액을 2~3 방울 떨어뜨린 후 0.1 N KOH 용액으로 적정하여 용액의 소비량을 계산하여 산가를 측정하였다. 산가는 다음식과 같다.

$$\text{산가} = \frac{56.11 \times 0.1 \times f \times \text{KOH 소비량 (mL)}}{S}$$

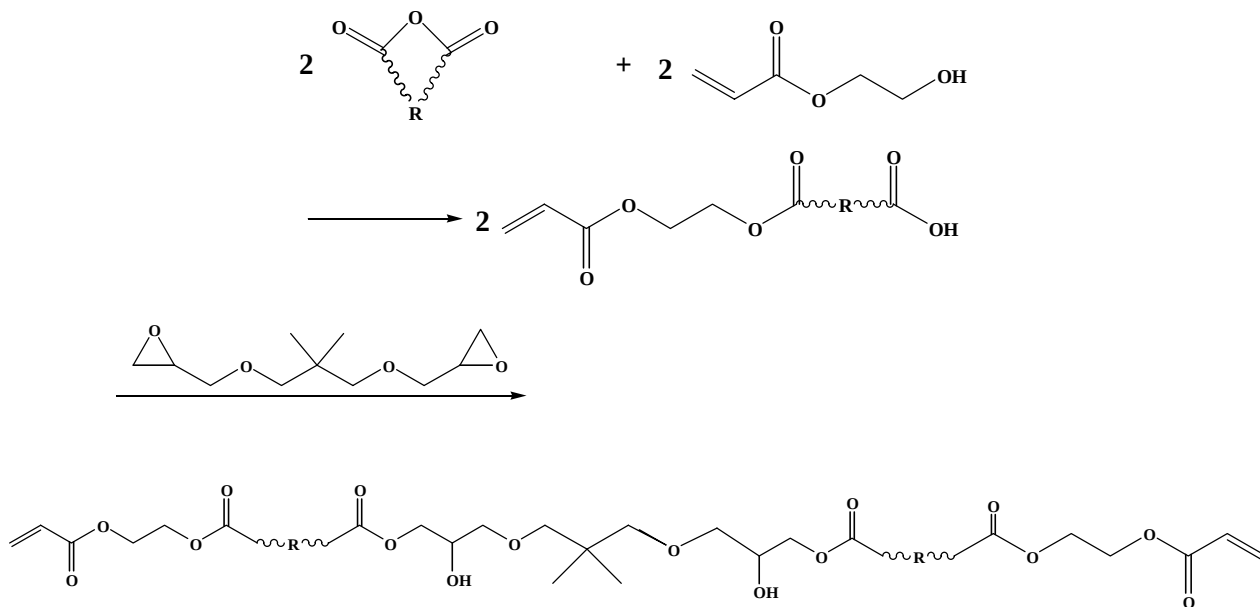
f : KOH 용액의 factor,

S : 시료량 (g)

Table 1. Recipes for the Preparation of Half-Ester Acrylates

	HA-HEA	SA-HEA	MA-HEA
Hexahydrophthalic anhydride	58.74 g (0.381 mol)	-	-
Succinic anhydride	-	47.33 g (0.473 mol)	-
Maleic anhydride	-	-	46.77 g (0.477 mol)
2-HEA	44.15 g (0.381 mol)	54.83 g (0.473 mol)	55.33 g (0.477 mol)
BTEAC	0.50 g	0.50 g	0.50 g
HQMME	0.05 g	0.05 g	0.05 g

에폭시 아크릴레이트의 FT-IR 및 ^1H -NMR 측정. 1단계 반응에서 하프-에스터 아크릴레이트 형성 반응 시 소멸되는 산 무수물의 피크를 확인하고 2단계 반응에서 에폭시 아크릴레이트 반응시 에폭시의 소멸되는 것을 확인하기 위하여 IR 스펙트럼을 관찰하였으며, 아크릴레이트의 합성 결과 피크는 Figure 1에 나타내었다. 이때 사용한 FT-IR은 Nicolet사의 Avatar360 모델이었다. 또한 아크릴레이트 형성을 확인하기 위해 ^1H -NMR 스펙트럼을 관찰하였으며, Figure 2에 나타내었다. 이때 사용한 ^1H -NMR spectra는 CDCl_3 를 용매로 하여 Varian Mercury 300 MHz NMR을 사용하여 측정하였다.



Scheme 2. Synthesis of epoxy acrylates.

Table 2. Recipes for the Preparation of Epoxy Acrylates

	NP-HA	NP-SA	NP-MA
HA-HEA	63.25 g (0.234 mol)	-	-
SA-HEA	-	50.59 g (0.234 mol)	-
MA-HEA	-	-	50.12 g (0.234 mol)
Neopentylglycol diglycidyl ether	25.30 g (0.117 mol)	25.30 g (0.117 mol)	25.30 g (0.117 mol)
HQMME	0.05 g	0.05 g	0.05 g

점도 측정. 합성된 3종류의 에폭시 아크릴레이트의 점도를 측정하기 위하여 항온조에서 25 °C로 유지를 시킨 후 에폭시 아크릴레이트가 담겨있는 병에 회전하는 축을 담근 후 회전시켜 점성 저항을 이용하여 측정하는 Brookfield Engineering사의 Brookfield viscometer DVII + 모델을 사용하였다.

광경화 필름 제작. 합성된 에폭시 아크릴레이트 100 중량부, 광개시제 HMPP 5 중량부를 혼합하여 광경화용 배합물을 제조하였다. 제조된 액상의 배합물을 완전히 진공 탈포시킨 후 투명한 유리판에 두께 250 μm 의 도막 코팅기 (applicator)로 코팅하여 중압 수은 램프 (Fusion systems Co.)로 주 파장이 250~400 nm의 자외선을 조사하여 최종 경화 필름을 얻었다. UV 경화 시의 경화 조건은 300 W/cm $\times$ 1 lamp $\times$ 7 m/min (수은 램프 출력 $\times$ 램프 수 $\times$ 분당 속도)이었다.

열 안정성 측정. 경화필름의 열 안정성을 조사하기 위하여 열무게 분석기 (TGA)를 사용하였다. TGA (Perkin elmer TGA7)를 이용하여 질소기류 (20 mL/min)하에 50~700 °C 까지 승온 속도 10 °C/min로 하여 측정하였다.

경화 필름의 펜듈럼 경도 (Pendulum Hardness). 측정기기는 Sheen사의 Pendulum Hardness Rocker (pendulum weight: 200 $\pm$ 0.2 gram, amplitude limits (진폭 한계각도) : 6~3°)를 사용하였다.

축진 내후성 (Accelerated Weathering) 테스트. 광경화된 시편을 ASTM G53 방법에 따라 Q-Panel사의 weathering tester model QUV/BASIC을 사용하여 60 °C에서 노출한 후 24시간 마다 꺼내어 그 값을 측정하였다. 이와 같은 방법으로 120시간 동안 자외선에 노출된 시편을 꺼내어 BYK-Gardner사의 Colormeter model A6830으로 황변된 정도를 조사하기 위해 yellow index (ΔE 값)를 측정하였다.

인장 시험. 광경화된 시편의 인장 강도와 신장률은 Instron사의 UTM (universal testing machine) Instron 4443을 사용하여 측정하였다. 50 μm 의 두께로 경화된 시편을 준비

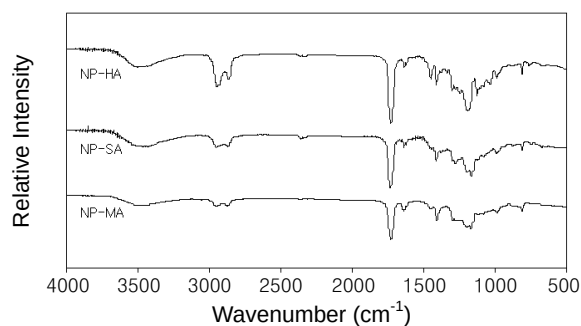
하여 crosshead 속도는 50 mm/min, 7회 반복 측정하여 제일 작은 값과 제일 큰 값을 제외한 나머지 측정치들의 평균값을 산출하였다.

3. 결과 및 토론

에폭시 아크릴레이트의 합성. 다양한 산 무수물과 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 (2-HEA)와의 반응을 통하여 카복실기를 가진 하프-에스터 아크릴레이트를 합성하였으며 합성된 하프-에스터 아크릴레이트에 지방족 에폭시 화합물인 네오펜틸글리콜 디글리시딜에테르 (NP)와의 반응을 통하여 에폭시 아크릴레이트를 합성하였다. 1단계 반응에서 합성된 하프-에스터 아크릴레이트는 산 무수물 피이크인 1770과 1850 cm^{-1} 이 사라졌을 때 반응 종결을 하였다. 2단계 반응에서 합성된 에폭시 아크릴레이트의 특성구조를 확인하기 위해 FT-IR을 측정하고 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. 하프-에스터 아크릴레이트와 에폭시와의 반응에 의해서 에폭시가 개환되면서 850, 910, 1100 cm^{-1} 부근에서의 에폭시 피이크가 사라지고 3450 cm^{-1} 부근에서의 하이드록시 그룹의 특성 피이크가 나타나며, 1730 cm^{-1} 에서 형성된 아크릴레이트의 에스테르 카보닐의 C=O 피이크가 나타난 것을 볼 수 있었으며, 1635와 1408 cm^{-1} 에서 아크릴레이트의 이중 결합 피이크가 나타났다.

Figure 2의 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 보면, 아크릴레이트 피이크가 5.85, 6.11, 6.37 ppm에서 나타남을 확인할 수 있다. NP-HA의 스펙트럼에서는 1.20~2.20 ppm에 걸쳐 시클로헥산 부분의 피이크가 나타났다. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , ppm) : 6.37, 6.11, 5.85 ($-\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.30 ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-$).

점도 측정. 합성된 에폭시 아크릴레이트에서 다양한 산 무수물의 차이에 따른 점도 거동을 관찰하였다. Figure 3에서 볼 수 있듯이 NP-HA의 점도는 25 °C에서 36000 cps로 가장 높았으며, NP-SA의 점도는 25 °C에서 3300 cps로 가장 낮음을 확인할 수 있다.

**Figure 1.** IR spectra of epoxy acrylates.

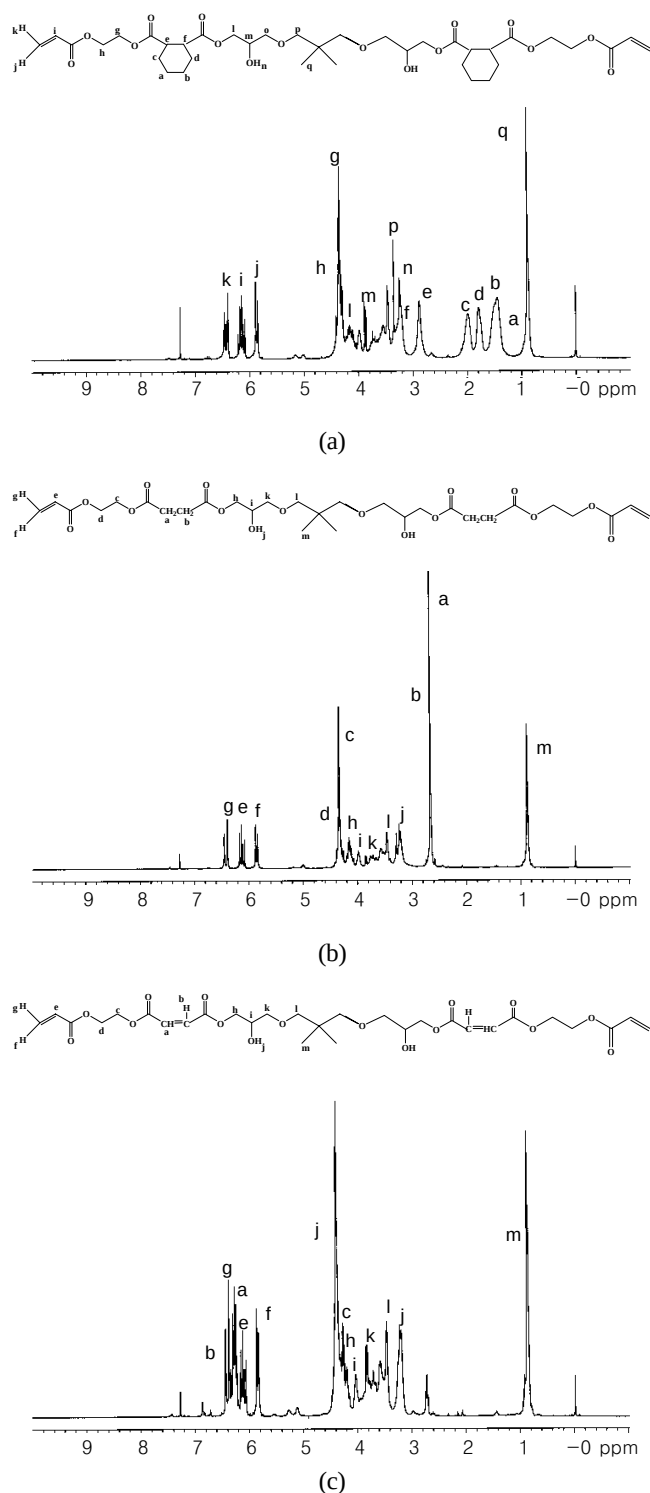


Figure 2. ^1H -NMR spectra of epoxy acrylates. (a) NP-HA, (b) NP-SA, and (c) NP-MA.

경화 필름의 열 안정성 분석. Figure 4와 Table 3은 3종류의 에폭시 아크릴레이트 경화 필름의 열분해 거동을 TGA

로 나타낸 결과이다. 일반적으로 고분자는 초기 중량감소 온도에 따라 열 안정성을 파악하게 되는데 열분해에 따른 경향성을 확인하기 위해 본 연구에서는 5% 중량 감소 온도를 지정하였다. 5% 중량 감소 온도는 NP-HA가 279.9 $^{\circ}\text{C}$ 로 다른 산 무수물을 사용한 것에 비해 상대적으로 높았는데 이는 cyclic ring의 딱딱한 성질 때문에 열에 의해 분해하기 힘들다는 것을 알 수 있다.

펜듈럼 경도 측정. 펜듈럼 경도의 측정원리는 ASTM D4366 방법에 따라 경도를 진자 진동의 제동에 의해 측정하는 방법으로써 진자에 두 개의 쇠구슬이 필름 표면과 접촉하여 진자 반복 운동시 볼과 필름에 마찰을 발생시켜 진동 추의 반복 횟수를 측정하여 반복 횟수 값으로 평가한다. 필름이 경질인 경우 반복 횟수가 증가하고 반대의 경우는 감소한다. 그래서 경화된 필름을 두 개의 쇠

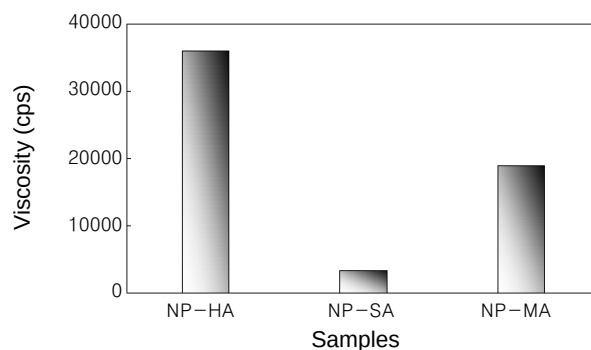


Figure 3. Viscosity of epoxy acrylates.

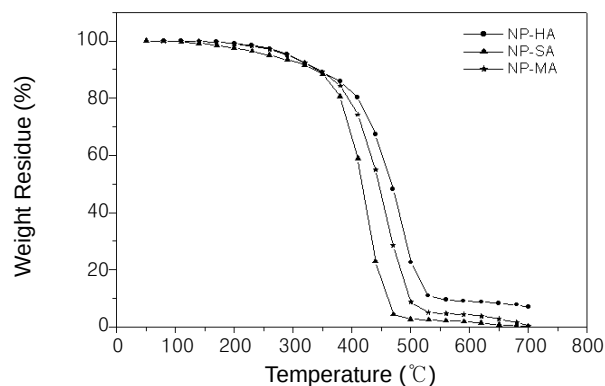


Figure 4. TGA curves for UV cured films.

Table 3. Thermal Properties of UV Cured Films

Sample	5 wt% Loss Temperature ($^{\circ}\text{C}$)
NP-HA	279.9
NP-SA	260.1
NP-MA	262.7

구슬과 접촉을 시켜 진자 반복 운동을 시키는데 진자 운동이 멈출 때의 반복 횟수로 펜듈럼 경도를 측정한다. 경화된 필름의 경도를 측정하기 위하여 펜듈럼 경도를 측정하였고 Figure 5에 그 결과를 나타내었다. Figure 5에서 NP-HA가 상대적으로 경도가 높았으며 NP-SA의 경도가 가장 낮았다. 이 결과는 일반적으로 cyclic ring의 딱딱한 성질에 따라 경도가 더 높아지는 것과 잘 일치하였다.

축진 내후성 테스트. 테스트 기기인 QUV tester에서의 열이나 강한 자외선 에너지의 조사가 경화 필름의 노화를 촉진시켜서 필름의 황변 현상을 가져온다. 황변 값인 yellow index (ΔE)는 색차 (color difference) 이론에서 삼차원적 측색 방법으로 미국 표준국에서 제정한 NBS (National Bureau of Standards) 단위인 색 차이를 나타내는 ΔE 는 Hunter-Schofield의 색차식 $\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$ 에 의하여 구해진 값을 계산해 디지털로 나타내는 color-meter를 사용하여 그 값을 측정하였다. ΔE 값이 작을수록 색 차이가 작고 따라서 내후성이 좋다는 것을 나타낸다. Figure 6은 에폭시 아크릴레이트의 경화 필름을 60 °C에서 UV 램프에 노출한 후 매 24시간 마다 그 값을 color-meter로 측정하여 나타낸 결과이다. Figure 6에서 볼 수 있듯이 황변값인 yellow index (ΔE)가 시간이 지날수록 점점 더 높아지는 것을 볼 수 있는데 이는 UV 경화 시에 참여하는 아크릴레이트 그룹이 경화 후에 QUV내에서 열과 자외선 에너지를 받음으로써 필름의 광산화 반응이나 광분해 반응이 더 촉진되어서 시간이 지날수록 yellow index (ΔE)가 더 높은 것으로 생각된다. 또한 NP-SA의 ΔE 가 가장 낮은 값을 보여 내후성이 가장 우수한 것임을 알 수 있었다. 본 연구에서 합성된 3종류의 2관능 에폭시 아크릴레이트에서는 NP-SA의 ΔE 가 시간이 지남에 따라 변화가 적어 우수한 물성을 나타내었다. 이는 NP-HA의 경우 cyclic ring의 구조에 기인하며, NP-MA의 경우는 이중 결합을 갖는 말레산 무수물 구조를 포함하고 있어서 광경화 후 내후성 측정 시에 자외선에 의해 광반응이

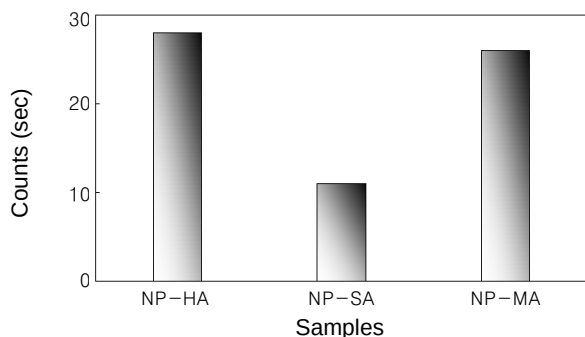


Figure 5. Pendulum hardness of UV cured films.

촉진되어 ΔE 가 많이 증가되는 것으로 사료된다.

인장 강도 및 신장률. 경화된 필름의 기계적 물성을 측정하기 위해 인장 강도와 신장률을 측정한 결과를 Figure 7에 나타내었다. 인장 강도는 NP-HA의 인장 강도가 우수하였으며, NP-SA가 가장 낮았다. 이는 앞서 측정한 광경화 필름의 cyclic ring의 딱딱한 성질에 따른 경도 테스트와 일치하는 결과를 잘 보여준다.

4. 결론

다양한 하프-에스터 아크릴레이트를 합성하기 위하여 1단계로 다양한 산 무수물에 2-하이드록시에틸 아크릴레이트 (2-HEA)를 반응시켰다. 1단계에서 합성된 하프-에스터 아크릴레이트에 지방족 에폭시 화합물인 네오펜틸글리콜 디글리시딜에테르 (NP)를 반응시켜 3종류의 광경화형 에폭시 변성 아크릴레이트를 제조하여 광경화된 필름의 물성을 조사하였다. 산 무수물 중에서 헥사하이드로프탈산 무수물을 사용한 NP-HA의 점도는 25 °C에서

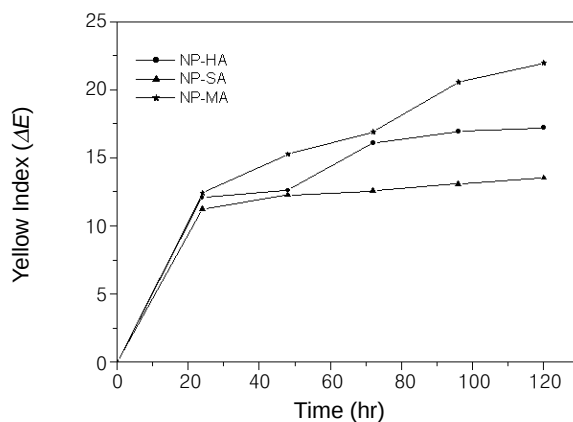


Figure 6. Yellowing index of UV cured films.

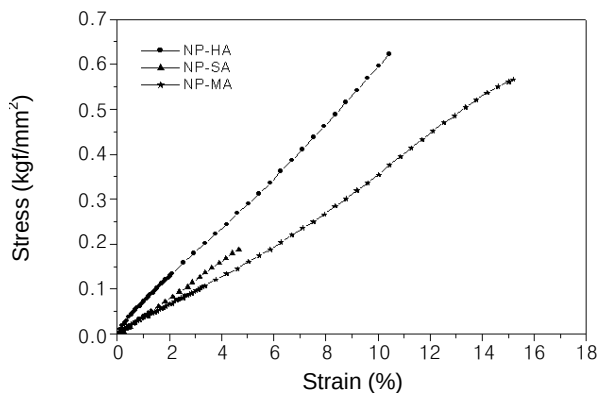


Figure 7. Tensile properties of UV cured films.

36000 cps로 다른 무수물을 사용한 것보다 점도가 가장 높았으며, 숙신산 무수물을 사용한 NP-SA의 점도는 25 °C에서 3300 cps로 가장 낮았다. 산 무수물 중에서 헥사하이드로프탈산 무수물을 사용한 NP-HA는 비교적 다른 산 무수물을 사용한 것보다 경도, 인장 강도가 우수하였는데 이는 산 무수물의 딱딱한 성질 때문이다. 또한 5% 무게 감소 온도도 279.9 °C로 가장 높은 것으로 보아 열적으로 안정하다는 것을 알 수 있었다. 한편 숙신산 무수물을 사용한 NP-SA는 경도, 인장 강도가 가장 낮은 값을 나타내었으며, 5% 무게 감소 온도는 260.1 °C로 가장 낮은 값을 나타내었다. 내후성 실험에서는 산 무수물 중에서 숙신산 무수물을 사용한 NP-SA의 yellow index 값이 가장 낮았는데 이는 내후성이 가장 우수하다는 것을 알 수 있다. 이는 NP-HA의 경우 cyclic ring의 구조에 기인하며, NP-MA의 경우는 이중결합을 갖는 말레인 무수물 구조를 포함하고 있어서 광경화 후 내후성 측정 시에 자외선에 의해 광반응이 촉진되어 yellow index가 많이 증가되는 것으로 사료된다.

References

1. M. Braithwaite, S. Davidson, R. Holman, C. Lowe, P. K. T. Oldring, M. S. Salim, and C. Wall, "Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints", P. K. T. Oldring, Editor, SITA Technology, London, 1991.
2. S. P. Pappas, "Radiation Curing", Plenum, New York, 1992.
3. S. P. Pappas, "UV Curing: Science and Technology", Technology Marketing Corporation, Connecticut, 1983.
4. J. C. Jung, *Polymer(Korea)*, **10**, 570 (1986).
5. C. E. Hoyle and J. F. Kinstle, "Radiation Curing of Polymeric Materials", American Chemical Society, Washington DC, 1990.
6. G. Orcel, S. Vanpouille, J. Y. Barraud, J. Y. Boniort, and B. Overton, *Wire*, **46**, 206 (1996).
7. A. H. Rodas, R. E. S. Bretas, and A. Reggianni, *J. Mater. Sci.*, **21**, 3025 (1986).
8. S. B. Lin, S. Y. Tsay, T. A. Speckhard, K. K. S. Hwang, J. J. Jezerc, and S. L. Cooper, *Chem. Eng. Commun.*, **30**, 251 (1984).
9. T. A. Speckhard, K. K. S. Hwang, S. B. Lin, S. Y. Tsay, M. Koshiba, Y. S. Ding, and S. L. Cooper, *J. Appl. Polym. Sci.*, **30**, 647 (1985).
10. M. A. Ali, M. A. Khan, and K. M. I. Ali, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 879 (1996).
11. J. W. Yoo and D. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **23**, 376 (1999).
12. H. D. Kim, D. J. Lee, J. H. Choi, and C. C. Park, *Polymer(Korea)*, **18**, 38 (1994).
13. K. H. Lee and B. K. Kim, *Korea Polym. J.*, **4**, 1 (1996).
14. H. D. Kim, S. G. Kang, and C. S. Ha, *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 1339 (1992).
15. Y. Otsubo, T. Amari, and K. Watanabe, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 4071 (1984).
16. T. Matynia, R. Kutyla, K. Bukat, and B. Pienkowska, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1583 (1995).
17. M. Bajpai, V. Shukla, and A. Kumar, *Progress in Organic Coatings*, **44**, 271 (2002).
18. T. Maruno, S. Ishibashi, and K. Nakamura, *J. Polym. Sci.; Part A: Polym. Chem.*, **32**, 3211 (1994).
19. W. Shi and B. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1129 (1994).
20. T. R. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1293 (1986).
21. R. Bongiovanni, G. Malucelli, M. Sangermano, and A. Priola, *Progress in Organic Coatings*, **36**, 70 (1999).
22. J. K. Lim, D. K. Kim, and J. Y. Hwang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 6 (2003).
23. J. K. Lim, D. K. Kim, and W. G. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 225 (2004).
24. Y. C. Kim and B. J. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **13**, 538 (2002).
25. J. W. Hong, M. Y. Park, H. K. Kim, Y. B. Kim, and H. K. Choi, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 693 (2000).
26. J. W. Hong and H. W. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **5**, 857 (1994).
27. D. K. Kim, J. K. Lim, and W. G. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 749 (2004).