

카복실에스터 아크릴레이트계 UV 경화형 수지의 합성과 이를 이용한 접합유리의 물성분석

오정선 · 신예린* · 전용만 · 백병교 · 안일환 · 김소연*[†]

(주)유비플러스, *충남대학교 사범대학 화학공학교육과

(2016년 8월 18일 접수, 2016년 9월 30일 수정, 2016년 11월 11일 채택)

Synthesis of UV-Curable Resin Containing Carboxylic Ester Acrylate and Their Properties for Laminated Glass Application

Jeong-Seon O, Yerin Shin*, Yong Man Jeon, Byung Kyo Baek, Il Hwan Ahn, and So Yeon Kim*[†]

UV Plus Co. Ltd., Daejeon 34026, Korea

*Department of Chemical Engineering Education, College of Education, Chungnam National University, Daejeon 34134, Korea

(Received August 18, 2016; Revised September 30, 2016; Accepted November 11, 2016)

초록: 광경화형 수지로 충전된 접합 유리의 개발을 위해 카복실기를 함유하여 유리와의 접착성을 높인 다양한 carboxylic ester acrylate를 무수물인 PA, SA와 하이드록시기를 포함하는 아크릴레이트인 HEA, HEMA를 반응시켜 합성하였다. 합성된 carboxylic ester acrylate와 배합된 UV 경화형 수지 조성물의 점도, 비중, 굴절률 및 T_g 등의 특성을 분석하였다. Carboxylic ester acrylate 광경화형 수지를 충전한 후 UV 조사를 통해 광경화시켜 제조된 접합유리는 acrylic acid와 2-ethylhexyl acrylate를 혼합하여 제조한 샘플에 비해 높은 접착력, 내광성, 내열성, 및 내충격성을 나타내었고 우수한 저장안정성을 보였다. 특히 합성된 carboxylic ester acrylate를 혼합하여 제조된 UV-MCEA 샘플이 높은 내구성을 나타냄을 확인하였다.

Abstract: In order to develop the durable laminated glass filled with UV-curing resin, the four types of carboxylic ester acrylate were synthesized by the reaction between anhydride (PA, SA) and acrylate containing hydroxyl group (HEA, HEMA). The specific gravity, refractive index, and T_g of synthesized carboxylic ester acrylates and UV-curing base resins were characterized. The laminated glass specimens filled with photocurable resin containing carboxylic ester acrylate showed higher adhesive strength, light resistance, thermal stability, impact resistance than those of specimen composed of acrylic acid and 2-ethylhexyl acrylate. Especially, the UV-MCEA specimen prepared with mixed carboxylic ester acrylates exhibited excellent adhesive strength and durability.

Keywords: UV-curable, carboxylic ester acrylate, resin, laminated glass.

서 론

접합 유리는 2장의 유리 사이에 접착력이 강한 필름 층을 삽입하여 유리의 쉽게 깨지기 쉬운 물성을 보완하기 위한 목적으로 만든 유리로서 충격흡수력이 매우 우수하여 쉽게 파손되지 않으며, 외부에서 가해지는 충격으로 인해 유리가 파손되더라도 필름이 유리 파편을 붙잡아 유리 파편이 비산되지 않도록 하여 추가적인 피해를 방지할 수 있는 특징을 가지고 있다.¹⁻³

접합 유리는 자동차의 전면 유리, 방범 성능을 요구하는 금융 시설, 유동 인구가 많으며 유리의 파손으로 피해를 줄이기 위해 고층 건물 외부 창유리, 발코니, 천창, 샤워 부스 등에 사용되고 있으며 유럽이나 미국, 호주, 중국 등의 나라에서 안전유리에 대한 사용 기준을 점차적으로 높여 접합 유리를 보다 많은 곳에 적용 확대하고 있다.^{4,5}

일반적으로 접합 유리의 제조는 유리 사이의 중간 막으로 PVB(polyvinyl butyral) 필름 혹은 EVA(ethylene vinyl acetate) 필름을 넣고 예열 후 롤 프레스(roll-press) 공정으로 필름과 유리를 밀착시킨 뒤 오토클레이브(autoclave)를 사용하여 장시간 동안 고온고압의 제조공정을 거친 후 공정에서 생기는 내부 기포를 제거하여 생산된다.^{3,5} 그러나 PVB 필름의 경우 건축용 접합 유리 소재의 대부분을 차지하지만 내수성이 떨어

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: kimsy@cnu.ac.kr

©2017 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

어지기 때문에 백화현상과 유리층과의 박리 현상이 일어날 수 있다는 단점을 가지고 있다. EVA 필름은 가격이 저렴하고 내수성이 우수하지만 강도와 내광성이 떨어지는 단점이 있다.^{4,6}

이를 개선하기 위해 유리 사이를 광경화형 수지로 충전하는 접합 유리가 개발되고 있으며 광경화 수지가 사용될 경우 최종 제품의 특성에 따라 접합 유리의 물성을 조절할 수 있으며 단시간 내 경화되는 특성으로 기존 필름접합공정 대비 제조시간을 단축할 수 있는 장점을 지니고 있다.

광경화형 소재는 일반적으로 UV, 가시광선 또는 전자빔(EB, electron beam) 조사에 의해 광개시제로부터 생성된 라디칼이나 양이온에 의한 개시반응으로 반응성 단량체와 올리고머가 연쇄반응을 통하여 분자간의 가교가 일어나고 이러한 가교반응에 의해 물성이 제어되는 소재를 의미한다. 광경화형 소재는 열경화 수지에 비해 경화 시간이 매우 빠르기 때문에 공정 시간을 단축시킬 수 있고 저온에서 빠르게 경화되어 경화 과정에 들어가는 에너지 소모가 적으며 또한 수지 자체에 용제를 포함하고 있지 않아 공정 과정에서 휘발성 유기 화합물(VOCs)을 배출하지 않는 장점을 가지고 있어 최근 많은 산업분야에서 관심을 받고 있다.⁷⁻¹³

특히 UV 경화형 접착제는 크게 세 가지 구성성분인 광개시제, 반응성 아크릴계 단량체 및 아크릴계 올리고머 등으로 구성되어 있는데 그 중에서 아크릴계 올리고머는 주요 수지 역할을 하며 UV 경화 시 물성을 결정하는데 가장 중요한 요소가 된다.¹¹⁻¹⁵

아크릴레이트계 수지의 구성 성분으로 카복실기를 가진 아크릴 산(acrylic acid)의 첨가로 수소 결합으로 인해 접착 강도가 증가된다는 연구가 있지만 아크릴 산이 첨가된 계의 경우 분자량이 낮고 분자 내 사슬의 길이가 짧을수록 광경화 시 수축률(%)이 크기 때문에 접합 유리 제조 공정 시 광경화 시 유리에 수축으로 인한 충격을 줄 수 있다.^{11-13,16}

따라서 본 연구에서는 아크릴 산을 대체하기 위하여 보다 분자량이 크고 분자 내 사슬 길이를 증가시켜 수축성을 개선하고 분자 내에 카복실기를 함유하여 유리와의 접착성을 부여하기 위해 무수물(anhydride)인 phthalic anhydride(PA), succinic anhydride(SA)와 하이드록시기를 포함하는 아크릴레이트인 2-hydroxyethyl acrylate(HEA), 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)를 반응시켜 카복실기 함유 아크릴레이트를 합성하였다.

합성한 아크릴레이트를 포함한 광경화형 수지를 접합 유리에 충전한 후 UV 조사를 통해 광경화시켜 접합 유리를 제조하고 수지의 저장안정성, 내광성, 내열성, 황변성, 내충격성 등 물성을 평가하였다.

실 험

시약 및 재료. Phthalic anhydride(PA), succinic anhydride

(SA) 및 methylhexahydrophthalic anhydride는 대정화금 제품을 사용하였고 무수물과 반응시킬 하이드록시기를 포함하는 아크릴레이트인 2-hydroxyethyl acrylate(HEA)와 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA)는 Nippon sokubai 제품을 사용하였다. 중합금지제로 사용된 hydroquinine monoethyl ether(MEHQ)는 Eastman의 제품을 사용하였다. 광경화 수지를 제조하기 위해 공단량체로 사용된 butyl acrylate(BA)는 대정화금 제품을 사용하였다. α -hydroxy ketone계 광개시제인 2-hydroxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone(Darocur 1173)은 Ciba 제품을 사용하였다. 접합 유리에 수지 투입 시 발생할 수 있는 기포를 최소화시킬 수 있도록 하는 탈포제(Airex 922)는 Tego 제품을 사용하였다. 사용된 모든 시약 및 재료는 정제 없이 사용하였다.

카복실기 함유 아크릴레이트의 합성. Figure 1에 나타난 바와 같이 reactive site인 하이드록시기를 가지고 있고 homopolymer의 T_g 가 각각 약 15와 55 °C인 HEA와 HEMA를 산 무수물과 반응시켜 카복실기를 가진 에스터 아크릴레이트를 합성하였다. 먼저, 교반기, 환류냉각기, 온도계 및 주입구가 장착된 4구 유리플라스크를 N_2 가스로 치환시킨다. 질소분위기 하에서 PA 또는 SA(0.135 mol)와 HEA 또는 HEMA(0.135 mol)를 용매 ethyl acetate(EA) 60 mL에 정량하여 넣는다. 촉매 benzyltriethylammonium chloride(BTEAC) 0.1 g, 중합금지제 MEHQ 0.05 g을 넣은 후 anhydride가 완전히 용해하도록 교반하고 반응온도를 90~100 °C로 유지시키면서 반응시킨다. 반응 후 감압 하에서 증발을 통해 사용한

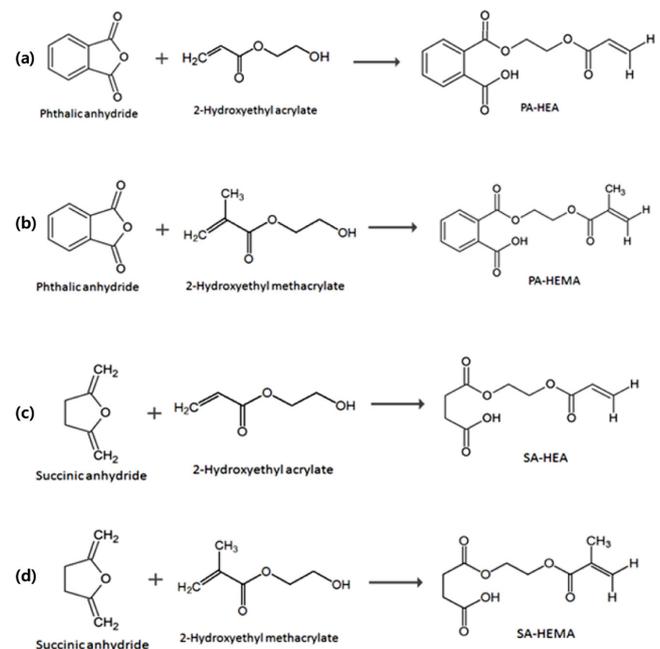


Figure 1. Synthesis of carboxylic ester acrylate: (a) PA-HEA; (b) PA-HEMA; (c) SA-HEA; (d) SA-HEMA.

용매 EA를 제거하였다. FTIR 분석을 통하여 산무수물의 피크가 없을 때 반응을 종결시켜 점도가 높은 투명한 액체형태의 carboxylic ester acrylate PA-HEA, PA-HEMA, SA-HEA 및 SA-HEMA를 합성하였다. Carboxylic ester acrylate 형성 반응 시 소멸되는 산 무수물의 피크를 확인하기 위하여 FT-IR(FTS-175C, Bio-Rad Laboratories, Inc., Cambridge, USA) 스펙트럼을 관찰하였다. 또한 합성을 확인하기 위한 ^1H NMR spectra는 DMSO- d_6 를 용매로 하여 Bruker사의 AVANCE III 600 MHz NMR을 사용하여 측정하였다.

광경화 반응. 합성된 carboxylic ester acrylate 39.5 wt%에 점도를 낮추고 부가적인 물성을 부여하기 위해 공단량체인 BA 59.5 wt%, 광개시제 Darocur 1173 0.5 wt%, 탈포제 Airex 922 0.5 wt%를 혼합하여 UV 경화형 base resin을 제조하였다. 또한 Table 1에 나타난 바와 같이 비교군으로써 일반적으로 사용하는 acrylate monomer(acrylic acid와 2-ethylhexyl acrylate)로 이루어진 샘플과 합성된 carboxylic ester acrylate 혼합물로 이루어진 MCEA(mixed carboxylic ester acrylate) 샘플을 동일한 방법으로 제조하였다. 두께 3 mm의 유리 양쪽 표면을 세척하여 건조한 후, 유리 2장을 두께 2.5 mm, 폭 10 mm의 투명 양면 테이프로 접합시킨다. 접합된 유리를 사선으로 세워 주사기를 사용하여 카복실기 함유 아크릴레이트가 각각 함유된 UV 경화형 base resin을 충전한다. 충전된 유리시편을 UV-A(320-400 nm) 파장 영역에서 에너지 조사량 13 mW/cm^2 으로 30분 동안 자외선 조사하여 수지의 경화 반응을 진행시켜 시편을 제작하였다. 감쇠 전반사 분광기(ATR, attenuated total reflectance spectroscopy)를 이용하여 조사시간에 따른 아크릴 이중결합의 특성피크를 분석한 예비실험을 통해 30분간의 조사시간을 설정하였다.

카복실기 함유 아크릴레이트 및 배합된 UV Base Resin의 특성분석. Carboxylic ester acrylate와 UV 경화형 수지 조성물의 굴절률은 광원은 8 V, 0.15 A, 589 nm 나트륨 램프를 사용하여 ASTM D542 방법에 따라 굴절계(NAR-1T, ATAGO)를 사용하여 측정하였다. 항온조에서 25 °C로 유지시킨 후 점도계(Brookfield viscometer RVT, 3 spindle, 60 rpm, Brookfield Engineering)를 사용하여 carboxylic ester acrylate와 UV 경화형 수지 조성물의 점도를 측정하였다. 또한 투명

한 1000 mL 매스실린더에 샘플을 채운 후 15~20 °C에서 표준비중계 200-DK(주대광계측)를 사용하여 시료의 비중 범위에 알맞은 비중계를 넣고 시료의 기포가 없는 상태에서 시료와 비중계의 온도가 일치되는 시점에 비중병의 눈금과 시료의 표면이 맞닿은 곳의 눈금을 읽어 비중을 측정하였다.

카복실기 함유 아크릴레이트의 열분석. 제조된 carboxylic ester acrylate 및 UV 경화된 샘플의 T_g 변화를 differential scanning calorimeter(DSC, Mettler-Toledo)를 사용하여 측정하였다. 측정방법은 20 °C/min의 승온 속도로 상온에서 100 °C까지 1차 가열한 후(1st run), 액체질소를 사용하여 -100 °C로 냉각시켰고, T_g 는 2차 가열 시(2nd run) 점선의 mid point로 조사하였다.

접착성능 평가. Carboxylic ester acrylate를 포함한 UV 경화형 수지의 접착성능을 측정하기 위해 PET 필름에 2 mm 두께로 double-sided adhesive tape를 사용하여 taping하고 배합된 수지 조성물을 주입한다. PET 필름으로 덮어 기포를 제거한 후에 경화반응을 진행시킨다. 박리강도는 2.5 cm 너비의 접착시편의 필름 한 끝을 떼어내어 시험기 지그에 붙이고, 다른 한 쪽의 지그에는 반대쪽 필름 한 끝을 잡게 하여 200 mm/min 속도로 180° 방향으로 인장 하중을 가하여 박리하여 박리강도 평균값을 구한다. 박리강도 측정을 위한 장비로 universal testing machine(Loyd, LR-5K)을 사용하였다.

내광성 테스트. 150 mm×150 mm의 크기로 제작된 유리 시편을 KS L 2004(접합 유리)와¹⁷ KS L 2007(자동차용 안전 유리)에서¹⁸ 규정하는 내광성 테스트에 따라 750±50 W의 석영유리 수은등을 가진 자외선 조사장치에 온도(45±5) °C, 상대습도(38±5)%로 유지된 장치 내에 광원에서 230 mm 거리에 공시체를 놓고 100시간 자외선 조사한 후 시료의 변화를 육안으로 관찰하고 시험 전후의 가시광선 투과율의 감소율(%)을 측정하였다. 내광성 테스트에 사용된 내광성시험기(SS-BIB3)는 세네스사의 제품을 사용하였고 가시광선 투과율의 감소율(%)의 측정에 사용된 UV-VIS-NIR 분광 광도계(UV-3101PC)는 Shimadzu사의 제품을 사용하였다.

내열성테스트. 150 mm×150 mm의 크기로 제작된 유리 시편을 KS L 2004(접합 유리)에서¹⁷ 규정하는 내열성 테스트의 방법에 따라 65 °C 따뜻한 물속에 수직으로 세워서 3분경과

Table 1. Glass Samples Containing UV-Cured Resin

Sample	Composition
UV-PA-HEA	PA-HEA, butyl acrylate, Darocur 1173, Airex 922
UV-PA-HEMA	PA-HEMA, butyl acrylate, Darocur 1173, Airex 922
UV-SA-HEA	SA-HEA, butyl acrylate, Darocur 1173, Airex 922
UV-SA-HEMA	SA-HEMA, butyl acrylate, Darocur 1173, Airex 922
UV-Monomer	Acrylic acid, 2-ethylhexyl acrylate, butyl acrylate, Darocur 1173, Airex 922
UV-MCEA	MCEA(mixed carboxylic ester acrylates), butyl acrylate, Darocur 1173, Airex 922

후, 재빨리 100 °C의 끓는 물 속에 2시간 담갔다 꺼내어 중간막과 유리 경계면의 상태를 확인하고 Yxy 색차값과 yellow index를 시험 전과 후에 측정하고 그 변화 값을 구하였다. Yxy 색차값과 yellow index를 구하는 데 사용된 분광측색계(CM-5)는 Konicaminolta사의 제품을 사용하였다.

저온고온 온도변화 사이클 테스트. 유리 시편을 냉각장치 내 -20 °C에서 1시간 방치한 다음, dry oven 내 80 °C에서 1시간 방치하는 과정을 20 사이클 반복하였다. 20 사이클 후에, Yxy 색차값과 yellow index를 시험 전과 후에 측정하고 그 변화 값을 구하였다.

낙구 충격 박리 테스트. 300 mm×300 mm의 크기로 제작된 접합 유리 시편을 KS L 2004(접합 유리)에서¹⁷ 규정하는 낙구 충격 박리 테스트에 따라 실내온도 23±2 °C에서 4시간 동안 유지시킨 뒤 KS B 2001(볼 베어링용 강구)에서¹⁹ 규정하는 3¼ 규격의 질량 2260 g 강구를 사용하여 190 cm 높이에서 낙하시켜 파괴 정도를 확인하였다. KS B 2001에서는 구성하는 유리판이 1장 이상 파괴되었을 때 파괴의 상태로 본다고 규정하고 있다.

수지의 저장안정성 테스트. Carboxylic ester acrylate를 포함한 배합이 완료된 UV 경화형 수지를 알루미늄 호일로 감싼 HDPE 250 mL 용기에 200 g씩 담아 저장성을 확인한다. ASTM D4144 테스트²⁰ 방법을 기초로 하여, carboxylic ester acrylate, butyl acrylate, 광개시제, 탈포제가 포함된 배합이 완료된 수지를 상온과 50 °C의 dry oven에 각각 32일 동안 보관하며 8일마다 육안으로 점도의 증가 및 젤화가 일어났는지 확인하고 사진을 촬영하였다.

결과 및 토론

Carboxylic Ester Acrylate의 합성 확인 및 UV 경화형 수지의 경화반응. 반응시간을 6시간 이하로 진행했을 경우 Figure 2(a)의 PA-HEA 및 PA-HEMA의 FTIR spectrum에 나타난 바와 같이 1775와 1851 cm⁻¹에서 산 무수물의 피크가 남아있는 것을 볼 수 있다.

따라서 반응시간을 10시간으로 진행하여 Figure 2(b)의 FTIR spectrum에 나타난 것과 같이 산 무수물의 피크가 나타나지 않음을 확인하였다. 이는 PA, SA 등의 산무수물이 HEA 또는 HEMA와 완전히 반응했음을 의미한다. 카복실기 그룹에서 기인하는 1690-1730 cm⁻¹ 부근에서 C=O 피크와 3300-3400 cm⁻¹ 부근에서 하이드록시기 피크를 확인할 수 있었다. 또한 에스테르 카보닐의 C=O와 함께 1636와 1618 cm⁻¹에서 아크릴레이트의 C=C, 980 cm⁻¹ 부근에서 =CH₂의 twisting vibration이 나타남을 확인하였다.

Figure 3에 나타난 바와 같이 ¹H NMR spectrum을 보면 말단에 존재하는 아크릴레이트 특성피크가 5.85, 6.11, 6.37 ppm 부근에서 나타남을 확인할 수 있었다. 또한 PA-HEA와 PA-

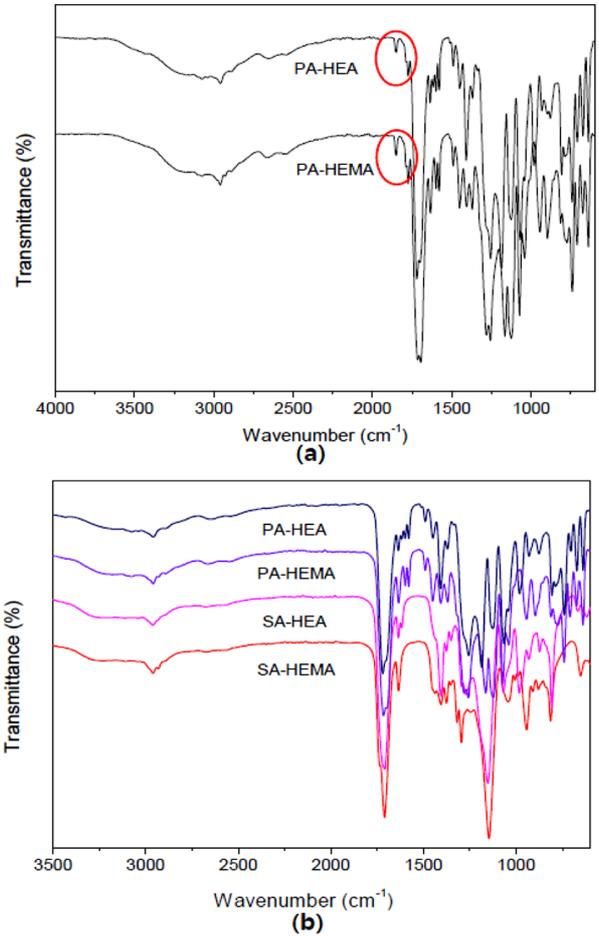


Figure 2. (a) FTIR spectrum of PA-HEA and PA-HEMA after 6 h reaction; (b) FTIR spectrum of PA-HEA, PA-HEMA, SA-HEA, and SA-HEMA after 10 h reaction.

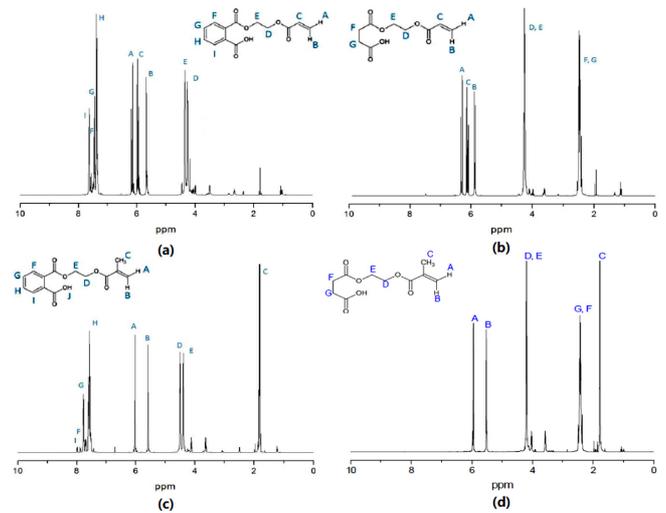


Figure 3. ¹H NMR spectrum of (a) PA-HEA; (b) PA-HEMA; (c) SA-HEA; (d) SA-HEMA.

HEMA의 ¹H NMR spectrum에서는 7.50-7.72 ppm에 걸쳐 phthalic anhydride의 aromatic 부분의 특성피크를 나타내었다 (Figure 3(a), (c)). Figure 3에 자세히 나타낸 바와 같이 각각의 PA-HEA, PA-HEMA, SA-HEA, 및 SA-HEMA의 ¹H NMR spectrum을 통한 화학구조 분석으로 carboxylic ester acrylate의 합성을 확인할 수 있었다.

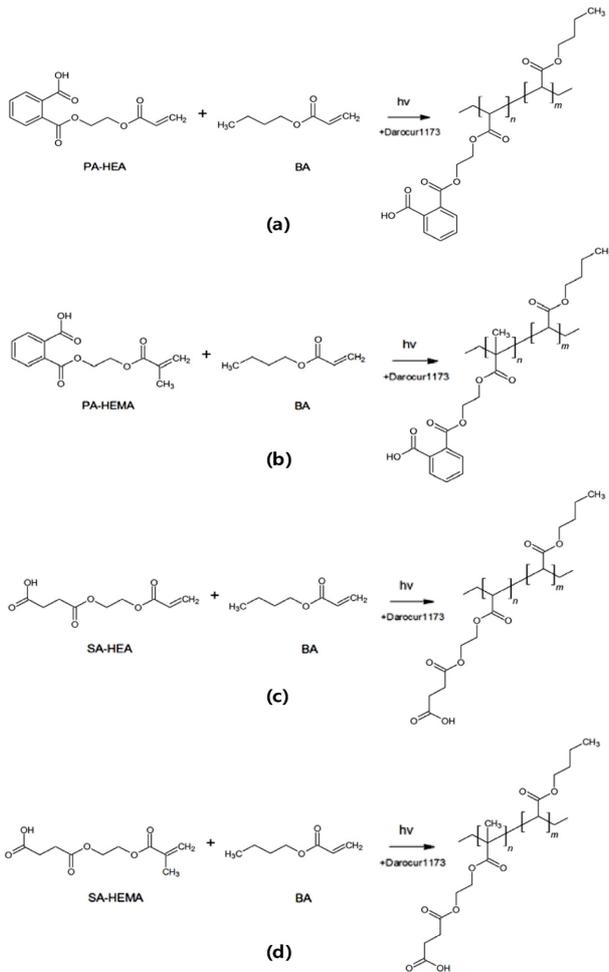


Figure 4. Photocuring reaction of photocurable resins containing (a) PA-HEA; (b) PA-HEMA; (c) SA-HEA; (d) SA-HEMA.

Figure 4에는 PA-HEA, PA-HEMA, SA-HEA 및 SA-HEMA가 포함된 광경화수지의 광경화 반응을 각각 나타내었다.

Carboxylic Ester Acrylate의 점도, 비중 및 굴절률. 합성된 4가지 종류의 carboxylic ester acrylate 차이에 따른 점도 거동을 관찰하였다. Table 2에서 볼 수 있듯이 PA-HEA나 PA-HEMA의 경우 PA에 포함되어 있는 benzene group으로 인한 입체 장애의 결과로 SA-HEA, SA-HEMA보다 비교적 높은 점도를 나타내었다. 또한 동일한 무수물에서 비교하였을 때 HEMA를 사용해 합성한 carboxylic ester acrylate가 HEA를 사용해 합성한 carboxylic ester acrylate보다 점도가 좀 더 높은 것으로 나타났다. 이러한 결과는 HEMA에 존재하는 메틸기가 입체 장애를 형성하여 점도가 상승한 것으로 보여진다. 그러나 UV 경화형 수지 조성물의 점도는 공단량체 BA 및 첨가제 등이 가해진 영향으로 3-5 cps 정도로 접합 유리 사이에 충전하는데 적절한 점도를 나타내었다.

또한 배합된 UV 경화형 수지조성물의 비중 측정 결과를 Table 2에 나타내었다. SA(Mw 100.07)와 PA(Mw 148.1)로 제조된 carboxylic ester acrylate의 순으로 사용된 산 무수물의 분자량이 증가함에 따라 비중이 점차 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 분자량이 좀 더 큰 HEMA를 사용하여 제조된 carboxylic ester acrylate가 HEA를 사용하여 제조된 carboxylic ester acrylate 보다 좀 더 높은 비중을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

Table 2에 나타낸 바와 같이 굴절률 측정결과, carboxylic ester acrylate의 경우 PA-HEA > PA-HEMA > SA-HEA > SA-HEMA 순으로 굴절률이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 특히 benzene group의 영향으로 PA-HEA와 PA-HEMA가 각각 1.5296, 1.5214로 비교적 높은 굴절률을 나타내었다. UV 경화형 수지의 경우도 동일한 굴절률 경향성을 나타내었으나 단량체 및 첨가제와 혼합됨으로써 굴절률은 조금씩 낮아지는 경향성을 보였다. 이는 기존의 단량체로 이루어진 수지와 비교하였을 때 큰 차이를 나타내지 않음을 알 수 있었다.

Carboxylic Ester Acrylate의 열분석. Carboxylic ester acrylate의 DSC 결과로부터 측정된 T_g 분석 결과를 Table 3에 나타내었다. 분자량이 가장 작은 산무수물인 SA(Mw

Table 2. Characterization of Carboxylic Ester Acrylate and UV-Curing Base Resin

No.	Sample	Viscosity (cps)		Specific gravity of resin	Refractive index	
		Carboxylic ester acrylate	Base resin		Carboxylic ester acrylate	Base resin
1	PA-HEA	2200	4	1.030	1.5296	1.4615
2	PA-HEMA	3200	5	1.035	1.5214	1.4597
3	SA-HEA	150	3	1.021	1.4635	1.4402
4	SA-HEMA	200	3	1.023	1.4628	1.4399
5	Monomer	-	3	0.915	-	1.4345
6	MCEA	-	5	1.004	-	1.4467

Table 3. Glass Transition Temperature of Carboxylic Ester Acrylate and UV-Cured Resin

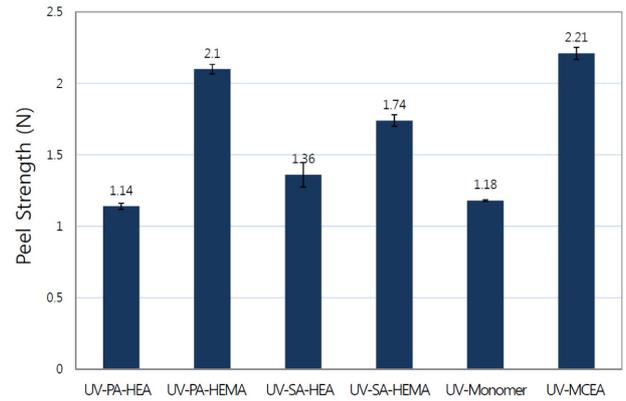
Sample	T_g (°C)	
	Onset	Midpoint
PA-HEA	-42.76	-39.84
PA-HEMA	-43.75	-40.73
SA-HEA	-64.40	-61.30
SA-HEMA	-64.10	-61.10
UV-PA-HEA	-17.09	-8.69
UV-PA-HEMA	-15.73	8.37
UV-SA-HEA	-39.56	-12.97
UV-SA-HEMA	-46.67	-27.88
UV-MCEA	-19.51	-9.32

100.07)를 사용하여 제조된 SA-HEA와 SA-HEMA가 비교적 낮은 T_g 를 나타내었다(SA-HEA: T_g onset -64.40 °C, midpoint -61.30 °C; SA-HEMA: T_g onset -64.10 °C, midpoint -61.10 °C). 반면에, PA-HEA와 PA-HEMA의 경우 포함하고 있는 benzene group의 영향으로 보다 높은 T_g 를 가짐을 확인할 수 있었다(PA-HEA: T_g onset -42.76 °C, midpoint -39.84 °C; PA-HEMA: T_g onset -43.75 °C, midpoint -40.73 °C). 또한 UV 경화반응 후 carboxylic ester acrylate 포함한 경화수지의 T_g 가 상당히 증가하는 경향성을 나타내었다.

접착성능 평가. Figure 5에 나타낸 바와 같이 carboxylic ester acrylate가 포함된 샘플을 비교하면 methyl group을 갖고 있는 HEMA를 포함한 샘플(UV-PA-HEMA, UV-SA-HEMA)이 각각의 HEA를 포함한 샘플(UV-PA-HEA, UV-SA-HEA)보다 더 높은 peel strength를 나타내었다. Acrylic acid와 2-ethylhexyl acrylate를 혼합하여 제조한 UV-단량체 샘플은 1.18 ± 0.005 N으로 carboxylic ester acrylate가 포함된 샘플보다 낮은 peel strength를 나타내었다. 테스트를 시행한 샘플 중에서는 혼합된 carboxylic ester acrylate로 제조된 UV-MCEA 샘플이 가장 높은 접착력을 나타냄을 확인할 수 있었다.

내광성 테스트. 100 시간 자외선 조사한 후 시료의 변화를 육안으로 관찰하고 시험 전후의 가시광선 투과율의 감소율(%)을 측정된 결과를 Table 4에 나타내었다.

제작된 유리 시편을 온도(45 ± 5) °C, 상대습도(38 ± 5)%로 유지된 장치 내에서 100시간 자외선 조사한 후 시료의 변화를 육안으로 관찰하고 시험 전후의 가시광선 투과율의 감소율(%)을 측정하였다. UV 경화 시에 참여하는 아크릴레이트 그룹이 경화 후에 열과 자외선 에너지를 받음으로써 수지의 광산화 반응이나 광분해반응이 더 촉진될 수 있다. 본 실험에서는 가시광선 투과율의 감소율은 UV-SA-HEMA 샘플이 $0.233 \pm 0.23\%$ 로 가시광선 투과율의 감소율이 가장 낮게 나타났다.

**Figure 5.** Peel strength of UV-cured resin (n=5).**Table 4. Light Resistance Test of Laminated Glass Sample Containing Carboxylic Ester Acrylate, and Mixed Carboxylic Ester Acrylates**

	Reduction rate (%) in visible transmittance	Appearance
UV-PA-HEA	0.466±0.15	No discoloration, bubble and blur
UV-PA-HEMA	0.666±0.15	No discoloration, bubble and blur
UV-SA-HEA	0.633±0.05	No discoloration, bubble and blur
UV-SA-HEMA	0.233±0.23	No discoloration, bubble and blur
UV-Monomer	0.500±0.10	No discoloration, bubble and blur
UV-MCEA	0.666±0.11	No discoloration, bubble and blur

그러나 KS L 2004(접합유리)에 명시된 가시광선 투과율의 감소율이 10% 이하인 기준보다 훨씬 낮은 감소율인 0.7% 이하인 값으로 테스트한 샘플이 모두 KS 합격 기준을 충족하였다. 또한 테스트 전후 육안 확인 결과 테스트한 모든 샘플에서 변색, 기포, 흐림이 발생하지 않음을 확인하였다.

내열성 테스트. Table 5에 나타낸 바와 같이 PA-HEA와 PA-HEMA를 포함하는 UV 경화형 수지가 충전된 샘플의 경우 내열성 테스트 전 yellow index(YI) 값이 각각 2.00과 2.10으로 다른 UV 경화형 수지가 충전된 샘플이 대부분 0.70 이하의 YI를 나타내는 것에 비해 상당히 높은 YI 값을 나타내었고 육안으로도 열은 황색을 띠는 것으로도 관찰할 수 있었다. 이는 PA-HEA와 PA-HEMA의 화학구조 내의 benzene group의 영향으로 인한 것으로 생각된다.

내열성 테스트 전후의 Y_{xy} 와 YI의 변화값(Δ)은 접합 유리용 광경화 수지에 포함된 carboxylic ester acrylate 종류 별로 그 크기를 비교해보면 ΔY 의 경우 UV-MCEA (0.01), UV-

SA-HEA (0.01) < UV-SA-HEMA (0.02) < UV-PA-HEMA (0.06) < UV-PA-HEA (0.10) < UV-monomer (0.16)의 순서로 나타났다. 즉, 혼합된 carboxylic ester acrylate를 포함한

Table 5. Heat Resistance Test of Laminated Glass Sample Containing Carboxylic Ester Acrylate, Monomer, and Mixed Carboxylic Ester Acrylates

	Color difference and yellow index	Before	After	Change value (Δ)
UV-PA-HEA	Y	89.04	89.14	0.10
	x	0.3107	0.3112	0.0005
	y	0.3208	0.3215	0.0007
	Yellow index	2.00	2.57	0.57
UV-PA-HEMA	Y	88.99	89.05	0.06
	x	0.3108	0.3109	0.0001
	y	0.3208	0.3208	0.0000
	Yellow index	2.10	2.12	0.02
UV-SA-HEA	Y	88.96	88.97	0.01
	x	0.3098	0.3099	0.0001
	y	0.3188	0.3189	0.0001
	Yellow index	0.68	0.78	0.10
UV-SA-HEMA	Y	88.53	88.55	0.02
	x	0.3095	0.3099	0.0004
	y	0.3190	0.3196	0.0006
	Yellow index	0.53	1.00	0.47
UV-Monomer	Y	89.00	89.16	0.16
	x	0.3095	0.3102	0.0007
	y	0.3185	0.3197	0.0012
	Yellow index	0.33	1.30	0.97
UV-MCEA	Y	89.09	89.10	0.01
	x	0.3095	0.3098	0.0003
	y	0.3184	0.3188	0.0004
	Yellow index	0.32	0.70	0.38

UV-MCEA 샘플과 UV-SA-HEMA가 0.01로 가장 작은 ΔY 을 나타내었고 acrylic acid와 ethylhexyl acrylate를 사용하여 제조한 UV-단량체 샘플이 가장 큰 ΔY 을 나타내었다. 내열성 테스트 전후의 YI 변화값의 경우, UV-단량체 샘플이 가장 큰 0.97을 나타내어 내열성 테스트 후 가장 많이 황변이 진행됨을 확인하였다. 다른 carboxylic ester acrylate 샘플들은 0.02-0.57 범위의 YI 값의 변화를 보였다.

KS L 2004(접합유리)의 내열성 테스트에서 시험 후 13 mm를 시료의 가장자리 또는 균열된 곳으로부터 13 mm를 초과하는 곳의 사용상 지장이 있는 기포 또는 그 밖의 결점이 없어야 한다는 합격 기준을 명시하고 있는데, Figure 6에 나타난 바와 같이 테스트 전후에 유안으로 변화를 확인하였을 때 테스트를 한 샘플 모두에서 띠는 변색이나 기포나 흐림은 발생하지 않아 합격 기준에 충족하였다.

저온고온 온도변화 테스트. Figure 7(a) 나타낸 바와 같이 UV 경화형 수지가 충전된 유리샘플의 저온고온 온도변화 사이클에 따른 transmittance(%)의 큰 변화는 나타나지 않았다. 20 cycle 후에도 거의 일정한 수준의 투과율을 확인할 수 있었다.

Yellow index의 경우 benzene group를 포함하고 있는 UV-PA-HEA와 UV-PA-HEMA의 경우 비교적 높은 yellow index 값을 나타내었고, 저온고온 온도변화 사이클 전과 후에 각각 0.30와 0.49의 비교적 큰 변화 값을 나타내었다. 반면에, 그 이외의 UV-SA-HEA, UV-SA-HEMA, UV-monomer, 및 UV-MCEA 샘플의 경우 큰 변화는 나타나지 않았다(Figure 7(b)).

낙구 충격 박리 테스트. Table 6에 나타낸 바와 같이 2260 g의 강구를 190 cm 높이에서 낙하했을 때 UV-PA-HEA, UV-SA-HEA, UV-SA-HEMA, UV-MCEA 유리샘플은 강구에 의해 유리의 균열은 발생하였으나 시편을 통과하지 않았고 유리 사이에 존재하는 수지층과 유리간의 박리가 일어나지 않았다. 반면에 UV-PA-HEMA 및 UV-Monomer 유리샘플은 강구가 유리에 파손을 일으키며 샘플을 그대로 통과하였다. 이 중 UV-PA-HEMA 샘플의 경우 강구가 유리샘플을 통과하기

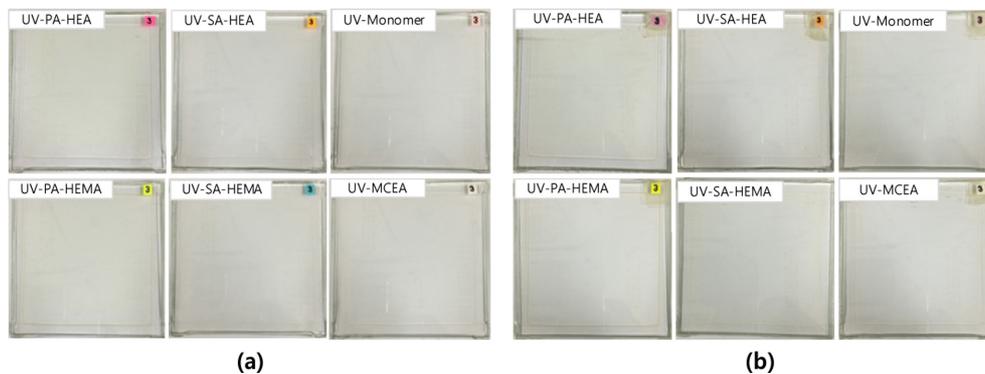


Figure 6. Heat resistance test of laminated glass sample containing carboxylic ester acrylate, monomer, and mixed carboxylic ester acrylates: (a) before heat resistance test; (b) after heat resistance test.

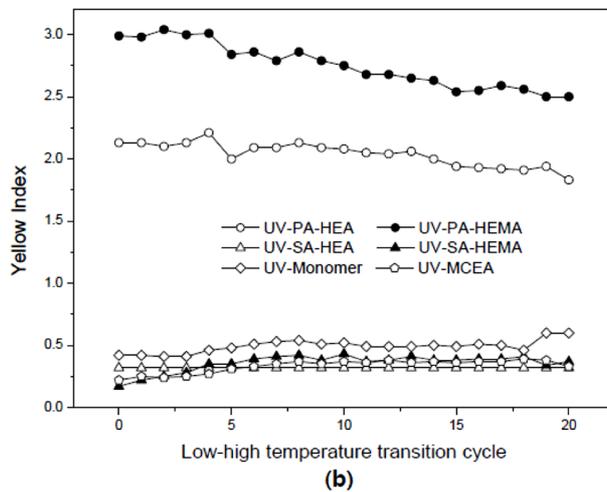
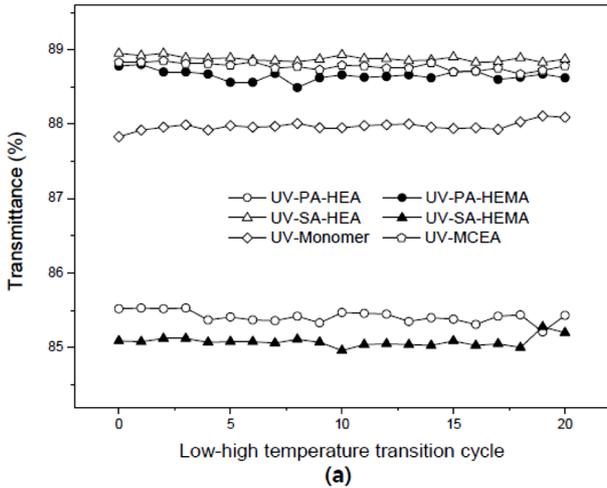


Figure 7. Low-high temperature transition cycle test of laminated glass sample.

Table 6. Falling Ball Impact Test of Laminated Glass Sample

Sample (n=3)	Pass: ○ / Not pass: ×		
	1	2	3
UV-PA-HEA	×	×	×
UV-PA-HEMA	○	○	○
UV-SA-HEA	×	×	×
UV-SA-HEMA	×	×	×
UV-Monomer	○	○	×
UV-MCEA	×	×	×

는 했으나 유리 사이에 존재하는 수지층과 유리간의 박리는 일어나지 않았다(Figure 8).

이는 앞서 언급한 접착력 테스트 결과(Figure 5)를 비교하였을 때 carboxylic ester acrylate가 포함된 샘플을 비교하면 HEMA를 포함한 샘플(UV-PA-HEMA, UV-SA-HEMA)이 각

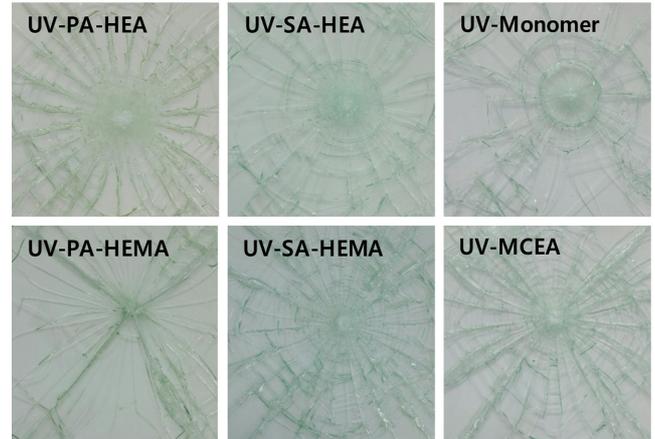


Figure 8. Laminated glass samples after falling ball impact test.

각의 HEA를 포함한 샘플(UV-PA-HEA, UV-SA-HEA)보다 좀 더 큰 접착력을 나타내었다. 따라서 강구가 통과한 UV-PA-HEMA 샘플은 상당히 높은 접착력을 보였으나 rigid하고 높은 결정성 특성을 나타내는 benzene group을 포함하고 있어 낙구 충격에 파괴가 일어났을 것으로 생각된다. 반면에, 상당히 낮은 T_g 를 나타낸 UV-SA-HEA 및 UV-SA-HEMA 유리샘플은 모두 낙구 충격에도 우수한 내충격성을 나타내었다.

낙구 충격 박리 테스트의 결과로 볼 때 UV-PA-HEA, UV-SA-HEA, UV-SA-HEMA, UV-MCEA 샘플은 KS의 합격 기준에 부합하였으나 UV-PA-HEMA 및 UV-Monomer 샘플은 KS의 합격 기준에 미달하는 것으로 판단된다. 따라서 carboxylic ester acrylate의 특성에 따라 조성을 조절하여 우수한 접착성 및 내충격성을 갖는 UV 경화형 수지를 제조할 수 있을 것으로 생각된다.

수지의 저장안정성 테스트. ASTM D4144를 기초로 하여 제조된 carboxylic ester acrylate를 포함한 배합이 완료된 UV 경화형 수지의 저장안정성을 테스트하였다. 8일 마다 촬영한 사진을 Figure 9에 나타내었다.

UV 경화형 수지를 알루미늄 호일로 감싼 HDPE 용기에 담아 저장안정성을 테스트한 결과 빛을 차단한 조건에서는 반응성 acryl group를 가지고 있지만 젤화가 일어난 샘플은 관찰되지 않았다. 특히, Figure 9에 나타난 바와 같이 상온보다 가혹한 조건인 50 °C에서 저장안정성을 테스트한 결과 중합 금지제 등을 첨가하지 않았음에도 carboxylic ester acrylate 올리고머를 포함한 UV 경화형 수지샘플 모두에서 32일 동안 점도의 증가나 젤화가 일어난 샘플은 관찰되지 않았다. 또한 상온에 보관한 carboxylic ester acrylate를 포함한 UV 경화형 수지샘플도 마찬가지로 32일 동안 젤화가 일어난 샘플은 관찰되지 않았다. 따라서 제조된 4가지 종류의 carboxylic ester acrylate 모두 우수한 저장안정성을 가짐을 확인할 수 있었다.

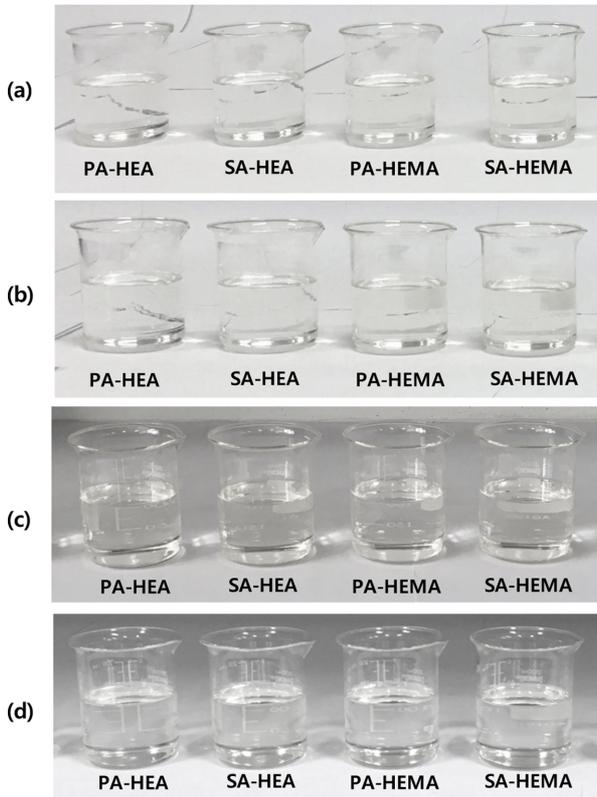


Figure 9. Storage stability test of UV curing base resin containing carboxylic ester acrylate at 50 °C: (a) 8 days; (b) 16 days; (c) 24 days; (d) 32 days.

결 론

본 연구에서는 아크릴 산을 대체하기 위하여 보다 분자량이 크고 분자 내 사슬 길이를 증가시켜 수축성을 개선하고 분자 내에 카복실기를 함유하여 유리와의 접착성을 부여하기 위해 무수물인 PA, SA와 하이드록시기를 포함하는 아크릴레이트인 HEA, HEMA를 반응시켜 카복실기 함유 아크릴레이트를 합성하였다. 합성된 carboxylic ester acrylate를 포함한 광경화형 수지를 접합 유리에 충전한 후 UV 조사를 통해 광경화시켜 접합 유리를 제조하였다. 접착력 테스트 결과, carboxylic ester acrylate가 포함된 샘플이 일반적으로 사용하는 acrylate 단량체인 acrylic acid와 2-ethylhexyl acrylate를 혼합하여 제조한 샘플보다 높은 접착력을 나타내었다. 특히, 혼합된 carboxylic ester acrylate로 제조된 UV-MCEA 샘플이 가장 높은 접착력을 나타내었다. Carboxylic ester acrylate가 포함된 UV 경화형 수지가 충전된 유리샘플의 내광성, 내열성, 황변성 및 저장안정성의 물성평가 결과 KS의 합격 기준

에 부합함을 확인할 수 있었다. 또한 carboxylic ester acrylate의 T_g 및 화학구조 내 메틸기, benzene group 등의 side group이 접합유리 샘플의 접착력 및 내충격성에 영향을 나타내었다. 따라서 분자 내에 카복실기를 함유함으로써 유리와의 접착성을 높인 carboxylic ester acrylate를 사용하여 기존의 아크릴산 단량체로 구성된 수지의 단점을 보완하고 우수한 접착성 및 내충격성을 갖는 접합유리용 UV 경화수지로 적용할 수 있을 것으로 생각된다.

감사의 글: 이 연구는 충남대학교 학술연구비에 의해 지원되었습니다.

참 고 문 헌

1. S. Chen, M. Zang, D. Wang, Z. Zheng, and C. Zhao, *Compos. Struct.*, **138**, 1 (2016).
2. L. Andreozzi, S. B. Bati, M. Fagone, G. Ranocchiai, and F. Zulli, *Constr. Build. Mater.*, **98**, 757 (2015).
3. J. Chen, J. Xu, X. Yao, B. Liu, X. Xu, Y. Zhang, and Y. Li, *Eng. Fract. Mech.*, **112-113**, 26 (2013).
4. J. Xu, Y. Li, B. Liu, M. Zhu, and D. Ge, *Composites: Part B*, **42**, 302 (2011).
5. C. Bedon, J. Belis, and A. Luible, *Eng. Struct.*, **60**, 52 (2014).
6. G. Svineau and F. Serruys, in *Glass Processing Days 2001 Conference Proceedings Book*, p 328 (2001).
7. Z. Czech and M. Wesolowska, *Eur. Polym. J.*, **43**, 3604 (2007).
8. S. Lee, J. Park, Y. Kwon, S. Kim, H. Kim, E. Kim, H. Woo, and J. Swiderska, *Inter. J. Adhes. Adhes.*, **38**, 5 (2012).
9. J. Kajtna and M. Krajnc, *Inter. J. Adhes. Adhes.*, **31**, 822 (2011).
10. H. Son, H. Kim, D. Lee, and K. Min, *Polym. Korea*, **32**, 313 (2008).
11. H. Joo, H. Do, Y. Park, and H. Kim, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **20**, 1573 (2006).
12. T. H. Chiang and T. E. Hsieh, *Inter. J. Adhes. Adhes.*, **26**, 520 (2006).
13. Y. Jian, Y. He, T. Jiang, C. Li, W. Yang, and J. Nie, *J. Coat. Technol. Res.*, **10**, 231 (2013).
14. J. K. Lim, D. K. Kim, and W. G. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **15**, 225 (2004).
15. Y. C. Kim and B. Lee, *Journal of Adhesion and Interface*, **10**, 191 (2009).
16. P. S. Kim and W. Lee, *Journal of Adhesion and Interface*, **17**, 56 (2016).
17. KS L 2004 - Laminated glass. Korea Standard Association, 2014.
18. KS L 2007 - Safety glasses for road vehicles. Korea Standard Association, 2014.
19. KS B 2001 - Steel balls for ball gearings. Korea Standard Association, 2001.
20. ASTM D4144 - 94(2014), Standard Test Method for Estimating Package Stability of Coatings for Ultraviolet Curing.