

광경화용 카프로락톤 변성 우레탄 아크릴레이트 올리고머 합성과 경화필름 물성에 관한 연구

김정열* · 문병준 · 강두환 · 황석호†

단국대학교 고분자시스템공학과, 광에너지소재연구센터, *한국생산기술연구원
(2010년 7월 12일 접수, 2010년 8월 6일 수정, 2010년 8월 12일 채택)

Synthesis and Cured Film Properties of UV-Curable Caprolactone-Modified Urethane Acrylate Oligomers

Jeong-Yeol Kim*, Byoung-Joon Moon, Doo Whan Kang, and Seok-Ho Hwang†

Department of Polymer Science and Engineering and Center for Photofunctional Energy Materials,
Dankook University, Yongin 448-701, Korea

*Energy Systems Technology Center,

Korea Institute of Industrial Technology, Chonan 331-825, Korea

(Received July 12, 2010; Revised August 6, 2010; Accepted August 12, 2010)

초록: 본 연구에서는 고리화합물인 카프로락톤으로부터 2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA)를 개시제로 사용하여 caprolactone modified hydroxy acrylate (CHA)를 합성한 후, hexamethylene diisocyanate trimer (HDT)와 축 중합을 통해 카프로락톤 변성 우레탄 아크릴레이트(UA) 올리고머를 합성하였다. 카프로락톤과 2-HEA의 몰비에 따른 CHA의 분자량은 수산기를 이용하여 계산되었으며, 계산된 분자량은 이론분자량과 거의 일치하였다. UA 올리고머의 점도는 2-HEA 대한 CHA의 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 보였다. UA 올리고머와 반응형 희석제를 광개시제와 함께 광경화한 후, 형성된 경화필름의 내열성 및 내열 변색성을 측정하였다. 경화필름의 가교밀도가 증가할수록 내열성 및 내열변색성이 우수하였으나 가교밀도가 증가할수록 경도는 증가하지만, 신율은 상대적으로 감소하였다.

Abstract: In this study, the caprolactone modified hydroxy acrylates (CHAs) were synthesized by ring-opening reaction of caprolactone and 2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA) as initiator. Also, the caprolactone modified urethane acrylate (UA) oligomers were synthesized by condensation reaction of previously synthesized CHAs, 2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA) and hexamethylene diisocyanate trimer (HDT). Using the hydroxy number of CHAs, the molecular weights of the CHAs were calculated easily and their molecular weight was similar to the theoretical molecular weight of them. The viscosity of UA oligomers decreased as increasing a content of CHA in the UA oligomer. Cure films were prepared from UA oligomer, reactive diluents, and UV initiator to investigate their physical properties. The thermal stability and color difference on high temperature for the cured film were improved as increasing the crosslinking density. Their surface hardness was also increased as increasing crosslinking density of the cured films, but their elongation at break was decreased.

Keywords: ϵ -caprolactone, caprolactone modified hydroxy acrylate, caprolactone modified urethane acrylate, UV-curing, ring-opening reaction.

서 론

자외선(ultraviolet; UV) 경화형 수지는 이중결합과 같은 반응기를 가진 올리고머와 단량체가 자외선 조사에 의해 발생된 라디칼이 부가 반응을 일으켜 고밀도 삼차원 망상조직의 중합체를 형성함으로써 내열성뿐만 아니라 화학적 안정성을 가지면서도 우수한 광학적·기계적 특성을 보여주는 불용해성의 물질로 정보통신, 반도체, 전기·전자분야와 고해상력의 마이크로 패턴 인쇄, 그리고 목재도장 등에 광범위하

게 응용되고 있다.^{1,2} 이러한 이유로는 자외선에 의한 경화반응이 단 시간 경화에 따른 에너지 절약과 생산성 증가, 무용제에 의한 친환경성, 이 밖에도 제조공정이 작은 공간 내에서 이루어지면서 편리하다는 등 많은 장점을 가지고 있기 때문이다. 이러한 자외선 경화형 수지는 1960년대 이후 상용화되기 시작한 우레탄,³⁻⁶ 에폭시 수지,⁷⁻⁹ 폴리에스터,¹⁰ 실리콘 수지,¹¹ 불소 수지¹² 기반으로 공업화가 이루어지기 시작하였다.

일반적으로, ϵ -카프로락톤은 7각형의 고리화합물로 비교적 안정하며 취급이 쉽고, 색이 없으며, 끓는점이 높은 액체이다. 또한, 유기화합물에 비해 용해력이 뛰어나고 기계적 물성이 좋은 것으로 알려져

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: bach@dankook.ac.kr

있다. 그러나, ϵ -카프로락톤 그 자체만으로는 거의 사용되지 않고 있으며 알코올 혹은 아민 등으로 7각형의 고리를 개환함으로써 얻어지는 지방족 폴리에스테르 혹은 지방족 폴리아미드 유도체로 널리 사용되어진다.¹³ ϵ -카프로락톤은 일차 혹은 이차 수산기 그룹에 의해 개환 반응이 진행되어 폴리에스테르 사슬을 형성한다. 합성된 폴리에스테르는 항상 말단에 수산기 그룹을 지니고 있으며, 이들의 반응성 수산기 그룹을 이용하여 멜라민 또는 이소시아네이트 등의 원료와 화학반응을 통해 다양한 프리폴리머를 제조할 수 있다. 이러한 caprolactone modified hydroxy acrylate 유도체는 다른 폴리올에 비교하여 낮은 휘발성, 낮은 독성, 낮은 산성도, 낮은 피부 자극, 취급 용이성과 같은 장점들이 있다. 또한, 양말단기를 적절히 이용하여 가교 고분자를 만드는 것이 가능하며 이 가교 고분자는 유연성, 접착성, 내마모성, 내충격성, 내구성 등과 같은 우수한 특성을 갖고 있다.¹⁴⁻¹⁶ 이러한 caprolactone modified hydroxy acrylate 유도체는 말단에 수산기 외에 아크릴기를 갖고 있어 스티렌, 메틸메타크릴레이트 등과 같은 다른 비닐 단량체와 공중합이 가능하여 다양한 아크릴공중합체 제조를 가능하게 한다.¹⁷

본 연구에서는 7각 고리화합물인 ϵ -카프로락톤을 적당한 hydroxyl acrylate를 개시제로 하여 개환반응시켜 caprolactone modified hydroxyl acrylate 유도체를 합성하였다. 이들 수지를 이용하여 유연성 및 탄성을 부여하는 동시에 내구성 향상을 목적으로 하는 도료, 코팅 및 접착제 분야에서 널리 이용될 수 있는 광경화형 카프로락톤 변성 우레탄 아크릴레이트 올리고머를 합성하고 UV 경화에 의한 경화필름을 얻은 후 이들의 물성을 고찰하였다.

실 험

시약 및 재료. 실험에 사용된 2-hydroxyethyl acrylate(2-HEA), ϵ -caprolactone(CAPA), *p*-methoxy hydroquinone(MEHQ), butylstannic acid, dibutyltin dilaurate(DBTL)은 Aldrich 사 시약을 그대로 사용하였다. Tripropylene glycol diacrylate(미원상사, Miracure 200), 1-hydroxycyclohexylphenylketone(BASF, Igacure 184), hexamethylene diisocyanate trimer(Bayer, N3300)는 공업용 등급으로 더 이상의 정제과정 없이 그대로 사용하였다.

Caprolactone Modified Hydroxy Acrylate(CHA) 합성. 환류 냉각기, 질소 유입구, 온도계, 압력계, 교반 모터가 모두 장착되어 있는 반응기에 2-HEA, CAPA를 투입하고 중합금지제로 사용한 *p*-methoxy hydroquinone는 총량에 600 ppm, 반응 촉매로 butylstannic acid를 350 ppm 투입하여 상온 질소 분위기하에서 30분 동안 교반한 후, 110 °C로 승온하여 12시간동안 교반 후 반응을 종료하였다(Figure 1). 2-Hydroxyethyl acrylate 1몰에 대하여 ϵ -카프로락톤의 몰비를 각각 1, 2, 3, 4, 그리고 5몰비로 총 5종류의 caprolactone modified hydroxy acrylate를 합성하였다.

Caprolactone Modified Urethane Acrylate(UA) 합성. 환류 냉각기, 질소 유입구, 온도계, 압력계, 교반 모터가 장착되어 있는 반응기에 hexamethylene diisocyanate trimer(HDT) 1당량에 대하여 2-HEA와 카프로락톤 반복단위 수(*n*)가 2인 CHA-2의 당량합이 1.2가 되도록 하여 투입하였다. 중합금지제인 MEHQ는 반응물

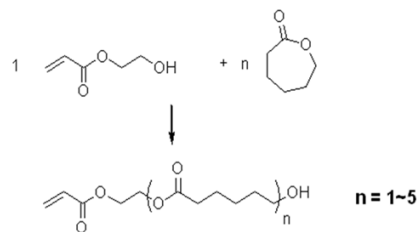


Figure 1. Synthetic scheme of caprolactone modified hydroxy acrylate(CHA).

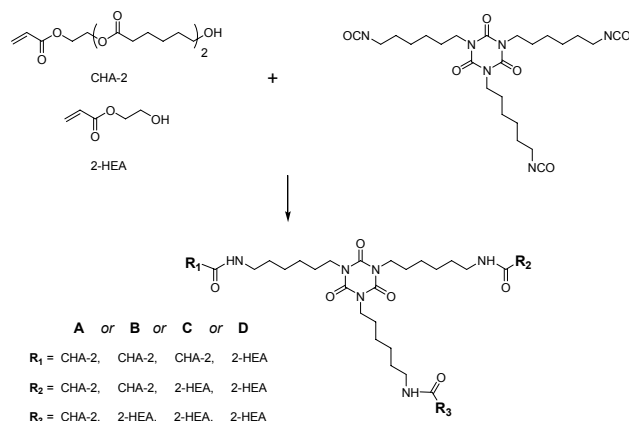


Figure 2. Synthetic scheme of caprolactone modified urethane acrylate(UA) oligomers.

Table 1. Mole Ratios and Loading Amount of 2-HEA/CHA-2 for Synthesis of UA Oligomers

Entry no.	Mole ratio of 2-HEA/CHA-2	HDT	2-HEA	CHA-2
UA-1	0/1.2	15.8 g	—	34.2 g
UA-2	0.2/1.0	17.1 g	2.1 g	30.8 g
UA-3	0.6/0.6	20.4 g	7.4 g	22.1 g
UA-4	0.8/0.4	22.6 g	11.0 g	16.3 g

총량대비 500 ppm, 반응 촉매인 DBTL은 총량 대비 200 ppm을 투입하여 반응을 진행하였다. 교반을 시작하면서 급격한 자체 발열로 인하여 40~50 °C로 반응온도가 유지되었다. 그 온도에서 1시간 이상 교반한 후 반응 온도가 떨어지기 시작하는 시점에서 반응기의 반응온도를 75 °C로 승온하였다(Figure 2). 반응 종결점은 FTIR 스펙트럼상의 이소시아네이트 특성피크인 2260 cm⁻¹에서 흡수대가 소멸되는 시점으로 하였다. 2-HEA와 CHA-2의 몰비와 반응 투입량을 Table 1에 정리하였다.

광경화용 수지 조성물 및 시편제조. UA 올리고머 67 g, 반응형 희석 단량체인 tripropylene glycol diacrylate 30 g, 광개시제인 Igacure-184 3 g을 반응기에 투입하고 고속 교반으로 균일하게 혼합하여 광경화형 조성물을 제조하였다. 제조된 광경화형 조성물을 30×30 cm 유리판에 두께가 250 μm가 되도록 applicator로 코팅한 후, Lichtzen사 컨베이어형 고압 수은 램프(100 W)하에서 라인 스피드 4 m/min로 광경화시켰다. 이때 EIT사 UV-PUCK으로 측정된 UV-A영역의 광량은 520 mJ/cm²이었다. 경화 후 경화필름 시편은 유리판에서 분리하여 물성 측정을 진행하였다.

화학구조 분석. FTIR 스펙트럼은 Nicolet사의 5700 모델을 이용하여 측정하였으며, 액상 시료를 KBr 윈도우를 이용하여 측정하였다. 합성된 시료의 화학구조 해석은 VARIAN사의 Mercury 300 MHz NMR을 사용하였으며, 용매로 CDCl₃를 사용하여 측정하였다.

점도 및 수산가(OH 값) 분석. Brookfield사의 모델명 DV-II+, spindle #2, 25 °C와 50 °C 조건에서 토크가 70~80% 유지되도록 회전속도를 조절하여 측정하였다. 수산가는 고분자의 말단기 습식분석 방법인 ASTM D2849에 의해 측정하였다. 정량분석시 Metrohm사의 model 716 DMS Titrino 적정기를 이용하여 OH기를 acetic anhydride로 아셀틸화시켜 생성된 산을 1 N-KOH 용액으로 적정하였다. 이때 OH 값의 단위는 mg KOH/g resin이며, 이를 이용하여 다음과 같이 CHA 올리고머의 분자량을 계산하였다.

$$\text{OH-value} = \frac{\text{mg KOH}}{\text{g Resin}} = \frac{56000 \text{ mol}}{\text{g Resin}} (\because \text{mg KOH} = 56000 \text{ mol})$$

$$\text{g/mol(resin } M_w) = \frac{56000}{\text{OH-value}}$$

열적특성. 경화된 시편의 유리전이온도는 DMA(TA instrument, DMA 2980)를 이용하여 tension mode로 -50 °C에서 100 °C까지 승온속도 2 °C/min, 10 Hz의 조건으로 저장모듈러스와 손실모듈러스를 이용한 tanδ 값의 최대값으로 분석하였다. 경화필름의 열안정성은 TGA(Perkin Elmer TGA-7)를 이용하여 상온에서 700 °C까지 10 °C/min으로 질소분위기에서 승온시켜 5 wt% 무게 손실된 온도와 10 wt%의 무게 손실된 온도를 측정하였다. 고온에서 필름의 색변화를 관찰하기 위해 경화된 시편을 140 °C에서 120시간 동안 방치하였으며, 매 24시간 마다 Nippon Denshoku사의 spectro color meter SE200를 이용하여 측정된 색변화를 ΔE(yellow index)로 표시하였다.

인장 및 연필경도 측정. 경화된 시편의 신율은 Instron사의 UTM Instron 4443을 사용하여 측정하였다. 시편의 크기는 50×20 mm 크기로 절취하여 crosshead 속도 50 mm/min, 5회 측정하여 최대, 최소값을 제외한 나머지 측정치를 평균 산출하였다. 연필경도는 시편을 유리판에 놓고 500 g의 하중으로 연필경도를 측정하였다. 연필심을 90°로 마모시킨 Mitsubishi사의 표준 연필 6B에서 2H까지 변화시키면서 45° 각도를 유지하고 5 cm/min 속도로 스크래치가 생기지 않는 가장 높은 연필을 표기하였다

결과 및 토론

Caprolactone Modified Hydroxyl Acrylate(CHA) 올리고머 합성. 상온에서 촉매에 의한 개환반응이 진행되는 동안 자체 발열로 인해 반응기 내부의 온도가 약 40 °C까지 상승되었다. 이 온도에서 30분 동안 교반 후 반응기의 온도를 110 °C로 상승시켜 6시간 동안 유지하여 카프로락톤의 개환반응을 종결하였다. Figure 3은 합성된 CHA의 ¹H NMR 스펙트럼이다. 환형 카프로락톤이 선형으로 개환될 때, 환형 카프로락톤의 3번 탄소에 결합된 수소에 의한 2.1 ppm 특성피크가 1.6 ppm으로 화학이동(chemical shift)하는 특성을 이용하여 합성된 CHA의 NMR 스펙트럼상에서 2.6 ppm 특성피크가 사라지

고 1.6 ppm에서 새로운 특성피크가 나타남으로써 개환반응이 종결되었음을 알 수 있었다.

Figure 4에서 FTIR 분석 결과 3200~3600 cm⁻¹ 사이에 -OH 그룹의 특성 흡수 피크가 넓게 나타났으며, 810 cm⁻¹에 아크릴 이중 결합 피크를 확인할 수 있었다. 또한 에스테르 결합은 1725 cm⁻¹에서 C=O 신축 흡수피크가 강하게 나타나며, 1295 cm⁻¹에서 C-O 신축 흡수피크가 나타났다.

합성한 CHA의 성상, 점도, 수산가, 분자량 및 반복 단위수를 Table 2에 정리하였다. Table 2에서 2-HEA와 CAPA의 물비에 따라,

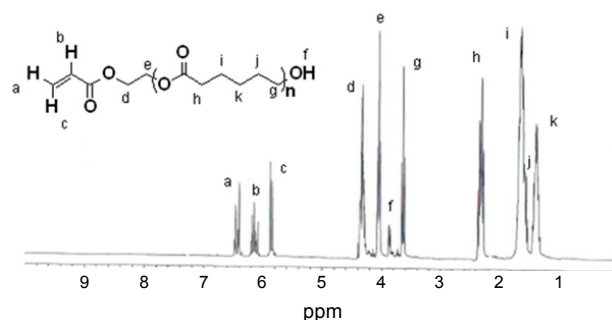


Figure 3. ¹H NMR spectrum of CHA.

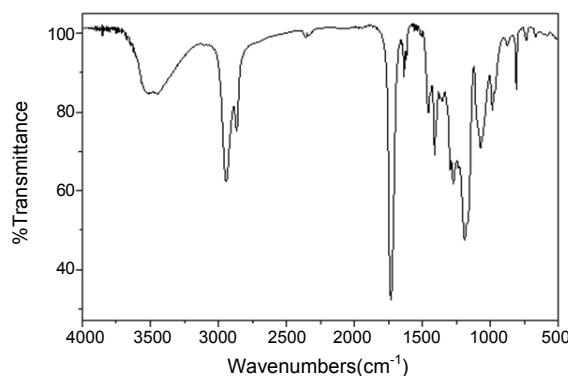


Figure 4. FTIR spectrum of CHA-2.

Table 2. Physical Properties of CHAs and Their Calculated and Theoretical Molecular Weights

Entry no.	CHA-1	CHA-2	CHA-3	CHA-4	CHA-5
Appearance (25 °C)	Liquid	Liquid	Partially Crystal	Crystal	Crystal
Viscosity (cP/25 °C)	35	80	155	—	—
(cP/50 °C)	14	28	52	68	96
OH-Value	252	171	122	102	86
<i>M_w</i>	Theoretical	230	344	458	572
	OH-Value	223	328	438	550
	NMR Integration	225	335	445	558
<i>n</i>	Theoretical	1	2	3	4
	OH-Value	0.94	1.86	2.82	3.81
	NMR Integration	0.97	1.92	2.89	3.88

CAPA의 양이 증가할수록 합성된 CHA의 점도는 상승하고 수산기는 낮아지는 것을 볼 수 있다. 이는 카프로락톤의 개환반응으로 형성된 CHA의 분자량 증가에 의한 것으로 판단된다. 또한, 2-HEA와 CAPA의 몰비가 1:3인 CHA-3의 성상은 일부 흰색의 결정이 보였으며, 몰비가 1:4 이상인 CHA-4, CHA-5는 왁스상의 성상을 보여 25 °C에서의 점도 측정이 불가능하였다.

일반적으로, 수산기를 이용하여 분자량을 계산할 수 있으며 계산된 분자량으로 반복단위의 개수를 계산할 수 있다. 또한 Figure 3의 ^1H NMR을 이용하여 각 특성 흡수 피크의 면적 비를 이용하여 반복단위 수를 확인할 수 있을 뿐만 아니라 반복단위 수(n)를 이용하여 분자량도 계산할 수 있다. CHA의 분자량인 경우, 이론치보다 분자량 및 반복단위 수가 작게 분석되었다. 이는 CHA 합성후 제거되지 못한 미반응물에 의한 분자량 및 반복단위 수의 감소때문인 것으로 사료된다.

UA 올리고머 합성. 상온에서 축합반응이 진행되었으며 2-HEA의 함량이 증가할수록 초기 자체 발열온도가 높았다. 이는 반응성이 분자량이 작은 2-HEA가 CHA-2보다 입체 장애가 작기 때문으로, CHA-2 단독 반응시 발열온도는 40 °C 이하로 비교적 낮았다. 반응 완료 후 고점도의 올리고머를 얻었으며, Table 3에 나타낸 바와 같이 2-HEA의 함량이 많을수록 점도가 증가하였다. 이는 2-HEA 함량이 많아지면 상대적으로 우레탄 결합도 증가되기 때문에, 우레탄 결합의 수소결합도 동시에 늘어나기 때문으로 사료된다.

반응기내 반응물은 교반 시작 후 40 °C 내지 50 °C에서 자체 발열하여 이 온도에서 안정화 되었다.

이때 Figure 5(II)에서 보는 바와 같이 FTIR 스펙트럼상의 이소시아네이트 특성피크인 2260 cm^{-1} 에서의 흡수피크를 이용하여 축합 반응 진행정도를 확인한 결과, 반응이 약 70%이상 진행되었으며, 별도의 가열을 하지 않고 이 온도를 유지하여 1시간 더 반응시킨 경우 약 90% 이상 진행됨을 알 수 있었다. 또한 반응온도를 75 °C에서 4시간 동안 더 가열하는 동안 NCO 특성 흡수 피크가 완전히 사라졌다. Figure 5(II)에서 3400 cm^{-1} 우레탄의 $-\text{NH}$ 흡수 피크가 생성되었으며, 1720 cm^{-1} 의 아크릴그룹의 $-\text{C}=\text{O}$ 흡수 피크를 확인할 수

Table 3. Viscosity of UA Oligomers

Entry no.	UA-1	UA-2	UA-3	UA-4
Viscosity (cP)	17700	37000	74500	112000

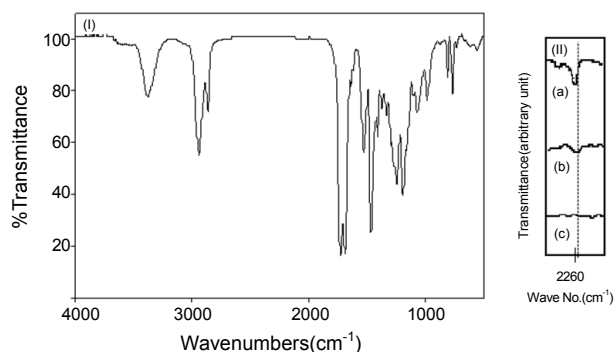


Figure 5. FTIR spectra of UA-3 oligomer (I) and the change of NCO characteristic peak (II) after reaction for (a) 1 h; (b) 2 h; (c) 4 h.

있었다.

열적 특성. UA 올리고머와 반응형 희석제를 광경화시킨 후 형성된 필름을 이용하여 경화필름의 열적특성을 측정하여 Table 4에 정리하였다. 경화필름의 유리전이온도는 동적점탄성 실험결과로부터 얻은 $\tan\delta$ 의 최대 피크 값으로부터 결정하였다. 단지 CHA-2와 hexamethylene diisocyanate trimer만으로 합성된 UA-1 경우, 유리전이온도가 약 17 °C이었고, 2-HEA 함량을 증가시킨 경우 가교밀도가 증가하여 경화필름의 유리전이온도도 동시에 증가하는 것을 볼 수 있으며 UA-4인 경우 유리전이온도가 약 86 °C로 증가되었다. 이러한 경향은 분자량이 CHA에 비해 작은 2-HEA의 함량이 많아질수록 단위질량당 반응성 단량체의 관능기의 수가 증가하여 가교밀도가 증가되어 경화필름의 분자사슬 운동이 저해되기 때문으로 판단된다.

일반적으로 고분자는 초기중량 감소온도에 따라 열안정성을 파악하게 되는데, 열분해에 따른 경향성을 확인하기 위해 본 연구에서는 5 wt% 중량 감소온도와 10 wt% 중량 감소온도를 기준으로 하였다. 경화필름의 열분해 거동을 측정한 결과(Table 4)에서 알 수 있듯이, 2-HEA의 함량이 증가할수록 5 wt% 및 10 wt% 중량의 감소온도가 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 2-HEA의 함량이 증가할수록 우레탄 결합이 많아지고 가교밀도가 증가하여 열에 의해 분해가 잘 안 일어나게 되기 때문인 것으로 판단된다.

유기물들은 열이나 강한 자외선 에너지에 의해 경화필름의 노화를 촉진시켜 황변현상을 일으킨다. 이러한 황변현상을 수치적으로 정량화한 황변값(yellow index, ΔE)은 색차(color difference) 이론에서 삼차원 측색 방법으로 미국 표준국에서 제정한 NBS(National Bureau of Standard) 단위인 색차이를 나타내는 ΔE 는 Hunter-Schofield의^{18,19} 색차식 $\Delta E = [(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$ 에 의하여 구해진 값을 계산해 디지털로 나타내는 colorimeter를 사용하여 측정한다. ΔE 값이 작을수록 색 차이가 작고 따라서 내후성이 좋다는 것을 나타낸다.^{20,21} Figure 6은 경화필름을 140 °C에서 12시간 동안 노출한 후 매 12시간마다 그 값을 colorimeter로 측정하여 나타낸 결과이

Table 4. Thermal Properties of Cured Film

Entry no.	UA-1	UA-2	UA-3	UA-4
T_g (°C)	17	25	52	86
T_d (°C)				
(5 wt%)	251	261	271	278
(10 wt%)	328	342	369	375

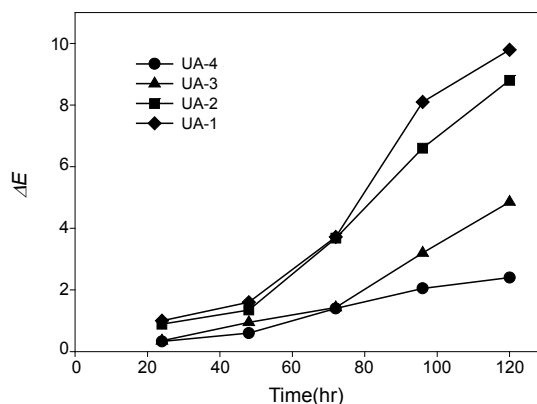


Figure 6. Yellowing indexes of cured film.

Table 5. Pencil Hardness of Cured Film

Entry no.	UA-1	UA-2	UA-3	UA-4
Hardness	B	HB	2H	3H

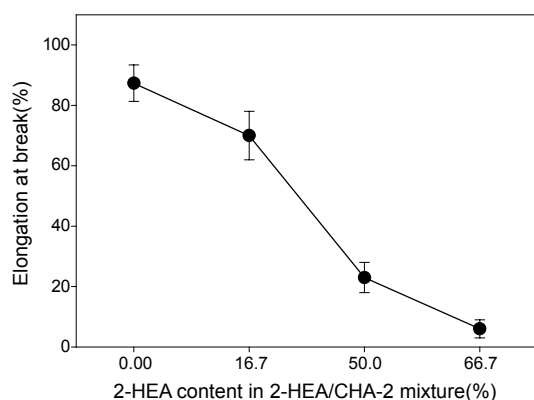


Figure 7. Elongation at break of cured film.

다. Figure 6에서 보듯이 황변값인 yellow index (ΔE)가 시간이 갈수록 점점 더 높아지는 것을 볼 수 있는데 이는 광경화에 참여하는 에스테르 그룹이 경화 후에 열에너지를 받음으로써 필름의 광산화 반응이나 광분해 반응이 더 촉진되어 시간이 지날수록 ΔE 가 더 높아지는 것으로 판단된다.²² 또한, 경화필름내에 CHA의 함량이 감소할수록 yellow index 값이 감소하는 것을 볼 수 있다. CHA의 함량이 많은 UA-1의 경화필름내에 다른 경화필름에 비해 에스테르 그룹이 많아, 열에 의한 산화분해 반응에 의한 라디칼 생성이 많아져 이로 인한 황변현상이 발생하는 것으로 판단된다.²³

기계적 특성. 수지의 구조변화에 따른 경화물의 신율과 연필경도의 경우 Table 5에 나타내었다. 연필경도의 경우, 전체적으로는 B~2H의 값을 나타내었다. 가교밀도가 상대적으로 증가할수록 경도값도 함께 증가하였다. 경화된 필름의 기계적 물성을 측정하기 위해 신율을 측정하고 그 결과를 Figure 7에 나타내었다. 신율은 관능기수가 적은 UA-1 수지가 가장 높았다. 이는 앞서 측정한 광경화필름의 가교밀도에 따른 경도와 일치하는 결과를 잘 보여준다.

결 론

ϵ -카프로락톤을 개시제로 2-HEA를 사용하여 CHA를 합성하였으며, 몰비에 따라 이론분자량과 동일한 경향으로 분자량이 증가되었다. CHA와 2-HEA를 hexamethylene diisocyanate trimer와 축합반응을 진행하여 UA 올리고머를 합성하였다. UA 올리고머는 CHA의 함량이 증가하면 점도가 감소하는 이유는 긴 사슬의 CHA 도입에 기인하여 상대적으로 우레탄 결합이 감소하여 분자내 수소결합이 적어지기 때문이라고 판단된다. UA 올리고머를 반응희석제와 광개시제와 혼합한 후 UV 조사로 경화필름을 제조하였다. 경화필름의 열안정성은 CHA의 함량이 적을수록 우수하였다. CHA와 우레탄 반응시 감소하는 우레탄 결합과, CHA의 에스테르 결합 및 상대적으로 긴 사슬은 경화필름의 내열성 및 내열 변색성에 좋지 않았다. UA 올리고

머 경화필름의 물성은 CHA의 함량이 증가할수록 신율이 증가하는 경향을 보이지만 표면의 경도는 상대적으로 감소하는 경향을 보였다.

감사의 글: 본 연구는 경기도 지역협력 연구사업(GRRC 단국 2010-B06, 광전자용 코팅소재 개발)에 의하여 지원되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. S. P. Pappas, *UV Curing, Science and Technology*, Technology Marketing Corp., Norwalk, 1985.
2. R. Holman, *UV and EB Curing Formulation for Printing Inks, Coating and Paints*, SITA Technology, London, 1984.
3. S. B. Lin, S. Y. Tsay, T. A. Spechhard, K. K. S. Hwang, J. J. Jezerc, and S. L. Cooper, *Chem. Eng. Commun.*, **30**, 251 (1984).
4. T. A. Spechhard, 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).
5. M. A. Ali, M. A. Khan, and K. M. I. Ali, *J. Appl. Polym. Sci.*, **60**, 879 (1996).
6. J. W. Yoo and D. S. Kim, *Polymer(Korea)*, **23**, 376 (1999).
7. Y. Otsubo, T. Amari, and K. Watanabe, *J. Appl. Polym. Sci.*, **29**, 4071 (1984).
8. T. Matynia, R. Kutyla, K. Bukat, and B. Pienkowska, *J. Appl. Polym. Sci.*, **55**, 1583 (1995).
9. M. Bajpai, V. Schkla, and A. Kumar, *Prog. Org. Coat.*, **44**, 271 (2002).
10. W. Shi and B. Ranby, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 1129 (1994).
11. T. R. Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, **31**, 1293 (1986).
12. R. Bongiovanni, G. Malucelli, M. Sangermano, and A. Prioda, *Prog. Org. Coat.*, **36**, 70 (1999).
13. S. J. Kubisen and G. S. Peacock, *Polym. Paint Colour J.*, **176**, 619 (1986).
14. R. A. Etzell, B. J. Miller, and D. J. Dziekan, U.S. Patent 4,720,528 (1988).
15. W. Aldinger, H. Anzt, and G. Morlock, U.S. Patent 4,368,320 (1983).
16. S. Watanabe and K. Okitsu, U.S. Patent 4,916,254 (1990).
17. S. Nakano, *Prog. Org. Coat.*, **35**, 141 (1999).
18. Y. O. Bae, C. S. Ha, and W. J. Cho, *Eur. Polym. J.*, **27**, 2121 (1991).
19. F. Schofield, D. B. Judd, and R. S. Hunter, *ASTM Bull.*, 19 (1941).
20. R. S. Hunter, *J. Opt. Soc. Amer.*, **38**, 1094 (1948).
21. D. J. Park and W. J. Cho, *Polymer(Korea)*, **14**, 1 (1990).
22. J. F. Rabek, *Photostabilization of Polymers: Principles and Applications*, Elsevier, London, 1990.
23. K. D. Ahn, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **3**, 395 (1992).