

FTIR을 이용한 아크릴레이트 단량체의 광-열 복합경화 거동 연구

김석현 · 왕혁식 · 이승혁 · 부석형 · 송기국[†]

경희대학교 정보전자신소재공학과 영상정보소재기술연구센터

(2018년 5월 23일 접수, 2018년 6월 1일 수정, 2018년 6월 2일 채택)

FTIR Spectroscopic Studies of Photo-Thermal Dual Curing Behaviors of Acrylate Monomers

Seok Hyeon Kim, Hyuck Sik Wang, Seung Hyuk Lee, Seok Hyung Bu, 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 May 23, 2018; Revised June 1, 2018; Accepted June 2, 2018)

초록: 우레탄 열반응이 가능한 아크릴레이트 단량체의 UV 광경화 거동을 *in-situ*로 시분해 푸리에 변환 적외선 분광법(FTIR) 실험과 광 DSC 실험을 수행하여 조사하였다. 아크릴레이트 단량체 사이의 우레탄 열반응을 먼저 진행한 후 UV를 쬌어 아크릴레이트 광반응을 유도한 열-광 복합경화 공정이 UV 광경화만 진행한 경우보다 아크릴레이트 반응은 더 빠르게 진행되었지만, 아크릴레이트의 최종 경화율은 약간 감소하였다. 이와 같은 아크릴레이트 단량체 시스템에 긴 사슬의 아크릴레이트 올리고머를 첨가한 시스템에서도 복합경화 공정이 UV 광경화만 진행한 경우보다 반응은 더 빠르게 진행되었고, 아크릴레이트 경화 정도는 큰 차이 없이 끝까지 진행되었다.

Abstract: The photo-curing behaviors of acrylate monomers capable of urethane thermal reaction were investigated using time-resolved Fourier transform infrared spectroscopy and photo-differential scanning calorimetry. Faster photo-reaction and lower conversion of acrylate reactions were observed in the thermal-photo dual curing process compared to the photo-curing only process. In the case of the acrylate system with long chain oligomers, faster photo-reaction was also observed in the dual curing process although no difference was found in the degree of conversion for acrylates between two photo-curing processes.

Keywords: Fourier transform infrared spectroscopy, acrylate, dual-curing, curing sequence, curing kinetics.

서론

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. 이러한 경화 특성은 UV 경화 조건 및 개시제의 함량에 따라 조절이 가능하다.^{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 보여 일반 코팅 및 잉크, 접착제 등의 산업에서 광범위하게 응용되고 있다. 아크릴계 접착제는 자외선에 의한 라디칼 반응이 이루어져 고밀도의

망상 구조를 이루어 투명성, 전기절연성, 내화학성 등이 뛰어나 전기전자, 디스플레이 등 다양한 산업분야에서 사용되고 있다. 100% 고형화가 되기 때문에 환경오염이 적으며 저온 경화가 가능하여 열가소성 플라스틱, 목재, 종이 등 고온에서 경화가 곤란한 기재에도 사용할 수 있다. 또한 경화속도가 빠르고 공정이 단순하여 설비 및 생산성, 에너지 절감 등의 측면에서 유리하다.³⁻⁶

하지만, 경화 시 높은 수축률을 보이기 때문에 기판이 휘거나 피착면에서 박리되는 현상이 발생하기도 한다. 이러한 단점을 보완하기 위해 우레탄 아크릴레이트로 제작되어 우레탄의 높은 인장강도, 탄성을 활용하는 화합물이 사용되고 있다.⁷ 또한 아크릴레이트의 광경화 시 피착면의 구조나, 그 외의 다양한 원인으로 그림자가 발생하면 경화되지 못하는 영역이 발생하기도 한다. 이러한 현상을 방지하기 위해서 아크릴레이트를 열경화시킬 수 있는 개시제나, 열경화가 가능한 작용기를 첨가하여 광-열에 의한 복합경화도 다양하게 연구

[†]To whom correspondence should be addressed.
ksong@khu.ac.kr, ORCID[®] 0000-0003-2032-3627
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

되고 있다.⁶⁻¹¹

본 연구에서는 우레탄 열반응에 참여할 수 있는 관능기를 포함한 아크릴레이트 단량체와 분자량이 큰 아크릴레이트 올리고머 혼합물을 UV 조사에 의한 광경화를 진행하였을 때, 아크릴레이트 광경화 동력학과 광반응 메커니즘을 FTIR 분광분석과 광 DSC를 이용하여 조사하였다. 아크릴레이트 시료에 UV를 조사하면서 *in-situ*로 시분해 FTIR 분광 실험을 수행하여 우레탄 열반응 순서 및 조건에 따른 아크릴레이트 광반응 속도와 경화 정도를 측정하였다. 광 DSC 실험에서는 광경화 반응 중에 발생하는 발열량을 시간 단위로 측정하여, 아크릴레이트 단량체를 광경화만 수행한 경우와 단량체를 열반응으로 묶은 후 아크릴레이트 광경화를 진행한 열-광 복합경화 시스템의 경화 거동을 비교하였다.

실 험

실험에 사용된 단량체인 2-hydroxyethyl methacrylate (HEMA), butyl acrylate(BA)는 Sigma-Aldrich에서 구입하였고, isocyanatoethyl acrylate(ICEA)는 Tokyo Chemical Industry(TCI)에서 구입하여 사용하였다. 이 단량체들의 화학 구조를 Figure 1에 나타내었다. 실험에 사용된 아크릴레이트 올리고머는 무게평균 분자량 20000 g/mol인 aliphatic polyurethane diacrylate이며, Polynetrone의 PN-3203을 구입하여 사용하였다. 광개시제는 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone (Irgacure 184)와 벤조페논을 Sigma-Aldrich에서 구입하여 50:50 비율로 혼합하여 사용하였고, 열 촉매로 사용된 dibutyltin dilaurate(DBTDL)은 Sigma-Aldrich에서 구입하여 사용하였다.

아크릴레이트 단량체를 이용한 실험에는 HEMA와 ICEA를 이용하여 UV에 의한 아크릴레이트 광반응과 하이드록시기와 이소시아네이트기의 열에 의한 우레탄 반응, 두 가지를

이용하여 복합경화를 진행하였다. HEMA와 ICEA를 50:50 비율로 혼합하였고, 광개시제를 2 wt%, DBTDL을 0.3 wt% 첨가하여 시료를 제작하였다. 아크릴레이트 올리고머를 포함한 경화 실험은 PN-3203 다이아크릴레이트 올리고머와 BA, HEMA, ICEA 단량체를 각 50:30:10:10 비율로 혼합하였고, 마찬가지로 광개시제를 2 wt%, DBTDL을 0.3 wt% 첨가하여 시료를 제작하였다.

복합경화는 열경화로 우레탄 반응을 진행한 후 UV로 아크릴레이트 광경화를 진행한 열-광 복합경화와 아크릴레이트 광경화를 진행한 후 우레탄 열경화 반응을 시작한 광-열 복합경화를 하였다. 우레탄 열경화 반응 정도와 아크릴레이트 광경화 반응 진행 여부는 FTIR과 광 DSC를 이용하여 측정하였다. 광경화는 100 W 수은 아크 램프를 부착한 노광장비에 365 nm 파장 필터를 장착하고 석영 라이트 가이드를 이용하여 50 mW/cm² 세기로 광경화를 진행하였고, 열경화는 가열교반기 위에서 80 °C에서 30 분간 가열하여 진행하였다. FTIR 실험에서는 Bruker사의 FTIR Alpha에 attenuated total reflection(ATR) 악세서리를 장착하여 사용하였고, 시분해 FTIR 실험은 아르곤 가스 분위기의 아크릴 상자 내에서 석영 라이트 가이드를 이용하여 UV를 2 mW/cm² 세기로 시료에 조사하면서 측정을 진행하였다. 광 DSC 실험은 TA Instrument의 Q-100에 Q-PCA(Novacure 2100)를 연결하여 측정하였고, 온도는 25 °C로 유지하고 365 nm 파장의 빛을 50 mW/cm²의 세기로 조사하며 시간에 따른 열의 변화를 측정하였다.

결과 및 토론

HEMA와 ICEA 단량체로 구성된 아크릴레이트 광경화 시스템에서 광경화 또는 열경화만 한 경우, 그리고 광-열 복합경화 후의 경화 거동 FTIR 스펙트럼을 Figure 2에 표시하였다. Figure 2(a)는 HEMA와 ICEA를 50:50으로 혼합하여 경화 전의 피크를 측정한 것이다. 시료에 UV를 조사하면 각 단량체의 아크릴레이트 그룹들이 반응하여 단량체들이 연결된 고분자 사슬을 형성하므로, 1636 cm⁻¹에서 보이는 아크릴레이트 C=C 피크가 감소한다. 이 피크의 변화를 측정하여 아크릴레이트 광반응의 진행 정도를 측정하였다. Figure 2(b)의 광반응 후 스펙트럼에서 1636 cm⁻¹ 피크의 세기가 줄어드는데, UV 조사 후 이 피크 세기의 감소를 정량적으로 측정하여 아크릴레이트 그룹들의 광반응 진행 정도를 조사할 수 있었다. 그리고 광반응이 진행되면 아크릴레이트 그룹 내 컨쥬게이션이 끊어져 1715 cm⁻¹ C=O 피크의 위치가 더 큰 진동운동 에너지의 높은 진동수로 움직이게 된다. ICEA 단량체의 이소시아네이트 그룹과 HEMA의 하이드록시기 그룹 사이에 진행되는 우레탄 열경화 반응은 2273 cm⁻¹에서 나오는 이소시아네이트 특성피크를 조사하여 시료 내 열경화 진행 정도를 정량적으로 측정할 수 있었다. 열경화만 진행한 Figure 2(c)를

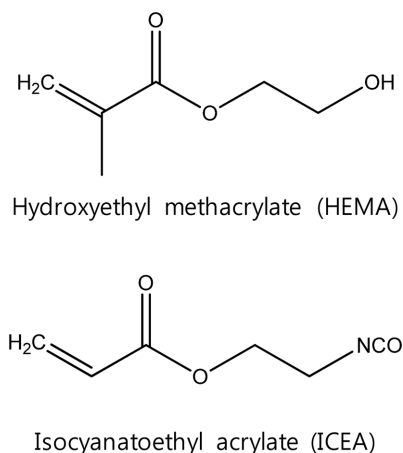


Figure 1. Chemical structures of acrylate monomers.

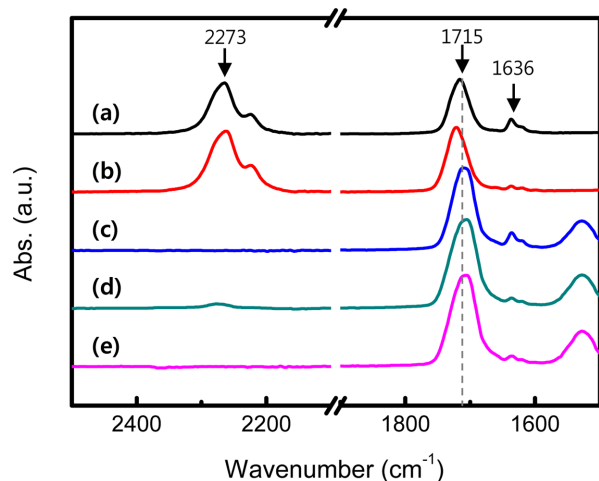


Figure 2. FTIR spectra of mixtures of acrylate monomers (HEMA: ICEA 50:50): (a) before curing; (b) photo-curing only; (c) thermal curing only; (d) thermal curing after photo-curing; (e) photo-curing after thermal cure.

보면 2273 cm^{-1} 피크가 완전하게 사라져 우레탄 반응이 100% 진행되는 것을 볼 수 있다. 또한 열반응으로 형성된 우레탄 그룹의 아마이드 II 밴드(N-H out-of-plane 굽힘과 C-N 신축)가 1527 cm^{-1} 에서 나오는 것을 열경화를 진행한 모든 FTIR 스펙트럼에서 확인하였다. 광-열 복합경화 시스템의 스펙트럼 Figure 2(d)를 보면 열경화에 의하여 이소시아네이트 그룹의 2273 cm^{-1} 피크가 완전히 사라지지 않으므로, 이소시아네이트 그룹들이 전부 반응하지 못하고 남아있는 것을 알 수 있다. 이는 광경화를 먼저 한 경우, 모든 단량체들이 우선 고분자 사슬을 형성하므로 HEMA와 ICEA에 각각에 붙어 있는 하이드록시와 이소시아네이트 그룹들의 움직임이 제한되어 우레탄 열반응이 어려워지기 때문이다. 반면에, 열경화를 먼저하고 광경화를 진행하는 열-광 복합경화 경우에는, 열반응에 의하여 HEMA와 ICEA 단량체 사이에 우레탄 결합이 형성되어 두 단량체가 하나로 묶여 있는, 즉 아크릴레이트 그룹이 2개인 다이아크릴레이트(HEMA-ICEA) 단량체가 먼저 만들어진 것이다. 그 후 UV를 조사하면 HEMA-ICEA 단량체들의 아크릴레이트 반응이 진행되는데, FTIR 스펙트럼(Figure 2(b)와 2(c)의 1636 cm^{-1} 피크를 보면 광경화만 진행한 경우와 열반응을 하고 광경화를 진행한 열-광 복합경화의 경우가 약간 다른 것을 알 수 있다. 이러한 차이를 조금 더 자세하게 측정하기 위하여 UV를 조사하며 시분해 FTIR 실험을 수행하여 스펙트럼을 얻었다.

HEMA와 ICEA 단량체를 혼합한 시료의 광경화와 열-광 복합경화 실험에서 아크릴레이트 그룹의 광반응 속도를 시분해 FTIR 실험을 이용하여 *in-situ*로 확인하였다. 아크릴레이트 광반응은 개시제에 의해 형성된 라디칼이 HEMA와 ICEA 단량체 내 아크릴레이트 C=C 결합을 공격하여 이중결합이

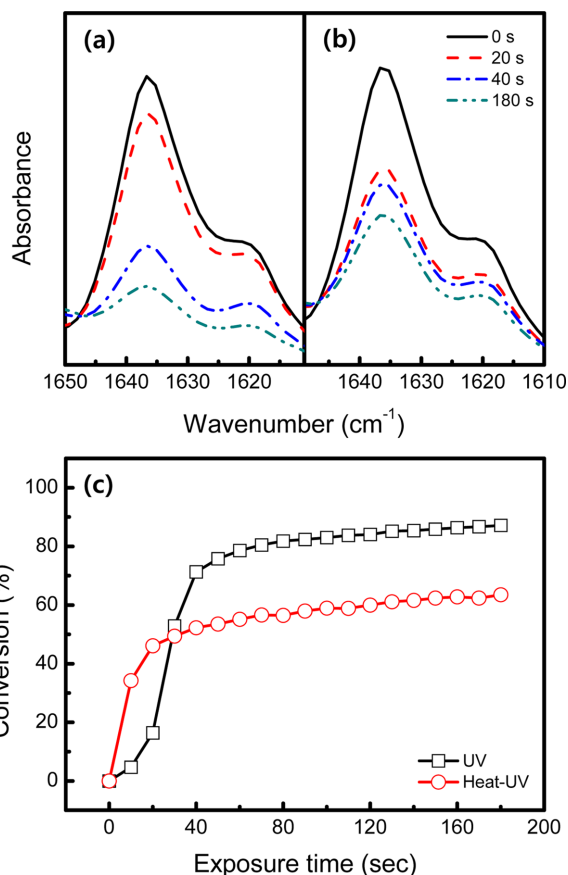


Figure 3. Time-resolved FTIR spectra of mixtures of acrylate monomers (HEMA:ICEA 50:50): (a) photo-curing only; (b) photo-curing after thermal cure; (c) acrylate conversion rate of HEMA: ICEA (50:50) as a function of UV exposure time.

끊어지며 라디칼을 형성하고, 이 라디칼이 다시 다른 단량체의 C=C 결합과 연결되면서 진행된다. UV 조사에 따른 아크릴레이트 1636 cm^{-1} 피크 세기 변화에서 광경화만 진행한 Figure 3(a) 결과는 시료를 먼저 열경화로 우레탄 반응을 진행한 후 광경화를 진행한 Figure 3(b)의 열-광 복합경화의 경화거동과 다르게 나타났다. 시분해 FTIR 스펙트럼에서 얻어진 1636 cm^{-1} 피크 세기를 UV 조사 시간에 따라 비교한 Figure 3(c)를 보면, 광경화만 진행한 경우에는 UV 조사 초기의 경화 속도는 서서히 증가하나 20초 이후부터 급격하게 증가하여 광경화 반응이 87%까지 진행되는 것을 보였다. 이에 반하여 열경화를 이용해 HEMA와 ICEA 단량체 사이의 우레탄 반응을 먼저 진행시킨 후 UV를 조사한 열-광 복합경화의 경우에는, UV 조사 초기부터 반응이 매우 빠르게 진행되는 반면 광경화 정도는 64%까지 진행되었다. 광경화만 진행한 경우보다 열-광 복합경화의 경우에 광반응 속도는 더 빠르게 나타나는 반면 광반응 정도는 더 적게 진행이 되었다. HEMA와 ICEA의 광경화 경우, 반응이 진행됨에 따라 초기

액체상의 단량체들이 서로 반응하여 고분자 사슬 상태의 고체상으로 변화하므로, 단량체들이 더 이상 쉽게 반응에 참여하는 것이 어려워져 모든 단량체들이 반응에 참여하는 100%의 광경화 정도에는 도달하기 어렵다.¹²⁻¹⁴ 열경화 후 광경화를 한 열-광 복합경화의 경우, 1차 열경화를 통하여 HEMA와 ICEA 단량체가 우레탄 결합으로 하나의 분자로 묶여 HEMA-ICEA 다이아크릴레이트 단량체가 만들어진다. 아크릴레이트 그룹이 하나뿐인 HEMA 또는 ICEA와는 다르게 분자 양 말단에 아크릴레이트가 붙어있는 HEMA-ICEA 경우에는 2차 광반응을 진행할 때 분자 당 작용기 수가 증가하여, HEMA와 ICEA 각각의 단량체를 반응시킨 광반응 경우보다 반응이 더 빠르게 진행되며, 분자 당 아크릴레이트 작용기 수가 2개이기 때문에 광반응으로 고분자 사슬간의 가교가 형성되게 된다.¹⁰ 사슬간의 가교가 빠르게 진행되면서 네트워크 구조가 형성되고, 그 결과 미반응 단량체들의 네트워크 내 움직임이 제한되어 반응이 더 이상 진행하지 못하게 되므로, 64%의 낮은 광경화 정도를 보이는 것이다.^{13,14}

Figure 4의 광 DSC 실험에서는 시료에 UV를 조사하여 각 단량체 내 아크릴레이트 그룹들이 광반응하며 나오는 열을 반응 시간에 따라 측정하였다. 광 DSC 결과를 보면 우레탄 열반응으로 연결된 HEMA-ICEA 단량체가 가장 빠르게 광반응이 진행되며, 그 다음이 ICEA 단량체, HEMA 단량체, 그리고 HEMA와 ICEA 단량체가 물리적으로 섞여 있는 경우가 가장 느리게 광반응이 진행되었다. 순수한 HEMA와 ICEA 단량체들은 광반응에서 각 단량체들로만 구성된 사슬을 형성하는 호모중합을 진행한다. 순수한 HEMA 단량체의 광반응 속도는 ICEA에 비하여 느리게 진행되는데, 그 이유는 HEMA의 아크릴레이트 C=C 결합에 붙어 있는 $-CH_3$ 그룹이 C=C 결합의 광반응을 방해하기 때문에 아크릴레이트 반응속도가 느려진다. 하지만, $-CH_3$ 그룹이 없는 ICEA 단량

체는 C=C 결합에 2차 라디칼이 형성되어 HEMA보다 불안정한 라디칼 구조를 형성하기 때문에 반응성이 커지고 반응속도가 빨라지게 된다.¹⁵ HEMA와 ICEA의 단량체가 50:50으로 물리적으로 혼합되어 있는 상태에서는 광반응을 하면 공중합을 하게 되어 HEMA와 ICEA 단량체가 한 사슬에 섞여 있는 공중합체를 형성한다.^{16,17} 라디칼 중합 시 HEMA의 하이드록시기와 카보닐기 사이에 수소결합이 형성되면 불포화 결합의 전자들을 당겨주므로 아크릴레이트의 라디칼들이 활성화되어 라디칼반응의 속도가 증가한다.^{18,19} HEMA 단일체 중합에 비해 HEMA와 ICEA의 50:50 혼합물 중합에서는 하이드록시기에 있는 HEMA의 함량 감소로 인해 하이드록시기의 농도가 줄었기 때문에 수소결합 형성 정도가 적어져, HEMA 단독으로 경화한 것보다 혼합물일 때 더 느려지는 것으로 생각된다. 하지만, HEMA와 ICEA를 50:50으로 혼합 후 열경화를 먼저 진행하여 HEMA와 ICEA 두 단량체가 우레탄 반응으로 묶여 화학적으로 결합한 HEMA-ICEA 단량체 경우에는 앞에서 설명하였듯이 아크릴레이트 광반응이 가장 빠르게 진행되는 것을 Figure 4에서 볼 수 있다.

HEMA와 ICEA 단량체만을 이용한 경우와 비교하기 위하여 분자량(20000 g/mol)이 매우 큰 다이아크릴레이트 올리고머(PN-3203)를 아크릴레이트 단량체들과 섞어 올리고머 혼합물을 제조한 후 아크릴레이트 광경화 거동을 조사하였다. 올리고머를 포함한 경화 실험은 다이아크릴레이트 올리고머 PN-3203 50%, 아크릴레이트 단량체 BA 30%, 그리고 우레탄 열반응을 진행하는 HEMA와 ICEA 아크릴레이트 단량체들을 각각 10% 비율로 혼합하여 실험을 수행하였다. 올리고머 혼합물 시스템에 UV 조사를 하여 광반응을 유도했을 때 1636 cm^{-1} 피크가 거의 사라졌는데(Figure 5(b)), 이는 아크릴레이트 광반응이 완전하게 진행된 것을 의미한다. 이와 같은

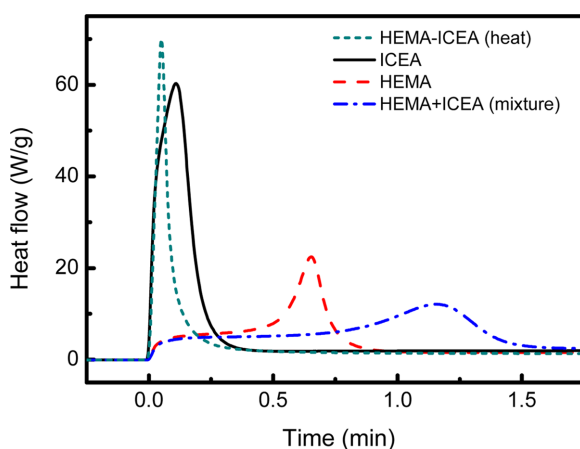


Figure 4. Photo-DSC curves of acrylate monomers and a mixture of acrylates.

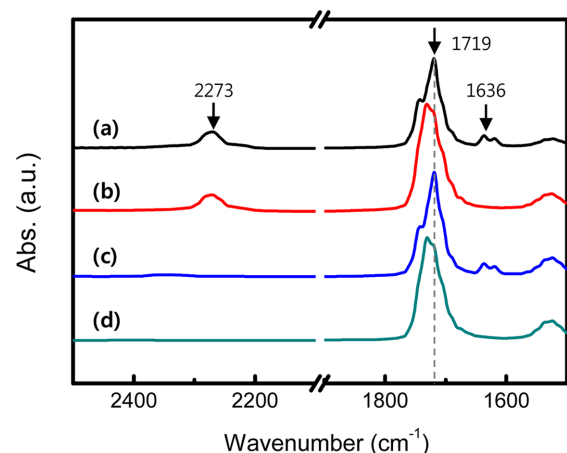


Figure 5. FTIR spectra of a mixture of acrylate oligomer and monomers (PN-3203:BA:HEMA:ICEA/50:30:10:10): (a) before curing; (b) photo-curing only; (c) thermal curing only; (d) photo-curing after thermal cure.

결과는 UV 조사로 아크릴레이트 반응이 약 87% 정도만 진행되었던 HEMA와 ICEA(50:50) 단량체 혼합물 시스템의 광경화 반응 결과인 Figure 2(b)와 다르게 나타났다. HEMA와 ICEA(50:50) 단량체 시스템에서는 광반응이 진행되면서 사슬들이 조밀한 구조를 가지게 되어, 시간이 지날수록 활성화된 라디칼들이 조밀한 사슬 속에 갇혀 움직임을 제약받아 아크릴레이트 반응 전환율이 100%를 미치지 못하게 된다. 하지만, 올리고머 시스템에서는 사슬들의 길이가 충분히 긴 다이아크릴레이트 올리고머들이 아크릴레이트 단량체들과 혼합되어 있는 상태에서 광반응이 진행되기 때문에 생성되는 라디칼들이 자유롭게 움직일 수 있는 공간이 충분하여 광반응이 100% 가깝게 진행되는 것으로 여겨진다.²⁰ 올리고머 시스템에서 열반응만 진행한 Figure 5(c)는 아크릴레이트 단량체만 사용한 Figure 2(c) 경우와 같이 2273 cm^{-1} 피크가 완전하게 사라져 우레탄 열반응이 100% 진행되었다. 열경화를 먼저 하고 광경화를 진행하는 열-광 복합경화의 경우에는 HEMA와 ICEA 단량체가 하나로 묶여 HEMA-ICEA 단량체를 형성한 후 광반응을 진행하므로, 올리고머 시스템에서도 단량체 시스템과 큰 차이 없이 광반응이 진행되는 것으로 생각된다. 모든 단량체들이 열반응을 진행하는 HEMA와 ICEA(50:50) 단량체 시스템에 비하여 올리고머(PN-3203:BA:HEMA:ICEA/50:30:10:10) 시스템에서는 단 20%의 단량체들만 열경화를 진행하므로 라디칼들의 움직임이 훨씬 쉬울 것으로 예상된다. 그러므로 사슬들의 길이가 충분히 긴 올리고머들이 단량체들과 혼합되어 있는 올리고머 혼합물 시스템에서는 아크릴레이트 단량체 시스템 경우와는 다르게 복합경화 순서에 상관없이 올리고머의 자유 부피에 의해 아크릴레이트 광반응과 우레탄 열반응이 대부분 진행되었다.

열경화를 이용해 HEMA와 ICEA 단량체의 우레탄 반응을 먼저 진행한 후 UV를 조사한 열-광 복합경화의 경우가 광경화만 진행한 경우보다 광반응의 속도가 더 빠르게 진행되는 것을 Figure 3의 단량체 시스템 시분해 FTIR 실험에서 보였다. 올리고머 시스템에서도 동일한 조건으로 시분해 FTIR 실험을 수행하였는데, 단량체만 사용한 시스템에서와 같이 광반응 초기에 열-광 복합경화의 경우가 광경화만 진행한 경우보다 더 빠르게 진행되었다. 이와 같은 FTIR 실험 결과는 Figure 6의 올리고머 시스템의 광 DSC에서도 확인하였다. HEMA와 ICEA가 반응하여 형성된 HEMA-ICEA 다이아크릴레이트 단량체를 이용한 열-광 복합경화 과정에서의 아크릴레이트 경화속도는 광경화만 진행한 경우보다 빠르게 시작하여 반응이 끝나는 것을 올리고머 시스템에서도 볼 수 있었다. 하지만, 이와 같은 경화 공정에 따른 반응속도 차이는 HEMA:ICEA(50:50) 단량체 혼합물 시스템에 비하면 매우 작는데, 이는 열반응을 진행하는 HEMA와 ICEA 단량체가 올리고머 시스템에서는 적은 양(20%)이 포함되어 있기 때문이다.

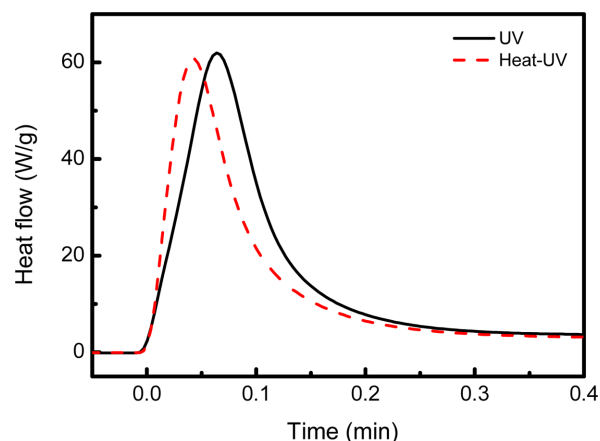


Figure 6. Photo-DSC curves of a mixture of acrylate oligomer and monomers (PN-3203:BA:HEMA:ICEA/50:30:10:10).

결론

우레탄 열반응을 할 수 있는 아크릴레이트 단량체의 UV 광경화 거동을 *in-situ*로 시분해 FTIR 분광실험과 광 DSC 실험을 수행하여 조사하였다. HEMA와 ICEA로 구성된 아크릴레이트 단량체 시스템에서 광경화만 한 경우와 우레탄 열반응 후 광경화를 진행한 열-광 복합경화 경우에 서로 다른 경화 거동을 보였다. 아크릴레이트 그룹이 하나뿐인 HEMA, ICEA 단량체와 비교하면 열반응으로 형성된 HEMA-ICEA 다이아크릴레이트 단량체는 광반응을 진행할 때 분자 당 아크릴레이트 작용기 수가 많아져 더 빠르게 진행되며, 분자 당 아크릴레이트 관능기가 2개이므로 경화되면 고분자 사슬이 가교되어 네트워크 구조를 이루게 된다. 그러므로 열-광 복합경화 경우는 사슬간 가교가 진행되면서 네트워크 구조가 빠르게 형성되고, 그 결과 미반응 단량체들의 네트워크 내 움직임이 제한되어 반응이 제약을 받으므로, 단량체만 광반응을 진행한 경우에 비하여 더 빠른 광반응 속도를 보였고 낮은 경화율을 보였다.

사슬들의 길이가 충분히 긴 아크릴레이트 올리고머를 단량체들과 혼합하여 광반응을 진행하면, 광반응만 진행한 경우보다 열-광 복합경화를 한 경우의 초기 반응속도가 더 빠르게 시작되었다. 이와 같은 실험 결과는 아크릴레이트 단량체만을 사용하여 실험한 경우와 동일하여, 열반응으로 형성된 HEMA-ICEA 다이아크릴레이트 단량체의 광반응 속도가 아크릴레이트 단량체 각각이 반응을 진행한 경우보다 빠르게 진행되었다. 아크릴레이트 단량체만 사용한 경우에는 광반응이 진행되면서 형성되는 사슬들의 조밀한 구조가 활성화된 라디칼들의 움직임을 제약하여 광반응의 전환율이 낮았다. 하지만, 올리고머 시스템에서는 사슬 길이가 긴 다이아크릴레이트 올리고머들의 광반응이 진행되기 때문에 라디칼들이 자

유롭게 움직일 수 있는 공간이 충분하여 광반응이 100% 가깝게 진행되었다. 이와 같이 아크릴레이트 단량체 시스템에 긴 사슬의 아크릴레이트 올리고머를 첨가한 시스템에서도 복합경화 공정이 광경화만 진행한 경우보다 반응은 더 빠르게 진행되었고, 아크릴레이트 경화 정도는 큰 차이 없이 끝까지 진행되었다.

감사의 글: 이 논문은 산업통상자원부의 전략적핵심소재기술개발사업의 지원을 받아 수행된 결과입니다(과제번호: 10053627).

참 고 문 헌

1. C. Decker, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 1067 (2002).
2. J. B. Lee, J. H. Lee, and K. C. Sung, *J. Korean Oil Chem. Soc.*, **29**, 159 (2012).
3. D. B. Kim, *Polym. Korea*, **37**, 184 (2013).
4. M. J. Cho, H. J. Kang, and D. B. Kim, *Polym. Korea*, **41**, 331 (2017).
5. S. S. Back, S. J. Jang, J. H. Lee, D. H. Kho, S. H. Lee, and S. H. Hwang, *Polym. Korea*, **38**, 199 (2014).
6. S. M. Noh, J. W. Lee, J. H. Nam, K. H. Byun, J. M. Park, and H. W. Jung, *Prog. Org. Coat.*, **74**, 257 (2012).
7. S. Park, J. W. Hwang, K. N. Kim, G. S. Lee, J. H. Nam, S. M. Noh, and H. W. Jung, *Korea Aust. Rheol. J.*, **26**, 159 (2014).
8. K. Studer, C. Decker, E. Beck, R. Schwalm, and N. Gruber, *Prog. Org. Coat.*, **53**, 126 (2005).
9. C. Decker, F. Masson, and R. Schwalm, *Macromol. Mater. Eng.*, **288**, 17 (2003).
10. J. W. Bae, J. H. Jung, H. S. Wang, S. H. Kim, I. J. Kim, I. J. Kim, and K. Song, *Polym. Korea*, **41**, 361 (2017).
11. S. D. Maurya, S. K. Kurmvanshi, S. Mohanty, and S. K. Nayak, *Polym. Plast. Technol. Eng.*, **57**, 625 (2018).
12. C. Deker and K. Moussa, *J. Appl. Polym. Sci.*, **34**, 1603 (1987).
13. K. S. Anseth, C. M. Wang, and C. N. Bowman, *Polymer*, **35**, 3243 (1994).
14. K. S. Anseth, K. J. Anderson, and C. N. Bowman, *Macromol. Chem. Phys.*, **197**, 833 (1996).
15. G. H. Kim, D. Y. Kim, H. Y. Park, I. R. Jeon, and K. H. Seo, *Polym. Korea*, **40**, 786 (2016).
16. M. Buback and E. Müller, *Macromol. Chem. Phys.*, **208**, 581 (2007).
17. J. He, Y. Wang, Q. Lin, L. Chen, and X. Zhou, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.*, **46**, 405 (2009).
18. T. Y. Lee, T. M. Ropper, E. S. Jönsson, C. A. Guymon, and C. E. Hoyle, *Macromolecules*, **37**, 3659 (2004).
19. T. Kim, D. Kim, and H. J. Kang, *Polym. Korea*, **41**, 221 (2017).
20. E. Andrzejewska, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 605 (2001).