

광경화성 아크릴 수지의 경화특성에 관한 연구

김성현 · 장현석 · 박선희 · 송기국[†]

경희대학교 영상정보소재기술연구센터

(2010년 7월 11일 접수, 2010년 9월 3일 수정, 2010년 9월 3일 채택)

Study on the Curing Properties of Photo-curable Acrylate Resins

Sung Hyun Kim, Hyun Suk Chang, Sunhee Park, and Kigook Song[†]

Materials Research Center for Information Display,

Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi-do 446-701, Korea

(Received July 11, 2010; Revised September 3, 2010; Accepted September 3, 2010)

초록: 광경화성 수지인 아크릴레이트의 경화 특성과 메카니즘에 대하여 Photo-DSC와 FTIR, Raman spectrometer를 이용하여 조사하였다. 아크릴레이트 종류, 관능기 수, 광 세기 등에 따른 경화 속도에 관한 정보는 시간에 따른 Photo-DSC curve에서 계산하였고, FTIR과 Raman을 이용하여 경화 반응의 전환율과 반응 메카니즘을 조사하였다. 광경화 반응에서 산소의 영향을 알아보기 위하여 아크릴레이트 수지와 thiol-ene 수지의 경화과정을 비교하였는데, 공기 중 산소가 아크릴레이트의 라디칼 반응에서 금지제로 작용하여 아크릴레이트 수지는 80% 이하의 전환율을 보인 반면 thiol-ene 수지는 산소가 반응에 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다.

Abstract: The curing mechanism and characteristics of UV curable acrylate resins were studied using Photo-DSC, FTIR, and Raman spectroscopy. Effects of chemical structures of acrylate, numbers of functional group, and UV intensity on curing kinetics were investigated with Photo-DSC. FTIR and Raman spectroscopy has been used to understand curing mechanisms and reaction conversion. In order to investigate the effect of oxygen on the photo-curing reaction, the curing process was compared between the acrylate and thiol-ene resins. The reaction conversion was found to be less than 80% for acrylate resins. The photo-curing reaction of the acrylate resin could not proceed to the end because of oxygen which acts as a reaction inhibitor while the thiol-ene resin was hardly affected from oxygen during the curing process.

Keywords: acrylate resin, UV cure, photo-DSC, FTIR, Raman.

서 론

자외선 경화 코팅은 경화 속도가 기존의 열경화 방식에 비해 훨씬 빠르며, 코팅 박막이 기존 코팅보다 광택성과 내약품성이 뛰어나 다양한 분야에 응용이 가능하다. 또한 빛을 이용하므로 열에 쉽게 영향을 받는 피착제에도 적용이 가능하며 반응 시간이 짧아 생산성이 향상되고, 열처리 공정이 필요하지 않아 생산 공정을 줄일 수 있으며, 유기용매를 사용하지 않으므로 환경에 미치는 영향을 최소화할 수 있는 장점을 가지고 있다.^{1,2} 이와 같은 장점을 가진 광경화 수지는 일반 코팅 및 잉크, 접착제 등의 다양한 분야에 널리 사용되고 있는데, 최근에는 나노임프린트용 패턴 소재로의 응용에 관심이 있어 광경화 수지의 경화 메카니즘에 대한 관심이 높아지고 있다.^{3,4} 임프린트에 사용이 되는 광경화 수지는 산소에 의한 영향이 적어야 하며, 짧은 시간 내에 균일하게 경화가 완료되어야 하며 경화 후 높은 기계적 강도를

요구하고 있어 이에 대한 연구가 진행되고 있다.

광반응에 의한 라디칼 개시중합으로 아크릴레이트(acrylate) 계열의 수지는 경화 속도가 빠르고 올리고머의 종류 및 반응기 수에 따라 물성을 다양하게 조절할 수 있어 용도가 광범위한 장점이 있으나, 라디칼 경화반응 중 공기 중 산소의 영향을 받아 완전 경화가 어려워 전환율이 낮아지는 단점이 있다.⁵⁻⁷ 아크릴레이트 단량체의 구조 및 반응기 수에 따라 경화반응이 진행되는 메카니즘이 달라지고, 그 결과 제조된 코팅의 물성이 변하게 된다. 뿐만 아니라 공정 중 산소의 유무에 따라 아크릴레이트 코팅의 물성이 변화하게 되므로 공정 상에서 산소의 영향을 최소화하도록 차단하거나⁸⁻¹¹ 산소에 영향을 받지 않는 광경화 메카니즘의 이용이 요구되고 있다. 본 연구에서는 아크릴레이트 수지의 경화 특성을 단량체의 구조 및 반응기 수에 따라 조사하였고, 산소의 유무가 경화 특성에 미치는 영향을 thiol-ene 수지와 비교하여 조사하였다. 광경화 수지의 경화 메카니즘과 특성을 알아보기 위하여 Photo-DSC(differential scanning calorimeter),¹² FTIR(Fourier transform infrared spectrometer)와^{13,14} Raman spec-

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ksong@khu.ac.kr

trometer¹⁵ 사용하였다. Photo-DSC 실험에서는 경화 반응 중에 발생하는 발열량을 광 세기에 따라 시간 단위로 측정하여 반응 시간과 전환율을 예측할 수 있었다. FTIR과 Raman spectroscopy는 아크릴레이트 그룹이 라디칼에 의해 network 구조로 변하는 광경화 메카니즘을 특성 피크의 세기 변화를 통해 관찰할 수 있었고, *in-situ* 실험을 통해 시간 단위로 피크의 변화를 관찰할 수 있어 경화 속도에 관한 정보를 얻을 수 있었다.

실 험

분자 내 관능기 수(f =functional number)에 다른 아크릴레이트 계열 단량체들은 SSCP사에서 구입한 DPEHA(dipentaerythritol hexaacrylate) ($f=6$), TPGDA(tripropylene glycol diacrylate) ($f=2$), 2HEA(2-hydroxyethyl acrylate) ($f=1$)와 Aldrich사의 TMPTA(trimethylolpropane triacrylate) ($f=3$), NVP(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) ($f=1$)를 사용하였다. 아크릴레이트 관능기 수가 서로 다른 3 종류 단량체를 혼합하여 실험에 사용한 아크릴레이트 수지를 제조하였는데 TMPTA+TPGDA+NVP를 혼합한 A수지, DPEHA+TPGDA+NVP를 혼합한 B수지, TMPTA+TPGDA+2HEA를 혼합한 C수지 등 4종류 아크릴레이트 수지를 제조하여 사용하였다. A수지는 TMPTA:TPGDA:NVP를 1:6:3으로 혼합하여 제조하였으며, A'수지는 A수지에서 관능기가 1개인 NVP의 양을 3배로 증가시켜 TMPTA:TPGDA:NVP를 1:6:9로 혼합하여 제조하였고, B수지는 아크릴레이트 관능기 수가 3개인 TMPTA를 6개인 DPEHA로 대체

하고 DPEHA:TPGDA:NVP를 1:2:1로 혼합하였으며, C수지는 A'수지에서 NVP 대신 aliphatic 구조의 2HEA로 대체하여 혼합하였다. 개시제는 Aldrich사의 DMPA(dimethoxy phenyl acetophenone)를 수지의 4 wt% 섞어 사용하였다. Thiol-ene 수지는 Aldrich사의 trimethylol propane tris(3-mercaptopropionate) ($f=3$)과 trimethylol propane diallyl ether($f=2$)를 사용하였으며 thiol과 allyl ether는 동일한 mol비를 넣어 제조하였다. 개시제는 아크릴레이트 수지와 동일하게 사용하였으며, 수지 제조에 사용된 물질의 구조식은 Figure 1에 나타내었다.

수지는 각각의 단량체와 개시제를 섞은 후 상온에서 6시간 동안 교반하여 제조하였고, 제조된 수지는 기판 위에 마이크로 피펫으로 15 μ L를 떨어뜨린 후 Black ray®(Model: B 100 P)의 365 nm, 2 mW/cm² 세기로 상온에서 광조사 경화시켰다. 경화된 수지의 두께는 60 μ m이었으며, Photo-DSC(TA instrument, DSC Q-100)를 통해서 광 세기와 단량체 종류에 따른 경화 특성을, FTIR(Perkin Elmer system 2000)과 Raman(Renishaw, 780 nm laser)을 이용하여서는 경화 메카니즘을 연구하였다. 광조사는 상온에서 진행하였고, neutral density 필터를 사용하여 광 세기를 조절하였다. Photo-DSC 측정 시 heat flow를 영점으로 맞추기 위하여 25 °C에서 zero heat flow를 해준 후 빛을 10분간 조사하였다. 시간에 따른 경화 반응 정도를 측정하기 위하여 FTIR은 multi-reflection Attenuated Total Reflection 실험을 하였는데, ZnSe plate 위에 수지를 전체적으로 도포한 후 FTIR에 장착하여 측정하였다. Raman은 기판 위에 15 μ L의 수지를 떨어뜨린 후 상온에서 광 조사하면서 측정하였다.

결과 및 토론

본 연구에서는 광 세기에 따른 경화 반응 속도 변화를 Photo-DSC를 사용하여 알아보기 위하여 A 수지에 365 nm 파장의 UV를 0.5, 1, 1.5, 2 mW/cm²의 세기로 상온에서 각각 광조사 하였다. 광 세기가 클수록 반응 속도가 빠르다는 것을 Figure 2(a)에서 확인할 수 있었고, 반응열도 광 세기가 증가함에 따라 같이 커지는 경향을 보여주었다. 식 (1)의 Bunsen-Roscoe 법칙에 따르면 경화 속도는 광 세기 및 개시제의 농도가 증가할수록 빨라지는데,^{1,16} 여기에서 R 은 경화 속도, I 는 광 세기, S 는 개시제의 농도를 각각 나타낸다.

$$R \propto I^{1/2} S^{1/2} \quad (1)$$

경화 속도와 광 세기의 관계를 확인하기 위하여 빛을 조사하기 시작한 시간부터 10초까지의 반응열을 적분하여 Figure 2(b)에 그래프로 표시하였는데, 반응열을 적분한 값은 반응이 진행된 전환율을 의미하고 그래프의 기울기가 경화속도 R 이 된다. 반응 초기의 전환율을 취하여 왼쪽 상단의 그래프에 나타내었고, 이것의 기울기를 구한 다음 log 값을 취하여 오른쪽 하단의 그래프로 나타내었다. 이 그래프 추세선 수식이 $\log[R] = 0.5251 \log[I] + 1.1075$ 이므로 본 연구의 경화 반응은 Bunsen-Roscoe 법칙의 0.5와 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

아크릴레이트의 경화 속도는 일반적으로 관능기 수가 많을수록 빨라지는데, 본 연구에 사용된 단량체들을 비교하였을 때 TMPTA($f=3$) > TPGDA($f=2$) > 2HEA($f=1$) 순으로 경화 속도가 빨라지는 것을

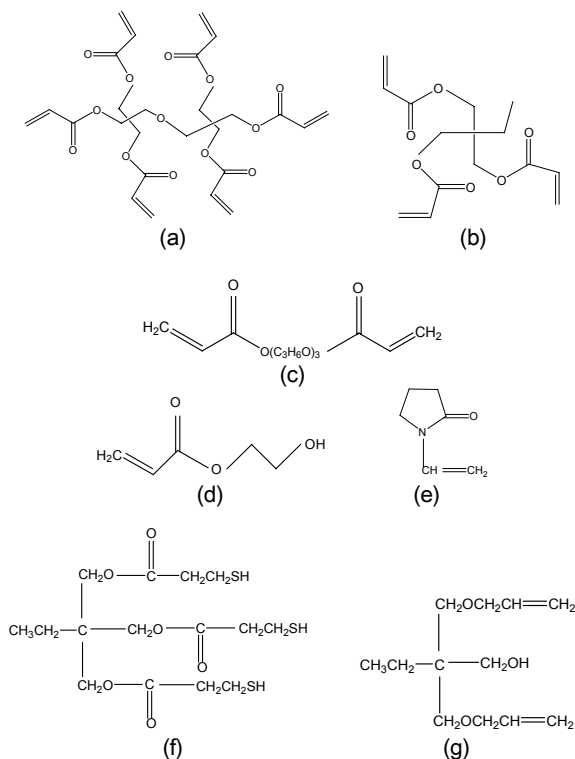


Figure 1. Chemical structures of various monomers: (a) DPEHA; (b) TMPTA; (c) TPGDA; (d) 2HEA; (e) NVP; (f) trimethylol propane tris (3-mercaptopropionate); (g) trimethylol propane diallyl ether.

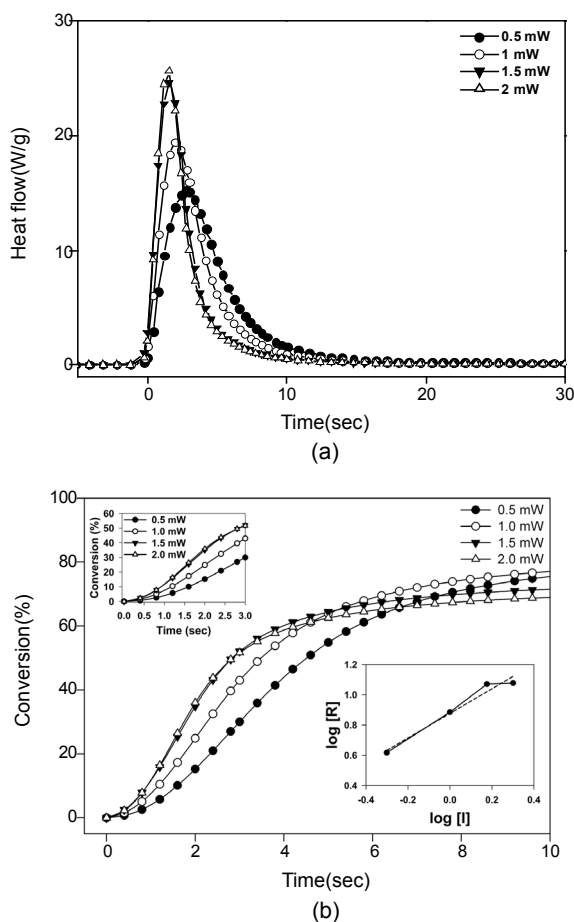


Figure 2. (a) Photo-DSC curves of acrylate resin A with different UV intensities; (b) plot of conversion data derived from Photo-DSC curves.

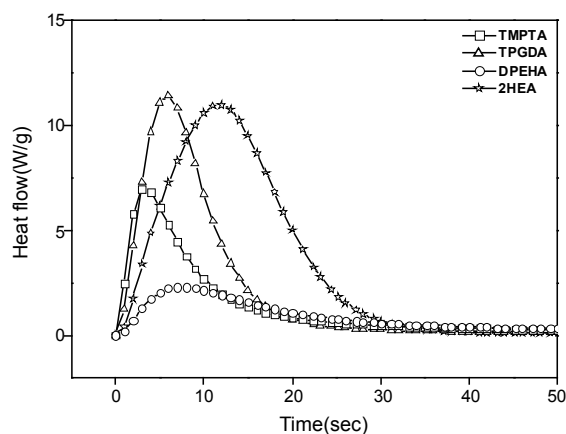


Figure 3. Photo-DSC curves of various acrylate monomers.

Figure 3에서 확인할 수 있었다. 그러나 DPEHA는 관능기 수가 6 개로 가장 많음에도 불구하고 TPGDA보다 느린 경화 속도를 나타냈는데, 이는 DPEHA 분자량이 커서 DSC 실험 단위 시료당 관능기 수가 상대적으로 감소하여 경화 속도가 느려진 것으로 여겨진다. 아크릴레이트 단량체를 다른 종류의 단량체와 혼합하여 아크릴레이트 수지를 제조하였을 때 단량체의 구조 등에 따라 경화 속도에 어떤 영향을

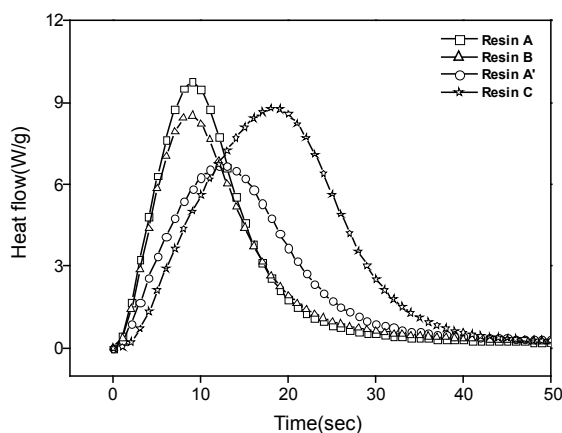


Figure 4. Photo-DSC curves of various acrylate resins.

미치는지 알아보기 위하여 Photo-DSC로 수지의 광경화 특성을 조사하였다. Figure 4에서 A 수지는 관능기 1개인 NVP의 양이 늘어날수록(A' 수지) 그리고 NVP 대신 2HEA(C 수지)의 양이 늘어날수록 경화 시간이 느려지는 것을 알 수 있다. A' 수지는 A 수지에 비해 관능기 1개인 NVP의 수가 많아져서 반응성이 떨어졌고, C 수지는 관능기 수가 1개로 같음에도 불구하고 cyclic pyrrolidone으로 이루어진 NVP에 비해 aliphatic 아크릴레이트로 이루어진 2HEA의 반응성이 떨어지기 때문에 경화 속도가 느려진 것으로 생각된다.

시간에 따른 경화 반응 메커니즘을 알아보기 위하여 FTIR과 Raman spectroscopy를 이용하였다. Multi-reflection ATR 장비를 이용하여 시간에 따라 스펙트럼을 얻은 time-resolved FTIR 실험 결과를 Figure 5(a)에 나타내었다. 광반응에 의하여 C=O 결합과 conjugate된 아크릴레이트 그룹의 C=C 결합이 끊어지면서 1720 cm^{-1} 부근의 C=O 진동운동 피크가 높은 frequency로 이동하게 되어 두 개의 피크로 나누어지는 것을 볼 수 있다. 아크릴레이트 그룹의 C=C 결합이 끊어지는 것은 1635 cm^{-1} 에서 나오는 C=C 신축운동 피크와 C=C 이중결합 내 C-H out-of-plane bending의 810 cm^{-1} 피크가 줄어드는 것에서도 알 수 있다.¹⁷ 라디칼 광반응이 진행됨에 따라 아크릴레이트 그룹의 C=C 결합이 끊어지면서 피크가 변화하는 것을 경화 시간에 따라 실시간으로 모니터링할 수 있었는데, 식 (2)를 이용하여 시간에 따른 광반응의 전환율(α)을 계산하였다. 식 (2)에서 $[I_{810}]_0$ 는 광조사 전 810 cm^{-1} 피크의 흡수 세기를, $[I_{810}]_t$ 는 광조사를 t 시간 하였을 때의 피크의 흡수 정도를 나타낸다.

$$\alpha(\%) = \frac{[I_{810}]_0 - [I_{810}]_t}{[I_{810}]_0} \times 100 \quad (2)$$

식 (2)로부터 계산한 결과 A 수지는 79.9%, A' 수지는 78.7%, B 수지는 69.2%, 그리고 C 수지는 67.5%의 전환율을 보였는데, 전환율이 모든 경우에서 완전 경화가 일어나지 않았음을 알 수 있었다. 이것은 공기 중의 산소가 라디칼 반응의 금지제로 작용하여 반응을 중지시키는 역할을 하였기 때문으로 생각된다.

아크릴레이트 그룹의 시간에 따른 경화 반응 메커니즘을 Raman spectrometer를 이용하여 관찰하면, π 전자들이 포함된 C=C 진동운동과 같은 피크들의 세기 변화가 크게 나타나 변화를 관찰하기 용이한

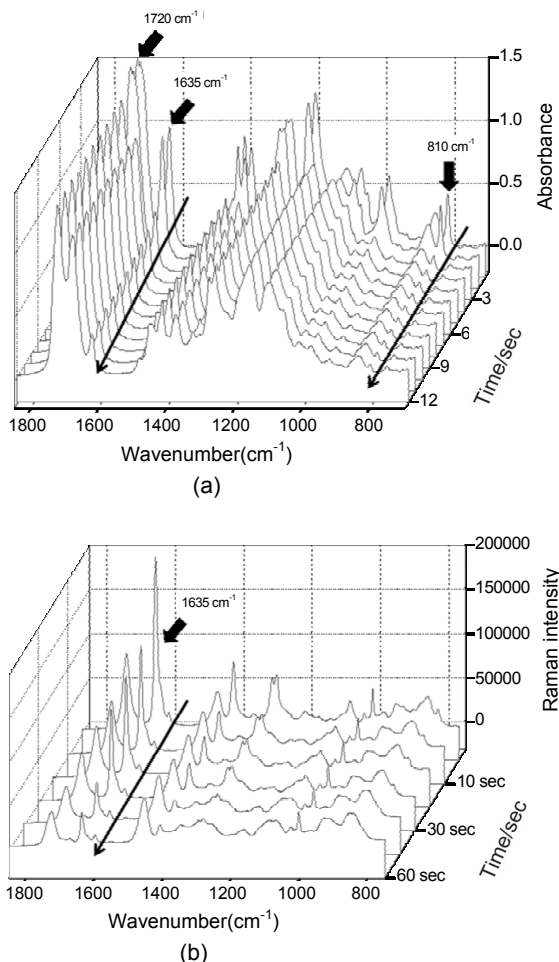


Figure 5. Time-resolved (a) FTIR; (b) Raman spectra of acrylate resin A.

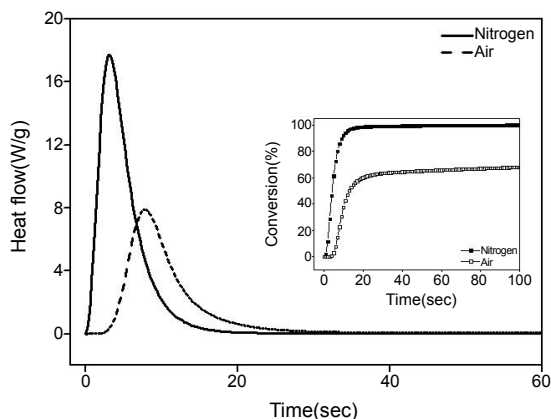


Figure 6. Photo-DSC curves and conversion profiles of acrylate resin A.

장점이 있다. Figure 5(b)의 광조사에 따른 A 수지의 Raman 스펙트럼을 보면, 1635 cm^{-1} 부근에서 나타나는 아크릴레이트 C=C 결합 피크의 세기가 FTIR에서와는 다르게 다른 피크들에 비하여 크게 나타나는 것을 볼 수 있으며, 경화 반응이 진행됨에 따라 피크가 사라지

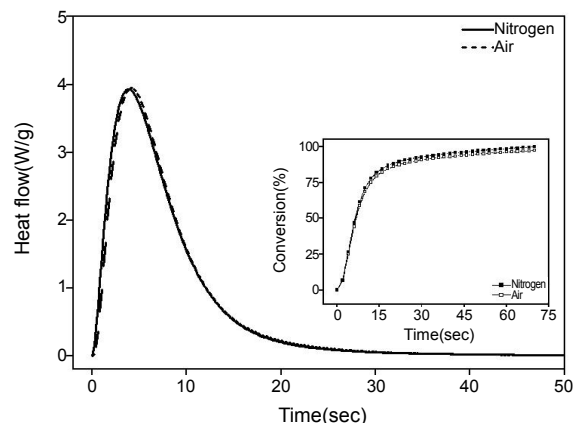


Figure 7. Photo-DSC curves and conversion profiles of thiol-ene resin with different oxygen environment.

는 것도 명확히 볼 수 있다. 광경화 반응이 완전하게 진행되지 않는 아크릴레이트 수지의 공기 중에서 실험 결과를 질소 분위기에서의 광경화 실험 결과와 Raman을 이용하여 비교 조사하였다. Figure 6의 A 수지를 3 mW/cm^2 의 세기로 실험한 Photo-DSC 그래프에서 보듯이, 공기 중에서 반응이 진행될 경우 induction time이 길어지면서 경화 시간이 질소 분위기 하에서 반응시킨 것보다 느린 것을 확인할 수 있었다. 여기에서 induction time은 경화 수지의 반응이 1% 전환율에 도달하는데 소요되는 시간을 의미하는데, 질소 분위기에서는 0.4초가 걸린 반면 공기 중에서는 3.6초가 소요됨을 알 수 있었다. 또한 Figure 6 오른쪽 상단에 표시한 Photo-DSC 실험 결과로 계산한 전환율도 산소가 있을 경우 낮아지는 것도 알 수 있었는데, 이 결과로부터 공기 중의 산소가 아크릴레이트 그룹의 경화 반응을 지연시키고, 반응 전환율을 떨어뜨리는 것을 확인할 수 있었다.

아크릴레이트 수지의 산소에 따른 경화 속도와 전환율에 미치는 영향을 산소에 큰 영향을 받지 않는 thiol-ene 수지의 경화 실험과 비교하였다.^{17,18} Figure 7의 Photo-DSC 결과에서 보듯이 공기 중에서 thiol-ene 경화 반응시켰을 때의 경화 시간과 전환율이 질소 분위기에서 실험한 결과와 큰 차이가 없는 것을 알 수 있었으며, 2570 cm^{-1} 의 S-H 피크가 사라지는 속도를 측정된 Raman spectroscopy 실험에서도 thiol-ene 수지의 경화 반응에서는 아크릴레이트 수지와는 달리 산소에 의한 경화 속도 및 전환율 저하가 거의 발생하지 않는 것을 확인할 수 있었다. 광경화 반응에서 thiol 그룹과 C=C의 반응을 이용한 thiol-ene 수지와 아크릴레이트 수지를 비교하면 thiol-ene 수지는 공기 중 산소에 의한 반응지연이 없어 높은 전환율과 빠른 반응 속도를 보이는 장점을 가지고 있지만, thiol-ene 결합이 유연하여 경화 후 수지의 경도가 아크릴레이트 수지보다 낮아 나노임프린트용 소재로의 응용에 한계가 있어 유·무기 하이브리드 형태로 경도를 증가시키는 연구가 필요하다고 본다.

결론

광경화성 수지인 아크릴레이트의 경화 특성과 메커니즘에 대하여 Photo-DSC와 spectrometer를 이용하여 조사하였다. 광 세기에 따른 경화 속도의 변화는 시간에 따른 Photo-DSC curve 변화에서 계산하여 얻었는데, 광 세기의 0.5승에 비례하는 Bunsen-Roscoe 법

칙에 잘 일치하는 0.525 값을 얻었다. 아크릴레이트의 광경화 속도는 일반적으로 관능기 수가 많을수록 빨라지는데, TMPTA(f=3) > TPGDA(f=2) > 2HEA(f=1) 순서로 경화속도가 빨라지는 것을 확인할 수 있었으며, 관능기 수가 6개인 DPEHA 경우는 단위 질량당 관능기 수가 감소하여 경화 속도가 상대적으로 느려진 것으로 나타났다. 아크릴레이트 그룹을 가진 여러 종류의 단량체와 혼합하였을 때는 단량체 내 관능기 수에 따라 경화 속도가 변화하였다. FTIR과 Raman spectrometer를 이용하여 경화 반응의 전환율을 알아보았는데, 아크릴레이트 수지는 전환율이 80% 이하로 완전하게 반응을 진행하지 못하였다. 산소에 영향을 받지 않는 thiol-ene 수지와 아크릴레이트 수지의 광경화 반응을 비교한 결과, 아크릴레이트 수지는 공기 중의 산소가 라디칼 반응의 금지제로 작용하여 반응을 중지시키기 때문이다.

감사의 글: 본 연구는 지식경제부에서 지원한 산업원천기술개발사업(과제번호: 10031740) 및 2010년 경희대학교 지원 (KHU-20100182)에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. W. Hong, *UV cure coating*, Chosun Univer. Press, 2002.
2. H. S. Do, D. J. Kim, and H. J. Kim, *J. Adhe. Inter.*, **4**, 41 (2003).
3. N. Y. Lee and Y. S. Kim, *Macromol. Rapid. Commun.*, **28**, 1995 (2007).
4. T. Hirasawa, J. Taniguchi, M. Ohtaguchi, and N. Sakai, *Elect. Commu. Jap.*, **92**, 51 (2009).
5. C. S. Rutz, L. B. Machado, J. E. Volponi, and E. S. Pino, *J. Therm. Anal. Cal.*, **75**, 507 (2004).
6. K. Studer, C. Decker, E. Beck, and R. Schwalm, *Prog. Org. Coat.*, **48**, 92 (2003).
7. K. Studer, C. Decker, E. Beck, and R. Schwalm, *Prog. Org. Coat.*, **48**, 101 (2003).
8. H. J. Hageman and L. J. Jansen, *Makromol. Chem.*, **189**, 2781 (1988).
9. A. Fimia, N. Lopez, F. Mateos, R. Sastre, J. Pineda, and F. Amat-guerri, *J. Mod. Opt.*, **40**, 699 (1993).
10. A. K. Obrien, N. B. Cramer, and C. N. Bowman, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **44**, 2007 (2006).
11. L. Feng and B. I. Suh, *J. Appl. Polym. Sci.*, **112**, 1565 (2009).
12. S. Oh, K. Park, C. Park, and W. Bae, *Clean Technol.*, **1**, 19 (2006).
13. T. Scherzer and U. Decker, *Radiat. Phys. Chem.*, **55**, 615 (1999).
14. F. Wang, J. Q. Hu, and W. P. Tu, *Prog. Org. Coat.*, **62**, 245 (2008).
15. S. Parnell, K. Min, and M. Cakmak, *Polymer*, **44**, 5137 (2003).
16. K. H. Hseih, C. H. Kuo, C. A. Dai, W. C. Chen, T. C. Peng, and G. H. Ho, *J. Appl. Polym. Sci.*, **91**, 3162 (2004).
17. N. B. Carmer and C. N. Bowman, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **39**, 3311 (2001).
18. N. B. Carmer, S. K. Reddy, M. Cole, C. E. Hoyle, and C. N. Bowman, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **42**, 5817 (2004).