

광경화 아크릴레이트 단량체의 복합경화 특성

배진우 · 정재현 · 왕혁식 · 김석현 · 김일중 · 김익재 · 송기국[†]

경희대학교 정보전자신소재공학과 영상정보소재기술연구센터

(2017년 1월 12일 접수, 2017년 2월 1일 수정, 2017년 2월 6일 채택)

Dual Curing Characteristics of Photo-curable Acrylate Monomers

Jin Woo Bae, Jae Hyun Jung, Hyuck Sik Wang, Seok Hyeon Kim, Il Joong Kim,
Ik Jyae Kim, and Kigook Song[†]

Department of Advanced Materials Engineering for Information and Electronics,
Materials Research Center for Information Display, Kyung Hee University, Yongin, Gyeonggi-do 17104, Korea

(Received January 12, 2017; Revised February 1, 2017; Accepted February 6, 2017)

초록: 광경화와 열경화능을 가진 아크릴레이트 단량체를 사용하여 광경화-열경화 또는 열경화-광경화의 순서에 따른 경화속도 변화를 고찰하였다. Isocyanatoethyl acrylate(ICEA)와 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA) 처럼 광경화와 열경화 메커니즘이 다른 단량체 혼합물에 먼저 UV에 의한 광반응을 진행한 후, 2차로 열경화를 하는 복합경화 시스템을 조사하였다. 이 경우 1차 광경화에 의해 고분자 사슬이 형성되면, 2차로 열경화에 의해 우레탄 반응에 참여하는 관능기들이 고분자 사슬에 묶이게 되어 열경화에 의한 우레탄 반응을 더 높은 온도에서 진행하여야 하며, 전환율도 낮아지는 것을 확인하였다. 반면에, 같은 조성의 혼합물에 열경화를 먼저 진행하고 광경화를 하는 복합경화의 경우에는 열경화에 의해 우레탄 아크릴레이트 단량체가 먼저 생성된 후, 단량체 양 말단에서 반응이 진행되어 빠르게 광경화 반응이 진행되었다.

Abstract: Dual curing systems of acrylates with thermo- and photo-reactions were studied to understand the effect of curing sequence on the curing reaction kinetics. A combined curing system that photochemical reaction with UV light followed by thermal cure was applied to acrylate monomer mixtures such as isocyanatoethyl acrylate (ICEA) and 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA). In such case, the polymer chain was formed by the first photo-curing and, then the functional groups participating in the urethane reaction were bound to the polymer chain, so that the urethane reaction by the thermal curing should be carried out at a higher temperature and the conversion rate was low. On the other hand, in the case of a dual curing process in which the photo-curing proceeded after the thermal curing, the urethane acrylate monomer was first formed by the thermal reaction, and then the faster photo-reaction proceeded at both ends of the monomer.

Keywords: acrylate, photo-curing, thermal curing, curing sequence, curing kinetics.

서 론

광경화는 일반적으로 UV를 이용하여 광 개시제로부터 자유 라디칼(free radical)을 형성하고, 라디칼 반응이 가능한 단량체(monomer)나 올리고머(oligomer)가 연속 반응을 통해 경화되는 과정이다.^{1,2} 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 산업

에서 광범위하게 응용되고 있다.³⁻⁵ 광경화에 열경화공정을 차례대로 추가하여 수행하는 복합경화 시스템(dual curing system)은,^{6,7} 대표적으로 에폭시(epoxy)와 아크릴레이트를 활용하는 에폭시 아크릴레이트, 그리고 우레탄(urethane)과 아크릴레이트를 이용하는 우레탄 아크릴레이트가 있다. 에폭시 아크릴레이트는 훌륭한 접착력과 화학적으로 안정하지만, 에폭시 구조로 인하여 경화 필름의 유연성이 떨어지는 반면, 우레탄 아크릴레이트는 높은 탄성, 내마모성, 강인성, 화학 안정성과 필름의 유연성을 지니고 있어 접착제로 많이 사용되고 있다.⁶⁻⁸ 알콜(alcohol)과 이소시아네이트의 반응으로 쉽게 형성되는 우레탄은 화합물의 종류와 배합비의 변경으로 전체의 물성을 조절할 수 있고, 저온에서도 반응이 잘 일어나는 우수한 반응성으로 인하여 여러 분야에 널리 응용되고 있다.⁹⁻¹¹

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: ksong@knu.ac.kr

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

본 연구에서는 아크릴레이트 그룹을 포함하지만 분자구조가 다른 단량체들의 광반응 속도에 대한 영향을 광 DSC와¹²⁻¹⁴ 시분해 FTIR 분광법을^{15,16} 이용하여 조사하였다. 광 DSC 실험에서는 경화 반응 중에 발생하는 발열량을 광세기에 따라 시간 단위로 측정하였고, 시분해 FTIR 분광법으로 시간 단위당 아크릴레이트 그룹의 특성 밴드의 세기 변화를 관찰하였다.¹⁷ 아크릴레이트 단량체들의 혼합물에서 각 조성물의 반응 속도를 조사하고, 이 결과를 이용하여 시료 전체의 광경화 속도를 조절하는데 응용하였다. 그리고 시료에 먼저 UV를 조사하여 광반응을 수행한 후 열을 이용하여 한번 더 경화하는 복합경화 시스템에 우레탄 반응이 가능한 아크릴레이트 단량체를 사용하여 조사하였다. 아크릴레이트 광경화와 우레탄 열경화를 진행한 복합경화 시스템에서의 각 광반응과 열반응 속도를 시료에 광경화만, 또는 열경화만 수행한 경우와 비교하여 조사하였다. 또 광경화, 열경화 순서의 일반적인 복합경화 시스템과 비교하여 경화 순서를 바꾸어 열경화를 먼저 하고 광경화를 2차로 진행하였을 때 나타나는 변화를 연구하였다.

실 험

실험에서 사용한 단량체 butyl acrylate(BA), 2-hydroxyethyl methacrylate(HEMA), 2-hydroxypropyl acrylate(HPA)는 Sigma Aldrich에서 구입하였고, isocyanatoethyl acrylate(ICEA)는 Tokyo Chemical에서 구입하여 그대로 사용하였다(Figure 1). BA:ICEA:HEMA 단량체를 90:5:5의 비율로 혼합하여 복합경화 실험을 위한 시료를 제작하였고, 경화를 위한 개시제는 IG500, 촉매는 dibutyltin dilaurate(DBTDL)를 사용하였다. UV 경화는 초고압 수은등에 365 nm 파장 필터를 이용하여 단파장으로 시료에 100 mW/cm²를 노광하여 수행하였고, 열경화는 80 °C에서 30분간 교반하며 실험을 진행하였다. FTIR 분광실험은 JASCO사 FTIR-6000 분광기에 감쇠전반사(attenuated total reflectance, ATR) 장치를 사용하여 4000~400 cm⁻¹ 범위를 측정하였다. 스펙트럼의 잡음을 최대한 줄이면서 정확도를 높이고자 500번 스캔한 뒤, 이를 평균하여 표시하였다. DSC(differential scanning calorimeter) 실험은 TA Instruments사 Q-100 DSC를 이용하여 실험하였는데, 측정 구간 25~200 °C에서 5 °C/min 속도로 측정하였다. 광 DSC 실험은 TA Instruments사 Q-100 DSC와 Novacure 2100 UV source를 이용하였다. 광 DSC UV 광원의 세기는 100 mW/cm²로 하였고 파장은 365 nm 필터를 이용하여 단파장을 사용하였으며, 시료는 약 7 mg 정도를 DSC 시료팬에 넣은 후 상온에서 실험하였다.

결과 및 토론

본 연구에서는 UV로 아크릴레이트 단량체의 광경화를 1

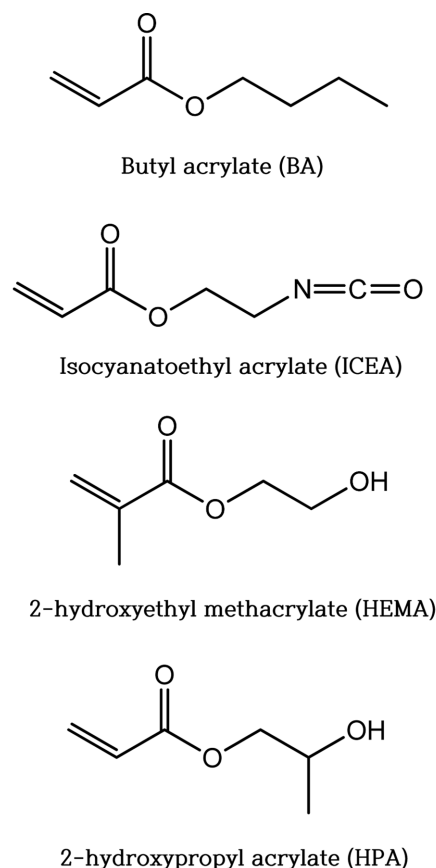


Figure 1. Chemical structure of acrylate monomers.

차 유도하고, 2차로 열경화 반응을 유도하는 복합경화 시스템을 조사하였는데, 우선 복합경화 실험에 사용된 각 단량체, 즉 광반응만 진행되는 BA 단량체와 광반응과 열반응이 같이 진행되는 HEMA, HPA, ICEA 단량체들의 광반응속도를 조사하였다. Figure 2의 광 DSC 실험에서는 시료에 UV를 조사하여 단량체 내 아크릴레이트 기들이 광반응하며 나오는 열을 UV 조사 시간에 따라 측정하였다. 아크릴레이트 그룹만 있어 광반응만 진행되는 BA는 HEMA 아크릴레이트에 비하여 매우 빠르게 반응이 진행되었다. 아크릴레이트 광반응은 라디칼이 아크릴레이트 C=C 결합을 공격하여 이중결합이 끊어지며 다른 단량체의 C=C 결합과 연결되면서 경화가 진행되는데, 이러한 광반응이 HEMA는 BA에 비하여 매우 느리게 진행된다. 그 이유는 HEMA 아크릴레이트의 이중결합에 있는 -CH₃ 그룹의 영향 때문으로, C=C 이중결합에 라디칼이 형성되었을 때 이중결합 탄소에 -CH₃가 붙어 있으면 라디칼이 안정되어 반응속도가 느려지기 때문이다. HPA는 광반응 속도가 BA와 비슷하게 나타나는데, 이는 앞에서 설명하였듯이 광반응이 진행되는 HPA의 아크릴레이트 이중결합에 -CH₃가 없기 때문이다. HPA의 열경화의 경우 -CH₃가 열반응이 진행되는 알콜 옆에 존재하여 반응을 입체적인 효과

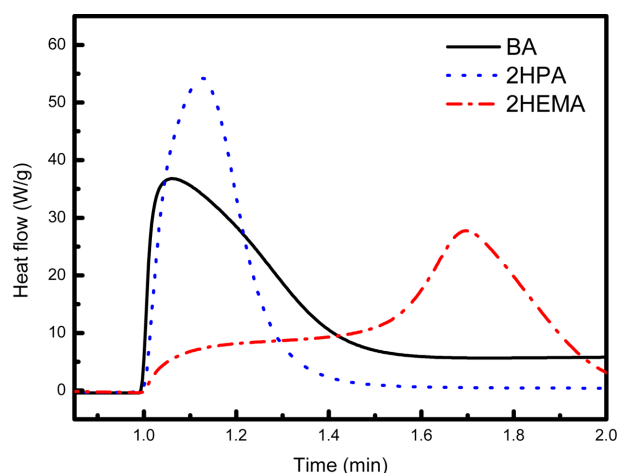


Figure 2. Photo-DSC curves of acrylate monomers.

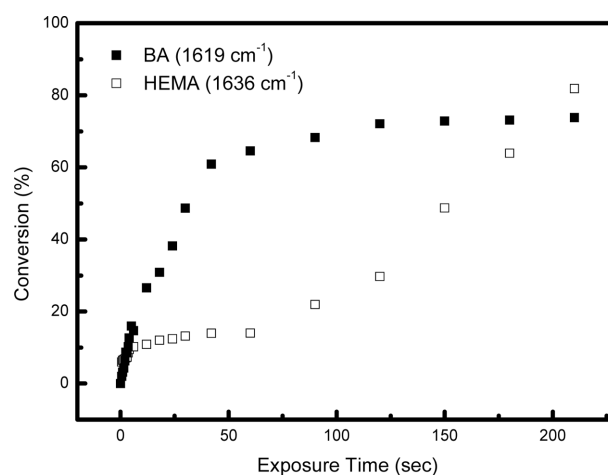


Figure 4. Acrylate conversion rate of BA and HEMA monomers with UV exposure time.

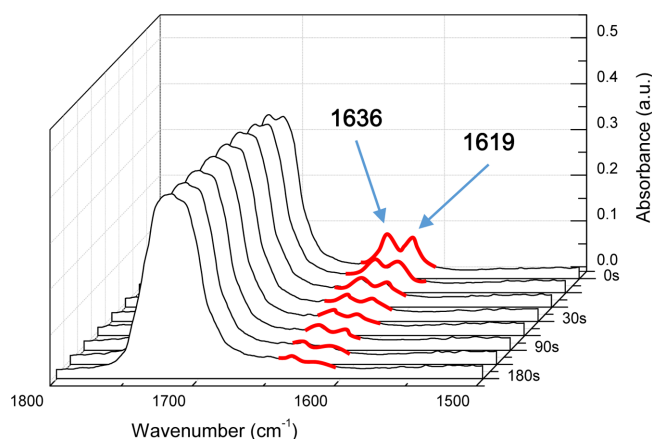


Figure 3. Time-resolved FTIR spectra of a mixture of BA and HEMA during UV exposure.

로 저해하므로, 열경화의 경우에는 HEMA보다 더 느리게 반응이 진행될 것이다.

BA와 HEMA 단량체를 1:1로 혼합한 뒤 UV 조사를 하였을 때 각 단량체들의 광반응 속도를 시분해 FTIR 분광실험으로 조사하였다. 아크릴레이트 C=C 신축 진동운동 피크가 BA와 HEMA는 각각 1619, 1636 cm^{-1} 에서 나타나기 때문에, Figure 3의 시분해 FTIR 스펙트럼에서 이 피크들의 UV 조사에 따른 변화를 관찰하여 각 단량체들의 반응속도를 측정할 수 있었다. Figure 2의 광 DSC 실험결과와 동일하게 BA의 광반응이 HEMA에 비하여 빠르게 진행되는 것을 FTIR 실험에서도 확인하였고, 이와 더불어 시분해 FTIR 실험으로는 UV 조사 시간에 따른 아크릴레이트의 광반응 정도, 즉 경화율도 측정할 수 있었다. BA와 HEMA의 신축운동 피크 변화로부터 계산된 경화된 필름 내 각 아크릴레이트 단량체의 광반응 속도를 Figure 4에 나타내었다. 광조사를 하면 BA 아크릴레이트의 1619 cm^{-1} 피크는 먼저 빠르게 줄어들어, 즉 경

화율이 빠르게 증가하다가 60 초 이후 완만하게 증가하는 반면, HEMA는 초기에는 변화가 없다가 60초 후 빠르게 경화율이 증가한다. 이러한 관찰로부터 BA와 HEMA가 혼합되어 있는 용액상태에서 광경화를 진행하면, 광조사 초기에는 주로 BA의 반응이 일어나고, BA의 반응이 거의 끝난 후에 HEMA의 반응이 진행되는 것을 알았다. 아크릴레이트 단량체들이 혼합되어 있는 상태에서 광경화를 진행하면 각 단량체가 동일 속도로 경화를 진행하는 것이 아니라, 광반응 속도가 빠른 BA 단량체들이 먼저 경화하여 사슬로 성장하다가 이후 HEMA가 반응에 참여하여 전체적인 광경화가 진행되는 것으로 여겨진다.

이와 같이 아크릴레이트 단량체 혼합물에서 단량체의 분자 구조에 따라 광반응 속도가 다른 특성을 이용하면 혼합물의 조성에 따라 시료 전체적인 광경화 속도를 조절할 수 있을 것이다. 예를 들어 광반응 속도가 빠른 BA와 반응이 느린 HEMA의 혼합물 경우, 혼합물의 조성에 따라 나타나는 시료의 광경화 시간이 달라지는 것을 Figure 5의 광 DSC 실험에서 볼 수 있다. 순수한 BA(100%) 만으로 경화를 진행했을 때보다 HEMA를 BA에 5% 첨가하였을 때 전체적으로 광반응 속도가 느려지는 것을 확인하였고, HEMA 양이 10%로 더 증가됨에 따라 경화속도가 더욱 느려졌다. 따라서 아크릴레이트 단량체들을 이용한 광경화에서는 단량체의 분자구조와 혼합물의 조성 변화를 이용하면 광경화하고자 하는 시료의 경화속도를 임의로 조절할 수 있을 것이다.

시료에 1차 UV를 조사하여 광반응을 수행한 후 추가로 열경화를 하는 복합경화 시스템에서, 광반응 아크릴레이트 그룹만 있는 BA 단량체 90%, 아크릴레이트와 열반응 이소시아네이트 그룹을 같이 포함하는 ICEA 단량체 5%, 그리고 아크릴레이트와 열반응 알콜 그룹을 가지고 있는 HEMA 단량체를 5% 섞어 아크릴레이트 단량체 혼합물을 준비하였다. 모

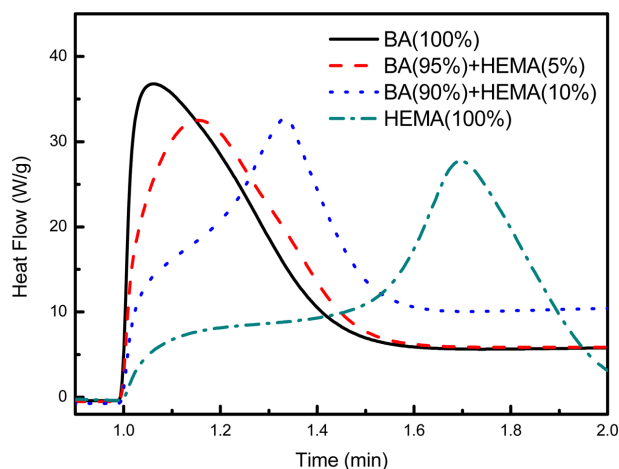


Figure 5. Photo-DSC curves of mixtures of BA and HEMA monomers.

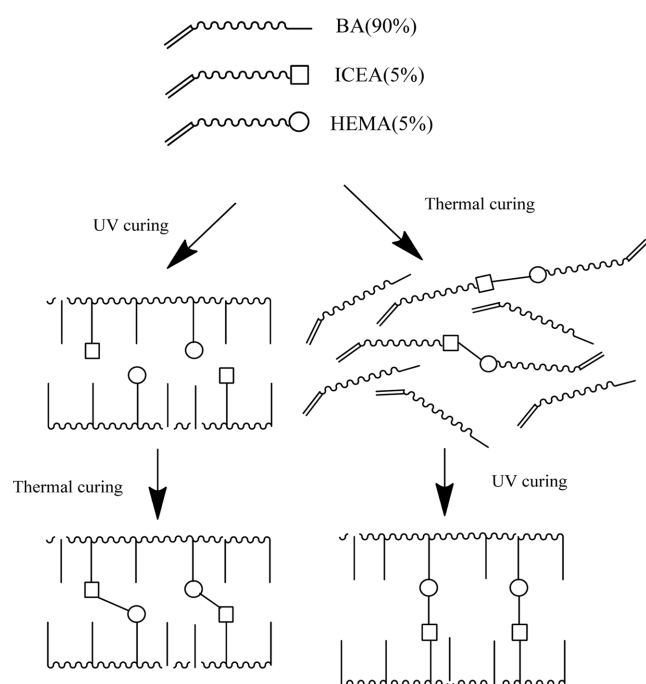


Figure 6. Schematic diagram of dual curing reactions.

단량체가 아크릴레이트를 포함하고 있어 광경화가 가능한 것과 더불어 열경화에 의한 우레탄 반응도 가능한 단량체인 ICEA와 HEMA가 1:1 비율로 섞여 있도록 하였다. 이와 같은 복합경화 시료에 먼저 UV 조사를 하면 Figure 6에 나타내었듯이 모든 단량체의 아크릴레이트 그룹들이 먼저 반응하여 사슬을 형성하게 된다. 이 시료에 열을 더 가하면 사슬에 붙어 있는 ICEA와 HEMA가 반응하여 우레탄 결합으로 사슬 사이 가교가 이루어지게 된다. 하지만, 경화 순서를 바꾸어 열반응을 먼저 하면 ICEA와 HEMA 단량체가 반응하여 두 단량체가 하나로 합쳐진 후 그 다음 순서인 아크릴레이트

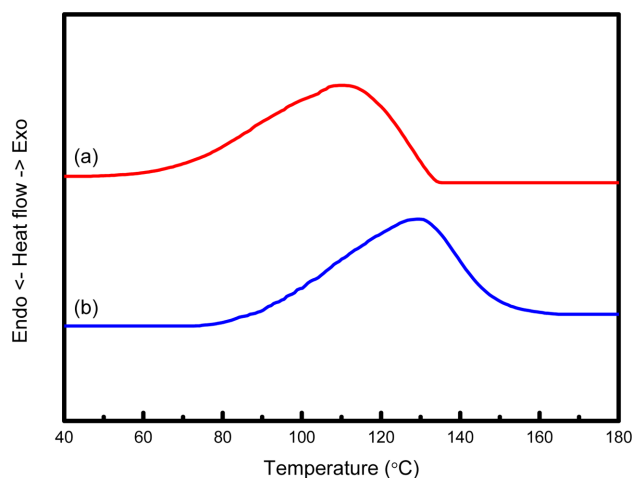


Figure 7. DSC curves of thermal-curing of the acrylate monomer mixtures with (a) HEMA; (b) HPA after photo-cure.

그룹들의 광반응을 진행하게 된다.

1차 아크릴레이트의 UV 경화 후 시료 내에 남아있는 ICEA의 이소시아네이트와 HEMA의 알콜 사이 우레탄 열반응을 측정 한 Figure 7의 DSC 결과를 보면, 110°C에서 반응 피크가 나오는 것을 볼 수 있다. 열을 가하면 사슬에 연결된 ICEA와 HEMA 사이에 우레탄 그룹이 형성되며 사슬간 가교가 유도되어 경화가 진행된다(Figure 6 참조). 이와 같은 복합경화(BA 90%, ICEA 5%, HEMA 5%) 시료에서 HEMA를 HPA로 바꾸면 DSC의 열반응 피크가 20°C 더 높은 130°C로 이동하는데, 이는 앞에서 설명하였듯 HEMA에는 $-CH_3$ 그룹이 아크릴레이트의 이중결합에 붙어 있고, HPA는 $-CH_3$ 그룹이 열반응이 진행되는 알콜에 붙어 있어 알콜과 이소시아네이트 사이 우레탄 반응을 입체적으로 방해하기 때문이다. 즉 HEMA는 1차 알콜, HPA는 2차 알콜이므로 ICEA와의 우레탄 반응은 1차 알콜에서 더 쉽게 일어나기 때문이다.

Figure 7에서는 광경화를 진행한 복합경화(BA 90%, ICEA 5%, HEMA 5%) 시료를 다시 열경화할 때 DSC 실험결과를 보이는데, Figure 8에서는 광경화는 하지 않고 열을 가하여 우레탄 반응만 단순경화로 진행할 때 결과를 Figure 7의 복합경화 결과와 비교하여 보여준다. 1차 광경화를 한 후 열경화한 복합경화 결과에 비하여 시료를 열경화만 진행하였을 경우에 DSC의 우레탄 반응 피크가 커지고, 더 낮은 온도에서 반응이 시작된다. 이는 시료에 UV를 먼저 조사하면(Figure 6 참조) 아크릴레이트 단량체들 사이 광경화에 의하여 사슬이 형성되어, 우레탄 열반응에 참여할 ICEA의 이소시아네이트와 HEMA의 알콜 그룹들이 사슬에 묶여 있어 서로 만나 반응을 진행하기 어려워지기 때문이다. 하지만, 광경화 없이 열을 가해 단순 경화만 할 경우에는 묶여있지 않아 점도가 낮은 단량체 상태에서 반응이 진행되어 이소시아네이트와 알콜 그룹이 자유롭게 움직일 수 있는 환경에서 우레탄 반응이 진

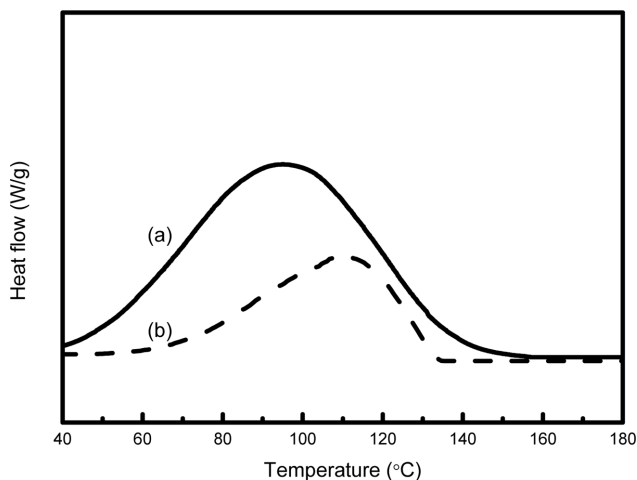


Figure 8. DSC curves of the acrylate monomer mixture of BA:ICEA:HEMA (90:5:5): (a) with thermal curing only; (b) with thermal curing after photo-cure.

행되므로 더 낮은 온도에서 더 많이 경화 반응을 참여할 수 있게 된다. Figure 8의 DSC 열반응 피크 크기를 비교하면, 광경화 후 열반응을 유도한 복합경화 경우 피크가 열경화만 한 경우에 비하여 50% 정도 줄어드는데, 이는 복합경화에서는 1차 광경화로 단량체들이 사슬에 묶여 있어 열반응을 쉽게 참여하기 어려워 남아 있기 때문이다.

UV 광경화가 1차 진행된 복합경화(BA 90%, ICEA 5%, HEMA 5%) 시료에 다시 열을 가하면 사슬에 묶여 있는 ICEA와 HEMA 단량체들의 움직임이 현저하게 떨어져 열반응에 참여하지 못하는 확률이 높아진다. 광경화와 열경화에 따른 반응 및 동력학을 조사하기 위하여 각각 반응 전후와 복합경화 후의 FTIR 스펙트럼을 Figure 9에 표시하였다. 시료에 UV를 조사하면 단량체 아크릴레이트 그룹들이 반응하며 고분자 사슬이 형성되는데, 이 때 C=C 이중결합이 끊어져 1630 cm⁻¹ 부근의 C=C 신축진동밴드와 C=C-H out-of-plane 굽힘 810 cm⁻¹ 밴드가 감소하는 것을 FTIR 스펙트럼에서 확인할 수 있다. 이 밴드들의 변화를 측정하여 광반응의 진행 정도를 측정하였는데, Figure 9(b)의 광반응 후 FTIR 스펙트럼 밴드 변화에서 두 밴드가 모두 사라진 것으로부터 아크릴레이트 반응이 거의 100% 진행되는 것을 알 수 있다. ICEA의 이소시아네이트와 HEMA의 알콜 사이에 진행되는 열반응 경우는 2273 cm⁻¹ 나오는 이소시아네이트 특성밴드의 변화를 관찰하여 시료 내 열경화의 정도를 정량적으로 측정할 수 있는데, 열경화만 진행한 Figure 9(d)를 보면 2273 cm⁻¹ 밴드가 완전하게 사라져 열경화 역시 100% 반응이 진행되는 것을 알 수 있다. 하지만, 시료에 먼저 UV로 광경화를 유도한 후 열반응을 진행한 복합경화 스펙트럼 Figure 9(c)를 보면 2273 cm⁻¹ 밴드가 완전히 사라지지 않고 반응 전 Figure 9(a)에 비하여 50% 남아 있다. 이러한 결과는 Figure 8의 DSC 결과와 동일

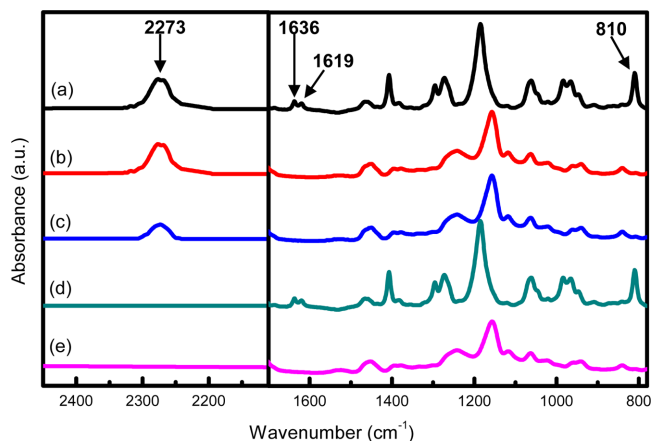


Figure 9. FTIR spectra of the acrylate monomer mixture of BA:ICEA:HEMA (90:5:5): (a) before curing; (b) photo-curing only; (c) thermal curing after photo-cure; (d) thermal curing only; (e) photo-curing after thermal cure.

한 것으로, 광경화를 먼저 한 경우 2차 열반응에서는 단량체들이 사슬에 묶여 있어 모든 ICEA 또는 HEMA가 반응에 참여하지 못하기 때문이다. 이에 반하여, 1차 열반응을 하고 2차로 UV 광반응을 유도한 Figure 9(e) 스펙트럼의 아크릴레이트 특성피크 변화는 광반응만을 진행한 Figure 9(b)와 크게 다르지 않았다. 그러므로 1차 열반응에 의하여 우레탄 반응이 진행된 시료에 2차로 UV를 조사하는 순서가 바뀐 복합경화에서는 열반응으로 ICEA와 HEMA 단량체가 합쳐진 상태로 광반응을 진행하므로, 광경화만 진행하는 단순경화와 큰 차이 없이 반응이 진행되었다.

Figure 9의 FTIR 스펙트럼으로는 순서가 바뀐 복합경화, 즉 열경화를 먼저 수행한 후 2차로 광경화를 유도한 경우와 광경화만 진행한 경우가 크게 다르지 않은 결과를 보여주었다. 하지만, Figure 10의 광 DSC 실험에서는 두 경우에 조그만 차이가 관찰되었다. 똑같은 아크릴레이트 반응임에도 불구하고 단순히 광반응만 진행한 경우보다 열경화 후 광반응을 유도한 복합경화의 경우에 광반응이 더 빠르게 진행되었는데, 이는 광경화를 먼저하고 열반응을 유도한 복합경화의 경우와 반대로 나타난 것이다. 복합경화 시료에 먼저 UV를 조사하면(Figure 6 참조) 아크릴레이트 단량체들이 광반응으로 사슬에 묶여 움직임이 자유롭지 못해 2차로 열에 의한 반응이 느려지고 어려워진다. 이에 반하여, 열반응을 먼저 한 후 2차로 광반응을 유도하는 순서가 바뀐 복합경화의 경우에는 오히려 광반응의 속도가 빨라지는 것이다. 이는 1차 열반응에서 ICEA 단량체와 HEMA 단량체 사이 우레탄 결합으로 2개의 단량체가 하나의 분자로 묶여 아크릴레이트 그룹이 2개인 다이아크릴레이트(ICEA-HEMA) 단량체가 만들어지기 때문이다(Figure 6 참조). 아크릴레이트가 하나 붙어있는 ICEA와 HEMA와는 다르게 분자 양 말단에 아크릴레이트가 하나씩

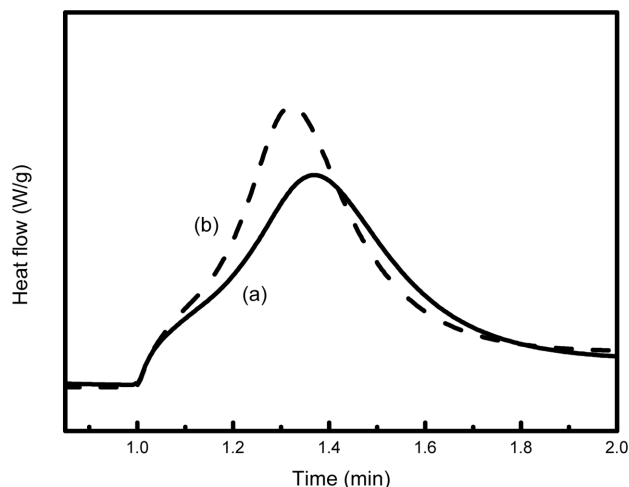


Figure 10. Photo-DSC curves of the acrylate monomer mixture of BA:ICEA:HEMA (90:5:5): (a) with photo-curing only; (b) photo-curing after thermal cure.

있는 ICEA-HEMA 경우에는 광반응을 진행할 때 아크릴레이트 그룹들이 서로 근접하고 있어 반응이 계속 진행될 확률이 높아지므로 광반응이 더 빠르게 진행되는 것으로 판단된다. 그러므로 광경화를 한 후 열반응을 유도하는 일반적인 복합경화 시스템과 달리 열반응을 먼저 진행하고 광반응을 유도하는 순서가 바뀐 복합경화 시스템에서는 1차 경화를 수행한 후 2차 경화 시 오히려 반응시간 단축 등의 장점이 있다.

결 론

광반응 아크릴레이트 단량체의 혼합물에서 각 단량체의 반응 속도를 시분해 FTIR 분광실험으로 조사하였다. BA와 HEMA의 아크릴레이트 혼합물에서 초기에는 주로 BA의 광반응이 일어나고, BA의 반응이 거의 끝이 나면 HEMA의 광반응이 진행되었다. 아크릴레이트 단량체 혼합물에서 단량체의 분자구조에 따라 광반응 속도가 다른 특성을 이용하여 혼합물의 조성을 조절하면 시료 전체적인 광경화 속도를 임의로 쉽게 조절할 수 있었다. 광반응 속도가 빠른 BA와 반응이 느린 HEMA의 혼합물 경우, HEMA의 양이 증가함에 따라 경화속도가 느려지는 것을 광 DSC로 확인하였다. 시료에 1차 UV를 조사하여 광반응을 수행한 후 추가로 열경화를 수행하는 복합경화 시스템에서, 광반응만 하는 BA 단량체 90%, 광반응과 열반응을 할 수 있는 ICEA와 HEMA 단량체를 각 5%씩 섞은 단량체 혼합물을 조사하였다. 복합경화에서는 1차 아크릴레이트의 광경화 후 2차로 시료 내에 남아있는 ICEA의 이소시아네이트와 HEMA의 알콜 사이 우레탄 열반응을 진행하는데, 1차 광경화로 아크릴레이트 단량체들 사이 사슬이 형성되면서 ICEA와 HEMA 단량체가 사슬에 묶여 2차 열

에 의한 우레탄 반응이 제대로 진행되지 못하였다. 그 결과, 열경화로 우레탄 반응만 진행하는 단순경화에 비하여 복합경화 경우는 더 높은 온도에서 진행되고, 반응에 참여하지 못한 이소시아네이트 그룹들이 50% 남아있었다. 이에 반하여 1차로 열반응을 하고 2차로 UV 광반응을 유도한 순서를 바꾼 복합경화에서는 시료를 광반응만 진행한 단순경화 경우보다 더 빠르게 광반응이 진행되었는데, 이는 광경화를 먼저하고 2차 열반응을 유도한 복합경화의 경우와 반대로 나타난 결과이다. 열반응을 진행하면 아크릴레이트 그룹이 하나인 ICEA와 HEMA 단량체가 먼저 합쳐져 분자 양 말단에 아크릴레이트가 하나씩 있는 다이아크릴레이트 분자를 형성하게 된다. 다이아크릴레이트 경우는 반응을 진행할 때 아크릴레이트 그룹들이 서로 근접하고 있어 반응이 계속 진행될 확률이 높아져 광반응이 더 빠르게 진행되는 것으로 판단된다.

감사의 글: 이 논문은 2016년도 산업통상자원부의 전략적 핵심소재기술개발사업의 지원을 받아 수행된 결과입니다(과제번호: 10053627).

참 고 문 헌

1. C. Decker, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 1067 (2002).
2. E. Andrzejewska, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 605 (2001).
3. B. H. Lee and H. J. Kim, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 1025 (2006).
4. F. Wang, J. Q. Hu, and W. P. Tu, *Prog. Org. Coat.*, **62**, 245 (2008).
5. K. Studer, C. Decker, E. Beck, and R. Schwalm, *Eur. Polym. J.*, **41**, 157 (2005).
6. Y. J. Park, D. H. Lim, H. J. Kim, D. S. Park, and I. K. Sung, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **29**, 710 (2009).
7. C. Decker, F. Masson, and R. Schwalm, *Macromol. Mater. Eng.*, **288**, 17 (2003).
8. Y. Bi, Z. Li, N. Wang, and L. Zhang, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **66**, 9 (2016).
9. S. H. Shin, B. Y. Jeong, I. D. Chung, N. J. Jo, J. M. Cheon, and J. H. Chun, *J. Adhes. Interf.*, **11**, 3 (2010).
10. S. O. Hwang, B. H. Lee, and U. R. Cho, *Elast. Compos.*, **47**, 3 (2012).
11. S. G. Kang, J. S. Jang, C. J. Park, and H. I. Ryu, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 8 (2001).
12. T. F. Scott, W. D. Cook, and J. S. Forsythe, *Polymer*, **43**, 5839 (2002).
13. T. F. Scott, W. D. Cook, and J. S. Forsythe, *Polymer*, **44**, 671 (2003).
14. A. Palanisamy and B. S. Rao, *Prog. Org. Coat.*, **60**, 161 (2007).
15. J. G. Lee, G. S. Shim, J. W. Park, H. J. Kim, and K. Y. Han, *Int. J. Adhes. Adhes.*, **70**, 249 (2016).
16. T. Scherzer and U. Decker, *Polymer*, **41**, 7681 (2000).
17. S. H. Kim, H. S. Chang, S. H. Park, and K. Song, *Polym. Korea*, **34**, 469 (2010).