creative commons

COMMONS DEED

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.

변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

[UCI]I804:24011-200000241290

2011年 2月

碩士學位論文

자가광개시형 실리콘 아크릴레이트의 합성 및 광경화 특성 연구

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

尖 端 部 品 素 材 工 學 科

李 東 勳

자가광개시형 실리콘 아크릴레이트의 합성 및 광경화 특성 연구

Synthesis and Curing properties of Self-Photoinitiating Silicone Acrylate

2011 年 2 月 25 日

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

尖 端 部 品 素 材 工 學 科

李 東 勳

자가광개시형 실리콘 아크릴레이트의 합성 및 광경화 특성 연구

指導敎授 金 炫 暻

이 論文을 工學碩士學位 申請論文으로 提出함.

2010 年 10 月

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

尖 端 部 品 素 材 工 學 科

李 東 勳

李 東 勳의 碩士學位論文을 認准함

委員長 朝鮮大學校 敎 授 崔 載 坤 印

委 員 朝鮮大學校 敎 授 洪 鎭 厚 印

委 員 朝鮮大學校 敎 授 金 炫 暻 印

2010 年 11 月

朝 鮮 大 學 校 大 學 院

목 차

LIST OF TABLES ····· III
LIST OF FIGURES ····· IV
ABSTRACT ····· VI

제 1 장. 자가광개시형 실리콘 아크릴레이트 합성 및 광경화 특성 연구

1. 서 론 ····· 1
1.1 연구 배경 ····· 1
1.2 연구의 목적 ····· 3

2. 실 험 ····· 6
2.1 실험재료 ····· 6
2.2 Silicone Diacrylate의 합성 및 구조분석 ····· 6
2.3 Self-Photoinitiating Silicone Acrylate의 합성 및 구조분석 ····· 7
2.4 배합 및 경화조건 ····· 10
2.5 Photo-DSC(Photo-Differential Scanning Calorimetry) ····· 10
2.6 UV-Visible Spectroscopy ····· 10
2.7 FT-IR/ATR 측정 ····· 10
2.8 진자경도 측정(Pendulum hardness test) ····· 11
2.9 연필경도 측정(Pencil of hardness test) ····· 11
2.10 광택도 측정 ····· 12

2.11 내후성 시험(QUV test) ····· 13
2.12 접촉각 측정(Contact Angle) ····· 13

3. 결과 및 고찰 ····· 17
3.1 SPI SA의 흡광도 측정 ····· 17
3.2 SPI SA의 광경화 거동 연구 ····· 20
3.3 SPI SA의 광경화 특성 연구 ····· 26
3.3.1 광원에 따른 광경화 특성 연구 ····· 26
3.3.2 광경화 분위기에 따른 광경화 특성 연구 ····· 29
3.3.3 모노머의 첨가에 따른 광경화 특성 연구 ····· 32
3.3.4 광증감제 첨가에 따른 광경화 특성 연구 ····· 36
3.3.5 광개시제 첨가에 따른 광경화 특성 연구 ····· 41
3.4 SPI SA의 첨가에 따른 표면 물성 측정 및 분석 ····· 47
3.4.1 SPI SA를 첨가한 도막 분석 ····· 47
3.4.2 SPI SA를 첨가한 도막 물성 측정 ····· 51

4. 결론 ····· 58

LIST OF TABLES

Table 1. Typical UV curable formulation and its functions. ····· 5

Table 2. Formulation of the free radical systems with varying amounts of SPI SA. data values are weight percentage ····· 16

Table 3. Kinetic analysis result for the photopolymerization of SPI SA under condition described in the legend of Figure 7 ····· 25

Table 4. Kinetic analysis result for the photopolymerization of SPI SA under condition described in the legend of Figure 10 ····· 28

Table 5. Kinetic analysis result for the photopolymerization of SPI SA under condition described in the legend of Figure 12 ····· 31

Table 6. Formulation of the free-radical systems with varying amounts of HDDA. Data values are weight percentage ····· 33

Table 7. Formulation of the free-radical systems with varying amounts of sensitizer. Data values are weight percentage ····· 36

Table 8. Kinetic analysis results for the photopolymerization of free-radical formulation in Table 7 under the conditions described in the legend of Figure 15 ····· 38

Table 9. Formulation of the free-radical systems with varying amounts of Norrish I type photoinitiator. Data values are weight percentage 41

Table 10. Kinetic analysis results for the photopolymerization of free-radical formulation in Table 9 under the conditions described in the legend of Figure 12. ····· 44

Table 11. Surface properties of UV-cured coating ····· 51

LIST OF FIGURES

Figure 1. Scheme of Michael reaction mechanism ····· 4

Figure 2. Synthesis of silicone diacrylate ····· 8

Figure 3. Synthesis of self-photoinitiating silicone acrylate ····· 9

Figure 4. Chemical structure of (a)Triethylamine (b)4-(dimethylamine)pyridine (c)2-Hydroxyethylacrylate (d) 5-Dichloro-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxnae (e)Ethylacetoacetate (f)1,8-Diazabicycloundecene (g)2-Hydroxy-2-methyl-phenyl-propan-1-one (h)Trimethyolpropanetriacrylate (i)1,6-Hexandioldiacrylate (j)Tripropaneglycoldiacrylate 15

Figure 5. UV absorption spectra of self-photoinitiating silicone acrylate in tetrahydrofuran ····· 18

Figure 6. Proposed norrish type I(α-cleavage) of Michael acrylic oligomer(SPI SA) after absorption of a UV photon ····· 19

Figure 7. Photo-DSC extherms for the photopolymerization of SPI SA and EB350. isothermal curing temperature : 25℃ ; sample weight : 1.5mg ; sample thickness : ~500㎛ ; light intensity : 93mW/cm^2 ; in nitrogen ····· 22

Figure 8. Percentage conversion profiles for the photopolymerization of SPI SA and EB350 under the conditions described in the legend of Figure 7 ····· 23

Figure 9. Plots of conversion rate, dC/dt, versus degree of conversion, C, for experimental data and the autocatalytic model for SPI SA at a isothermal temperature of 25℃ ····· 24

Figure 10. Photo-DSC exotherms for the photopolymerization of SPI SA according to the lamp. isothermal curing temperature : 25℃ ; sample weight : 1.5 mg ; sample thickness : ~500㎛ ; light intensity : 93mW/cm^2 ; in nitrogen ····· 27

Figure 11. Percentage conversion profiles for the photopolymerization according to the lamp under the conditions described in the legend of Figure 10 ····· 28

Figure 12. Photo-DSC exotherms and percentage conversion profiles for the photopolymerization of SPI SA. isothermal curing temperature : 25℃ ; sample weight : 1.5 mg ; sample thickness : ~500㎛ ; light intensity : 93mW/cm^2 ; atmorsphere laminating polypropylene, nitrogen and air ····· 30

Figure 13. Photo-DSC exotherms for the photopolymerization of SPI SA varying amounts of HDDA. isothermal curing temperature : 25℃ ; sample weight : 1.5 mg ; sample thickness : ~500㎛ ; light intensity : 87mW/cm^2 ; in nitrogen ····· 33

Figure 14. Plot of enthalpy and the induction time for formulation of the free-radical systems with varying amount of HDDA. under the conditions described in the legend of Figure 13 ····· 34

Figure 15. Photo-DSC exotherms for the photopolymerization of formulations A-E listed in Table 8. isothermal curing temperature : 25℃; sample weight : 1.5mg; sample thickness: ~500㎛; light intensity: 93mW/cm^2 ; in nitrogen ····· 36

Figure 16. Percentage conversion profiles for the photopolymerization of formulations A-E under the conditions described in the legend of Figure 15 ····· 37

Figure 17. Photo-DSC exotherms for the photopolymerization of formulations A-E listed in Table 5. isothermal curing temperature : 25℃; sample weight : 3.5mg; sample thickness: ~500㎛; light intensity: 93mW/cm^2 ····· 41

Figure 18. Percentage conversion profiles for the photopolymerization of formulations A-E under the conditions described in the legend of Figure 17. ····· 42

Figure 19. Linear squares of the analysis of the photopolymerization of SPI SA using the result obtained from Photo-DSC to generate the Log[dC/dt] versus Log[(1-C)C^(m/n) ····· 43

Figure 20. FTIR-ATR spectra at the film air-interface of UV-cured films : formulation SUV 1~SUV 5 ····· 46

Figure 21. Intensity ratio of film air-interface for UV-cured film : formulation SUV 1~SUV 5 ····· 47

Figure 22. Photo-DSC exotherms for the photopolymerization of formulations A-E listed in Table 5. isothermal curing temperature : 25℃; sample weight : 3.5mg; sample thickness: ~500㎛; light intensity: 95mW/cm^2 ····· 48

Figure 23. Pendulum hardness of UV-cured formulation SUV1~SUV5 coating films of 30㎛ thickness ····· 52

Figure 24. Superimposition of the contact angle of water and the polarity onto the surface of the SPI SA film by the systems as a function of the SPI SA concentration. ····· 53

Figure 25. Gloss and Haze of UV-cured formulation SUV 1~SUV 5 coating films of 30㎛ thickness ····· 54

Figure 26. Discoloration of UV-cured formulation SUV 1~SUV 5 coating films of 30㎛ thickness upon exposed in a QUV aging. ····· 55

ABSTRACT

Synthesis and Curing properties of Self-Photoinitiating Silicone Acrylate

Lee Dong Hoon
Advisor: Prof. Kim Hyun Kyoung, Ph.D.
Department of advanced parts and materials & Engineering,
Graduate School of Chosun University

Self-Photoinitiating Silicone Acrylate(SPI SA) which can undergo self-initiation under UV irradiation was synthesized by Michael addition of ethyl acetoacetate (Michael donor) with silicone diacrylate (Michael acceptor) in the presence of a base catalyst.

Photoinitiating behaviors of SPI SA have been investigated by photo-differential scanning calorimeter(Photo-DSC). The results showed that SPI SA can be photopolymerized regardless of solely irradiated under UV irradiation. SPI SA photopolymerized more slowly than the traditional system of silicone acrylate containing Darocur 1173 due to the oxygen inhibition. However, the polymerization reactivity and the ultimate conversion were enhanced by the addition of monomer, photoinitiator and sensitizer

Surface properties such as pencil hardness, pendulum hardness, gloss, weathering test, and surface energy of the cured film containing SPI SA was investigated. When used as a reactive photoinitiator in the UV curable coating formulation, SPI SA imparted the excellent flexibility and dispersion to the final coated films due to silicone characteristic with low glass transition and surface energy. Especially, UV cured film containing SPI SA showed the enhanced weathering property than the UV cured system with the conventional photoinitiator.

제 1 장. 자가광개수지형 실리콘 아크릴레이트 합성 및 광경화 특성 연구

1. 서 론

1.1 연구 배경

최근의 코팅 응용 기술은 그 적용 방법이 점점 다양하고 복잡해지고 있으며 코팅 공정도 생산 원가 절감과 대량 생산 등의 이유로 빠르게 변화하고 있다. 이러한 이유로 기술적인 측면에 대한 연구나 경제적인 측면에 대한 코팅기술의 기술 개발이나 새로운 코팅 기술에 대한 요구가 전례 없이 매우 크다. 이미 유럽과 미국 등 선진국의 연구소와 기업에서는 이런 요구에 적절히 대처하기 위해서 많은 연구와 투자를 아끼지 않고 있으며 실제로 이런 노력들이 축적되어 새로운 기술들이 개발되고 있다. 전통적인 열경화 방식의 잉크와 코팅 공업은 피막 형성을 위하여 오븐을 사용하기 때문에 인화성의 유기 휘발 용매를 제거할 공정이 필요하다. 그것으로 인해 발생할 환경적 영향이 그린 이슈 관점에서 볼 때 문제가 되는 것이다. 자외선 경화 코팅은 기존의 경화방식과는 달리 경화 반응을 자외선을 이용함으로서 경화 반응 속도가 수초에서 수십초 사이에 진행되므로 기존의 열경화 방식과는 비교하기 힘들 정도로 빠르며, 그 코팅 피막의 물성은 고광택성과 경도, 내약품성 등을 가지게 되어 기존의 도료나 고분자 코팅보다 우수하고 이로 인해서 여러 분야에 잠재 응용성을 가지고 있다. 현재 국내외의 여러 연구소나 기업에서는 이를 개발 활용하기 위한 연구가 활발히 진행 중이며 전자제품, 광섬유, 유리, 금속 등 다양한 곳에 적용되고 있다.[1,2,3]

이러한 자외선 광경화 코팅 조성물은 라디칼 중합형과 양이온 중합형으로 대별할 수 있으며 기본적으로 반응성 올리고머, 반응성 희석제, 광중합 개시제 및 각종 첨가제로 구성되어 있다. 반응성 올리고머는 자외선 경화제품의 전체적인 특성을 결정하는 가장 중요한 성분 중 하나로서 폴리에스테르계, 폴리에테르계, 우레탄계, 에폭시계, 실리콘

계, 불소계 등이 사용되고 있다. 반응성 희석제는 반응성 올리고머의 가교제, 희석제의 역할을 하며 유변학 적으로 가공성을 우수하게 하는 역할을 하며 자외선 경화제품의 물성에도 영향을 미친다. 광개시제는 자외선 경화에 있어서 필수적인 물질로서 자외선의 에너지를 흡수하여 자유라디칼이나 양이온을 생성함으로써 광중합 반응을 유발시키는 기능을 하고 중합속도나 전체적인 경화도에 많은 영향을 미친다. 기타 첨가제로는 광증감제나 착색제, 증점제, 가소제, 중합금지제, 습윤분산제 등은 사용조건이나 용도에 따라 적절하게 사용되어진다. 이와 같은 내용을 Table 1에 간략하게 요약하여 나타내었다[3,4]. 하지만 기존의 자외선 광경화 코팅에서 필수적으로 첨가된 광개시제는 휘발되거나 피부를 통해 쉽게 흡수될 수 있고 건강에 해로운 영향을 미칠 수 있는 저분자량 다관능성 화합물로서 자외선 경화 후 잔존하는 광개시제가 도막의 노화에 의한 사슬의 끊어짐이나 광택저하, 황변 현상 등을 촉진시키는 역할을 하며 경화 후 도막의 표면으로 이동이 가능하기 때문에 의료, 식료, 화장품관련 분야에서 자외선 경화형 재료의 적용을 제한시키는 것과 같은 다양한 문제를 야기하고 있다. 이러한 단점을 극복하고자 광개시제의 첨가를 최소화 할 수 있는 우수한 반응성의 경화시스템에 대한 연구와 Maleimide/Vinyl ether 시스템과 같이 광개시제의 첨가 없이도 자외선경화가 가능한 free radical 시스템에 대한 연구 등이 진행되고 있다.[4.5.6,7]

1.2 연구의 목적

최근, Zeng 그룹에서는 Michael addition 반응을 이용하여 광개시제의 첨가 없이도 광경화 반응이 가능한 자유라디칼 시스템형 자가광개시형 아크릴레이트를 합성하여 보고하였다. Michael addition 반응은 Michael donor 와 Michael acceptor를 통해서 일어나며 기본적인 메커니즘을 Figure 1에 나타내었다. Michael addition 반응을 이용한 자가광개시형 수지는 합성에 적용 가능한 재료의 선택이 용이하여 다양한 광경화형 모노머에 적용이 가능하며 광개시제의 첨가 없이도 광경화가 가능하다는 장점을 가지고 있다. 이러한 자가광개시수지는 multifunctional urethane oligomer containing pendent acrylate group, water-dispersible acrylate ionomer and multifunctional acrylate with thiols synthetic and method, multifunctional acrylates with cycloaliphatic epoxy compound 등 다양하게 연구되어 있다[8-13].

또한 일반적으로 광경화 수지에 플루오린이나 실리콘등과 같은 특정 원소가 들어 있는 화합물을 사용하면 경화된 코팅의 물성이 향상된다. 그 중 실리콘 화합물은 실리콘이 갖는 특성으로 인하여 유연성, 내열성, 내후성, 내습성을 비롯하여 마찰에 대한 내구성이 우수하다고 알려져 있다. 이러한 이유로 인하여 실리콘을 함유하고 있는 모노머를 사용한 코팅은 전자제품, 광섬유 외피, 유리, 금속 그리고 나무나 플라스틱 등에 널리 쓰이고 있다[14,15].

본 연구는 Michael addition 반응을 이용하여 자가 광개시제 가능한 Self-Photoinitiating Silicone Acrylate(이하 SPI SA)를 합성하고 광경화 조건 및 다양한 인자들에 따른 광경화 특성 변화를 알아보고자 한다. SPI SA를 기존의 자외선 경화형 배합물에 함량별로 첨가하여 도막을 제작하였으며 기존 저분자광개시제를 첨가한 도막과의 표면 특성을 비교 분석하고자 한다.

Table 1. Typical UV curable formulation and its functions.

Ingredient	Typical Amount (wt%)	Function
Oligomer	30~80	Backbone properties, cross linked polymer
Monomer	10~50	Diluent and plasticizer
Photoinitiator	0.5~5	Generation of radical and cataionic
Additive (deformer, dispersion stabilizer, pigment, etc)	0.1~10	Improvement of coating properties

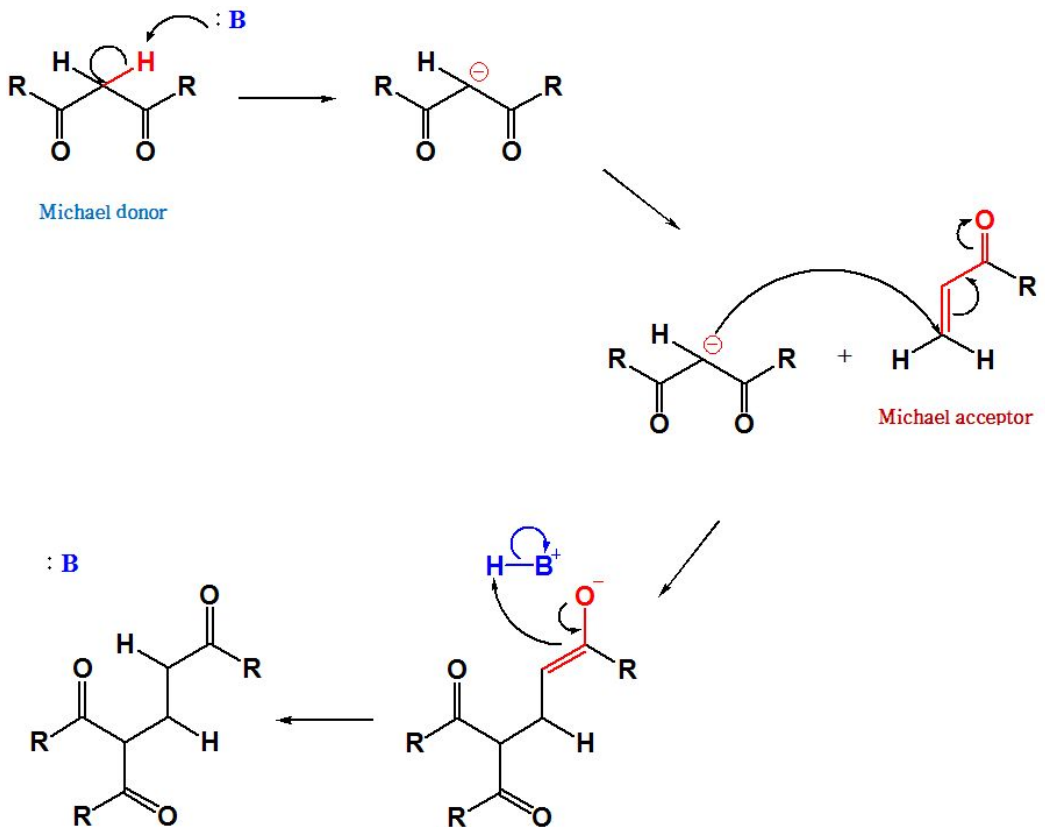


Figure 1. Scheme of Michael reaction mechanism

2. 실 험

2.1 실험재료

2-Hydroxy ethylacrylate(2-HEA), 1,5-Dichloro-1,1,3,3,5,5-hexamethylsiloxane은 Tokyo Chemical Industry 사의 1급 시약을 정제 없이 사용하였다. 촉매로는 4-(dimethylamine)pyridine, Triethylamine 는 Tokyo Chemical Industry 사의 1급 시약을 정제 없이 사용하였다. Michael acceptor는 합성된 Silicone Diacrylate를 사용하였다. Michael donor로서 β-dicarbonyl 공여자 화합물은 Tokyo Chemical 사의 Ethylacetoacetate(EAA)를 정제 없이 사용하였다. 촉매는 Aldrich 사의 1,8-Diazabicycloundecene(DBU)를 사용하였다. 자유라디칼 광반응성 올리고머와 모노머는 Sk Cytec 사의 Polyester acrylate(EB 830), Trimethyol propane triacrylate(TMPTA), Tripropylene Glycol Diacrylate(TPGDA), 1,6-Hexanediol Diacrylate(HDDA)를 사용하였다. Norrish I type(α-cleavage)의 라디칼형 광개시제는 Ciba Speciality Chemical 사의 2-Hydroxy-2-methyl-phenyl-propan-1-one(DAROCUR 1173)를 사용하였다.

2.2 Silicone Diacrylate의 합성 및 구조분석

100ml의 3구 둥근 플라스크에 적가 펀넬을 설치하고 마그네틱 바를 넣은 뒤 0.001mol 4-(dimethylamine)pyridine 0.112g, 0.050mol Triethylamine 5.095g, 0.025mol 2-Hydroxyethylacrylate 2.903g와 THF 30ml 넣은 후 약 15분간 교반시켜준다. 1,5-Dichloro-1,1,3,3,5,5-hexamethylsiloxane과 THF 20ml를 적가 펀넬에 넣고 1시간동안 적하시킨다. 반응 온도는 적가 시키는 1시간 동안은 0℃를 유지시켜주며 적가가 끝난 후에는 실온에서 24시간동안 반응시켰으며 반응이 시작되면 triethylamine hydrochloride가 생성되며 최종적으로 투명한 연노랑 색을 띠는 액상의 생성물을 얻을 수 있으며 이는 ^{1}H-NMR을 측정하여 분자구조를 확인하였고 수득률은 약 64%정도

이었다.

합성된 Silicone diacrylate의 구조 확인은 ^{1}H-NMR(FT-NMR Spectrometer, JEOL사 JNM-LA300)로 분석하였으며, 주파수는 300㎒, 용매는 Aldrich사의 chloroform-d ($CDCl_3$)를 사용하였다.

[^{1}H-NMR Spectrum δ : 6.43 and 5.80(CH_2=$CHCO_2$-), 4.07 and 4.34(-OCH_2CH_2-), 2.25 and 2.16(-$O_2CH_2CH_2$-), 1.04(-$SiCH_2Si$-), 0.08(-$Si(CH_3)_2$-)

Figure 2에 Silicone diacrylate 합성 메커니즘을 나타내었다.

2.3 Self-Photoinitiating Silicone Acrylate의 합성 및 구조분석

100ml의 3구 둥근플라스에 적가 펀넬과 온도계를 설치 한 뒤 0.0023mol SDA(Silicone Diacrylate) 1.034g과 0.000478mol 1,8-Diazabicycloundecene(DBU) 0.07g을 넣고 약 15분간 교반 한 뒤 0.001mol Ethylacetoacetate 0.154g을 적가 펀넬에 넣고 15분간 적하한다. 반응온도는 50℃를 3시간동안 유지시켜주었다. 반응이 완결 되면 투명한 황갈색 액상의 생성물을 얻을 수 있었으며 이는 ^{1}H-NMR을 측정하여 분자구조를 확인하였다. 수득률은 91% 이였다

합성된 Self-Photoinitiating Silicone acrylate의 구조 확인은 ^{1}H-NMR(FT-NMR Spectrometer, JEOL사 JNM-LA300)로 분석하였으며, 주파수는 300㎒, 용매는 Aldrich사의 chloroform-d ($CDCl_3$)를 사용하였다.

[^{1}H-NMR Spectrum δ : 6.43 and 5.80(CH_2=$CHCO_2$-), 4.34 and 4.07(-OCH_2CH_2-), 4.12(-O-CH_2-) 2.23 and 2.15(-C(=O)CH_2CH_2-), 2.09(-C(=O)-CH_3), 1.30(-CH_2CH_3), 0.14(CH_3-Si-CH_3), 0.08(-$Si(CH_3)_2$-)

Figure 3에 Michael addition 반응을 통해서 Silicone Self-Photoinitiating Acrylate를 합성한 메커니즘을 도시하였다. Michael acceptor와 Michael donor로서 합성된 Silicone diacrylate 와 Ethylacetoacetate를 사용하였으며 강염기 촉매를 첨가한 조건에서 Self-Photoinitiating Silicone acrylate를 합성하였다.

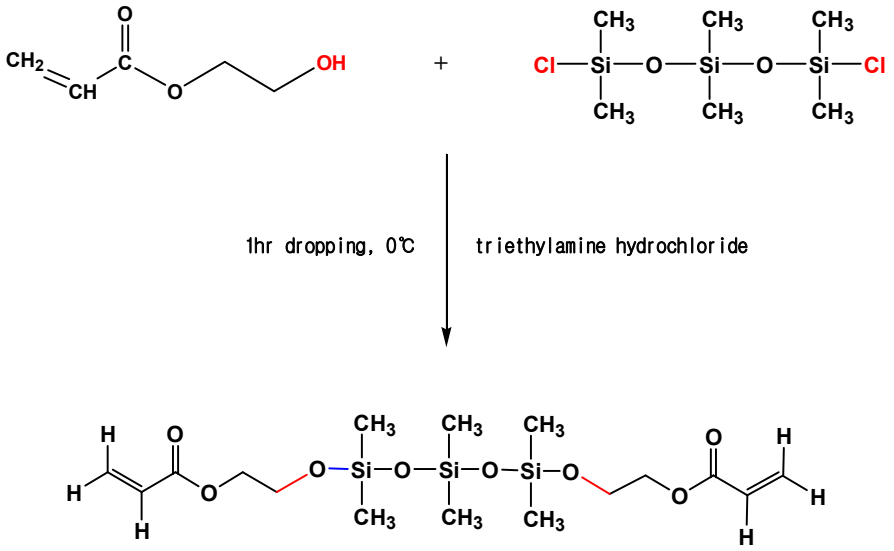


Figure 2. Synthesis of silicone diacrylate

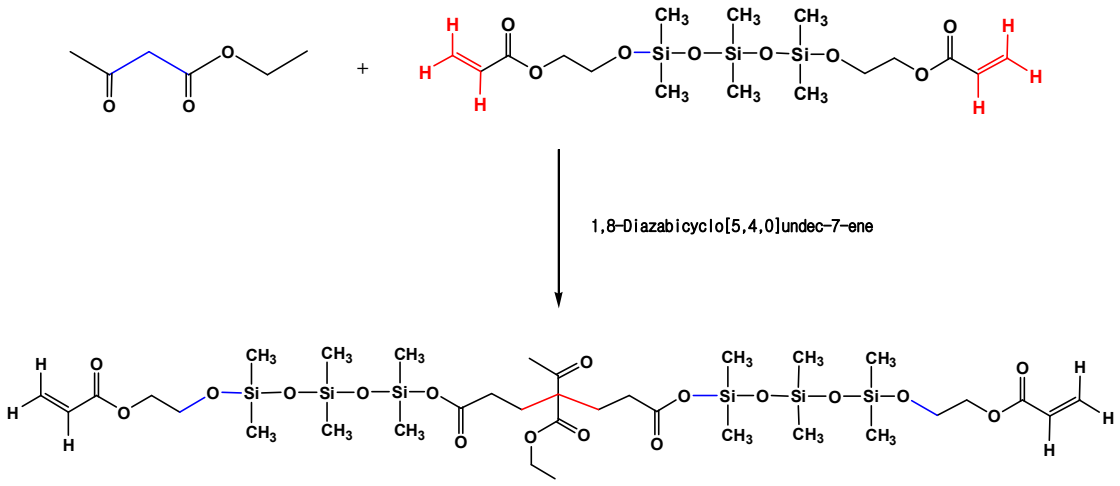


Figure 3. Synthesis of self-photoinitiating silicone acrylate

2.4 배합 및 경화조건

본 실험에서 사용된 자외선 경화수지의 배합은 Table 2.와 같이 SPI SA를 0~15wt% 함량별로 첨가하였다. 경화조건은 기재로서 유리판 위에 30㎛의 두께로 applicator를 이용하여 코팅하였으며 코팅된 도막을 질소분위기에서 3분정도 안정화 시킨 후 메탈할라이드 램프와 중압수은램프가 장치된 자외선경화장치를 이용하여 3.2J/cm^2의 광량조건에서 4.0m/min의 속도로 경화하였다.

2.5 Photo-DSC(Photo-Differential Scanning Calorimetry)

Photo-DSC 실험은 TA Instrument 사의 Photo DSC SYSTEM(TA5000)기기를 이용하여 실험하였다. 광원은 중압수은 램프를 사용하였으며 발광 파장은 225~320nm 조사 시 광량은 93mW/cm^2이었다. 시료는 약 1.5~2.0 mg정도로 알루미늄 팬에 뚜껑 없이 장착시켜 자외선 광에 노출되도록 하였다. 실험결과는 TA Instruments Software로 분석하였다.

2.6 UV-Visible Spectroscopy

합성된 Self-Photoinitiating Silicone Acrylate의 UV 흡광도는 UV-Visible spectrophotometer(OPTIZEN 2120UV)를 사용하여 분석하였다. 합성한 Self-Photoinitiating Silicone Acrylate를 사각형의 평편한 석영 셀에 얇게 도포한 후 0~40sec 동안 자외선에 노출시켜주면서 double beam 방식으로 측정하였다.

2.7 FT-IR/ATR 측정

Self-Photoinitiating Silicone Acrylate의 함량에 따른 코팅도막의 표면 분석을 하기 위하여 FT-IR/ATR(Spectroum GX, Perkin-Elmer)를 사용하여 측정하였다. 입사광 45° 각도로 투과·반사되는 ZnSe를 사용하였으며, scan 횟수는 64회 resolution 16cm^{-1}로 실

험하였다. Self-Photoinitiating Silicone Acrylate가 첨가된 배합물을 자외선 경화 코팅시킨 도막 표면의 ZnSe cell의 샘플 투과 깊이는 2㎛(Ge는 0.5㎛)이다.

2.8 진자경도 측정(Pendulum hardness test)

진자 경도시험은 표면에 볼이 달린 일정 무게의 추가 일정 주기로 왕복하면서 시편 표면을 눌러주게 되는데, 벌크한 도막 전체의 경화도 및 경화밀도 그리고 시편의 점탄성적인 특성에 대한 정보를 제공한다. 진자 경도의 측정 방법에는 KÖnig와 Persoz 방법이 있는데 KÖnig방법이 더 폭넓게 이용되고 있다. 본 실험에서 이용한 KÖnig진자경도(Pendulum hardness rocker 707KP, Sheen Instrument사)는 작은 샘플면적에서도 측정가능하며, 진자가 6°에서 3°로 각도가 감소할 때까지 진동하는 진자의 횟수로서 측정되어 시간(sec)으로 표현된다. 진자는 한 번 왕복하는데 1.4초가 소요된다. 샘플은 경화 후 24시간 경과한 것을 측정하였다.(ASTM D4366)

2.9 연필경도 측정(Pencil of hardness test)

9H-H, F, HB 및 B-6B 등의 경도를 지닌 연필을 일정한 하중 하에서 제조된 도막의 상측으로 향하여 놓고, 약 45°각도로 연필을 붙잡고 약 1.0±0.5kg의 힘을 주어 누르면서 일정한 속도로 밀어 실험하였다. 연필 경도계는 Yoshimittsu사의 Model C221D(ASTM D3363)를 사용하였고 도막은 유리판에 코팅한 것으로 실험값은 10회 측정 후 평균값을 기재하였다.

2.10 광택도 측정

코팅 도막의 광택도는 Sheen사의 Minigloss Ref 161T를 이용하여 입사각과 수광각이 각각 20°일 때의 반사율을 측정하였으며, 기준면의 광택도를 100으로 하였을 때의 백분율로 표시하는 방법으로 실험하였다(ASTM D 523).

2.11 내후성 시험(QUV test)

내후성시험을 위하여 유리 기제위에 30㎛ 두께로 코팅한 시험시편을 Q-panel 사의 Accelerated Weathering Tester(QUV/se)와 313nm 파장의 자외선을 방출하는 UVB-313 램프를 이용하여 시험하였다. 또한 QUV에 의한 내후성시험을 거친 도막의 노화정도를 색의 변화정도로 알아보는 황변도 측정은 X, Y, Z 값을 측정한 후, 얻어낸 값을 식(1)에 대입하여 ΔYI(Yellowness index) 값을 구하게 되었다. 색도 측정은 CIE (Commission Internationale del'Eclairage, 1976) 색채 규정에 의한 색채분별법에 의한 것으로 Minolta사의 Choroma Meter CR-300을 이용하여 측정하였다.

$$\Delta YI = \{(1.28\times-1.06\times Z)/Y\}\times 100 \cdots\cdots (1)$$

X=Red , Y=Green , Z=Blue

2.12 접촉각 측정(Contact Angle)

SPI SA의 함량에 따른 표면 에너지의 변화를 살펴보기 위해서 접촉각 측정은 표면과 물방울 사이에 형성되는 접촉각으로 결정되는데, 20℃의 실온에서 Contact angle meter(SEO model SEO-300)를 사용하여 측정하였다. 용액은 탈이온 증류수 6㎕를 Sessile drop 형태로 코팅의 표면에 하적 하여 표면과 물방울 계면이 확대되어 나타난 모니터를 통해 접촉각을 측정하고, 이를 5회 연속 측정하여 그 평균값으로 나타내었다. Sessile drop 방법은 액을 고체표면에 떨어뜨려 이로 인해 생기는 각을 측정하는 것이

다. 작용하는 힘은 각각 액체-기체, 고체-기체, 고체-액체 간에 작용하는 상호간의 힘으로써 접합 점에서의 크기와 방향을 가지는 벡터로 계면 에너지를 나타내며 이러한 관계를 다음의 Young's equation을 사용하여 나타낸다.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{st} + \gamma_{lv}\cos\Theta \quad \cdots\cdots \quad (2)$$

Θ : contact angle

γij : interfacial energy

(S : Solid, V : Vapor, L : Liquid)

고체의 표면에너지(r_{sv})는 액적의 표면에너지(r_{sl})와 고체의 표면에너지(r_{sv}), 그리고 접촉각(Θ)의 식으로 나타낸다. 이때 액적의 표면 에너지(r_{sl})는 반드시 고체의 표면에너지(r_{sv})보다 커야 한다. 즉 계산된 r_{sv}가 r_{lv} 보다 클 경우에는 액체의 선정을 다시 하여야 한다. 표면 에너지는 계산이 손쉽고 이전에는 많이 이용된 방법으로 두 가지 종류의 용액을 이용하였다. Owens, Wendt, and Kaelble는 액체의 표면에너지는 분산항과 극성항으로 분리된다고 보고식을 더 일반적인 형태로 확장시켰다.

$$\gamma_{SL} = \gamma_s + \gamma_{lv} - 2(\gamma^d_s\gamma^d_{lv})^{1/2} - 2(\gamma^p_s + \gamma^p_{lv})^{1/2} \quad \cdots\cdots \quad (3)$$

이를 Young 식을 대입하여 나타내면,

$$\gamma_{lv}(1 + \cos\Theta) = 2(\gamma^d_s\gamma^d_{lv})^{1/2} + 2(\gamma^p_s\gamma^p_{lv})^{1/2} \quad \cdots\cdots \quad (4)$$

위첨자 d는 고체와 액체사이의 쌍극자-쌍극자, 쌍극자-유도쌍극자, 수소결합 등 확중된 모든 상호작용을 포함한 분산(비극성)성분과 관계있으며, p는 극성(비분선)성분과 관계가 있다. 따라서 R_S는 분산과 극성부분으로 기여된 표면장력 성분의 합으로 표현할 수 있다.

$$\gamma_s = \gamma^a_{dS} + \gamma^p_s \quad \cdots\cdots \quad (5)$$

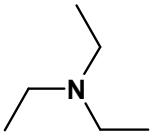
식 (2)은 고체의 표면에너지를 산정하는 방법을 제공한다. 즉 분산 항과 극성 항을 알고 있는 두 액체를 사용하여 접촉각 측정값을 이용 식(2)과 식 (3)을 연립으로 풀면 식(4)에 의하여 표면 에너지를 구할 수 있다.(참고 : 용액의 γ^d_s 와 γ^p_s 의 값은 Kaeble에 의해 주어져있다.) 고체 표면의 polarity를 보기위하여 다음 식으로 계산하여

비교해보았다.

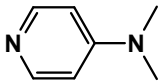
$$X^p = \gamma^p_s/\gamma_s \qquad \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \quad (6)$$

Owens, Wendt, and Kaelble 방법에 의해 측정할 표면에너지(mN/m)에 사용된 용액을 보면 극성용액으로는 water와 비극성 용액으로는 diiodomethane(Aldrich社)을 사용하여 측정하였다.

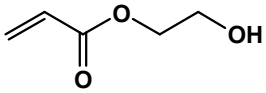
(a)



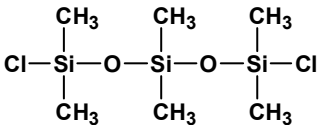
(b)



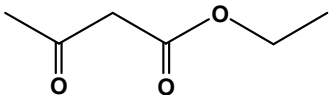
(c)



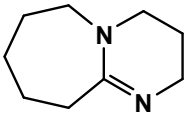
(d)



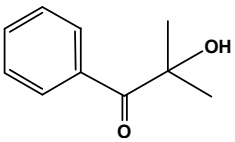
(e)



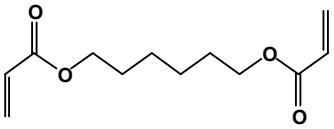
(f)



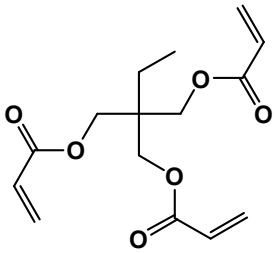
(g)



(h)



(i)



(j)

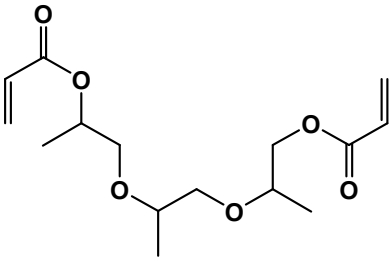


Figure 4. Chemical structure of (a)Triethylamine (b)4-(dimethylamine)pyridine (c)2-Hydroxyethylacrylate (d) 5-Dichloro-1,1,3,3,5,5-hexamethyltrisiloxnae (e)Ethyl acetoacetate (f)1,8-Diazabicycloundecene (g)2-Hydroxy-2-methyl-phenyl-propan-1-one (h)Trimethyolpropanetriacrylate (i)1,6-Hexandioldiacrylate (j)Tripropanegly coldiacrylate

Table 2. Formulation of the free radical systems with varying amounts of SPI SA. data values are weight percentage

	SUV1	SUV2	SUV3	SUV4	SUV5
EB 830[1)]	40	40	40	40	40
TMPTA[2)]	25	25	25	25	25
TPGDA[3)]	20	20	20	20	20
HDDA[4)]	5	5	5	5	5
DC 1173[5)]	4	-	-	-	-
SPI SA	-	3	5	7	10

1) Polyester Oligomer (Sk Cytec)

2) Trimethylol propane triacrylate (Sk Cytec)

3) Tripropylene Glycol Diacrylate (Sk Cytec)

4) 1,6-Hexanediol Diacrylate (Sk Cytec)

5) 2-Hydroxy-2-methyl -1-phenyl-propan-1-one(Ciba Speciality Chemical)

3. 결과 및 고찰

3.1 SPI SA의 흡광도 측정

합성된 SPI SA의 흡광도 및 자외선 흡수 파장 범위를 UV-Visible spectrometer를 이용하여 측정하여 Figure 5에 나타내었다. SPI SA의 자외선 흡수 파장 범위는 220~320nm에서 관찰되었으며 특히 230nm와 290nm에서는 그 흡수피크가 두드러지게 나타났다. SPI SA는 Figure 6과 같은 광분해 메커니즘을 보여준다. 이와 같은 구조 내에서 자외선 흡수가 일어나게 되며 β-diketone unit는 일반적으로 230nm에서 흡수피크를 나타내며 α-substituted β-diketone unit는 290nm에서 흡수피크를 나타낸다. 이러한 흡수 파장 범위를 측정한 결과 합성된 SPI SA는 200~365nm에서 자외선을 방출하는 수은 램프나 메탈할라이드 램프에서 경화 반응이 일어날 것을 예측할 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 고압수은램프가 장착된 Photo-DSC를 이용하여 광경화 거동을 측정하여 보았다.[14-16]

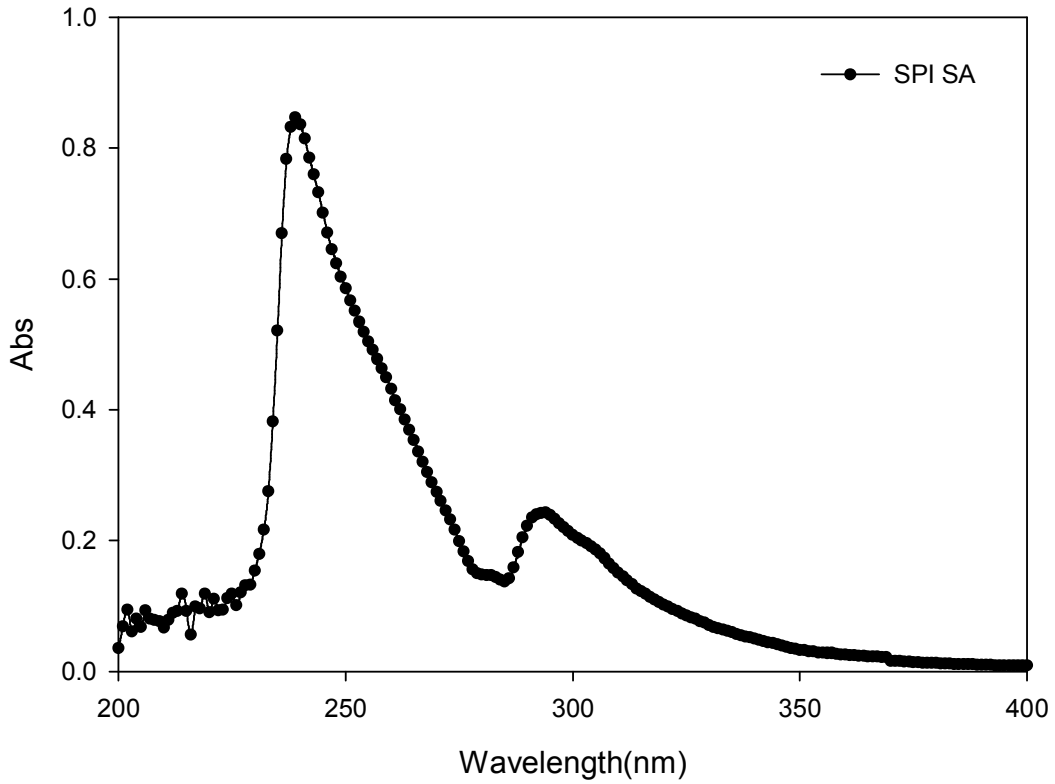


Figure 5. UV absorption spectrum of self-photoinitiating silicone acrylate in tetrahydrofuran

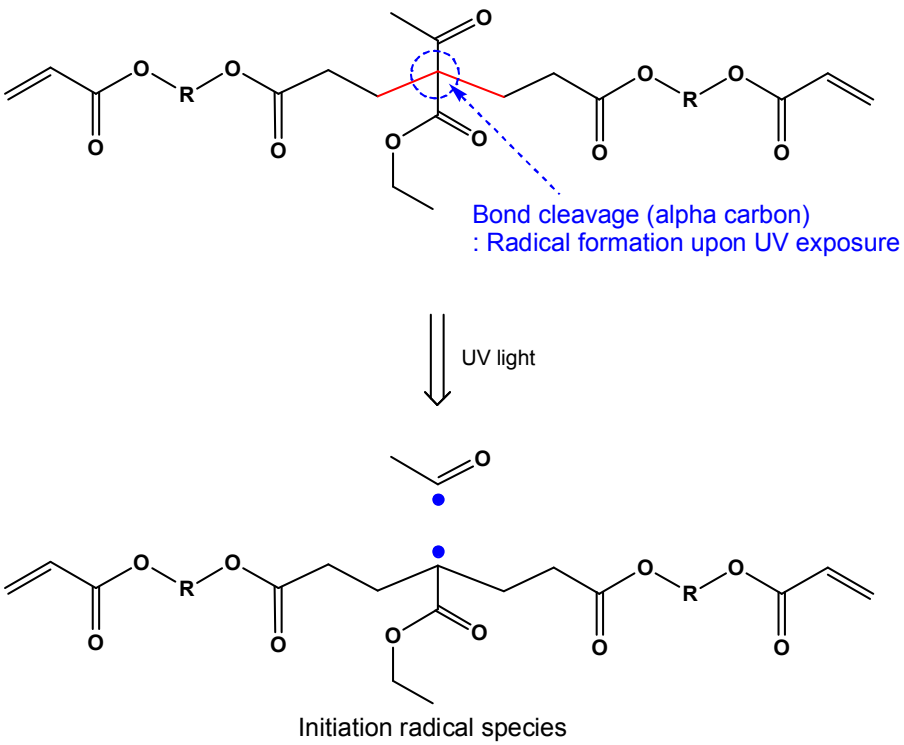


Figure 6. Proposed norrish type I(α-cleavage) of michael acrylic oligomer(SPI SA) after absorption of UV photon

3.2 SPI SA의 광경화 거동 연구

SPI SA의 광경화 특성을 알아보기 위하여 Photo-DSC를 이용하였다. Photo-DSC는 시료의 중합반응으로 인해 발생되는 발열량의 변화로 경화속도 및 경화도에 대한 정보를 얻을 수 있다. 자가광개시에 의한 경화거동을 관찰하고자 광개시제를 첨가하지 않는 SPI SA와 일반적인 2관능기를 가진 실리콘아크릴레이트 모노머(EB 350 sk cytec 社)를 비교하였다. 또한 SPI SA의 광경화 효율을 광개시제가 첨가되지 않은 실험 조건으로 SPI SA와 Norrish I type(α-cleavage)의 광개시제를 1wt% 첨가한 2관능성 실리콘아크릴레이트 모노머와 비교분석 하였다.

Figure 7, 8은 SPI SA와 2관능기를 가진 실리콘아크릴레이트 모노머(EB 350 sk cytec 社), 광개시제 1wt%가 첨가된 이관능성 실리콘아크릴레이트(EB 350 sk cytec 社)의 시간에 따른 발열곡선과 전환율 곡선을 나타낸 것이다. Table 3에는 발열곡선과 전환율 곡선에서 얻을 수 있는 광경화 거동의 파라미터들을 정리하였다. Induction time은 전환율이 1%가 되는데 걸리는 시간으로써 초기 반응속도에 대한 정보를 얻을 수 있으며 Peak maximum은 발열량이 최대값을 가지는 시간으로써 전반적인 반응속도에 대한 정보를 나타낸다. 전환율은 경화 전과정에서 경화 효율을 나타낸다. 또한 반응속도 상수와 반응 차수인 k, m ,n 값은 식(7)에 표현한 바와 같이 자기촉매화 반응 함수에서 얻어질 수 있다. 이러한 자기촉매화 함수를 적용하기 위해서는 Figure 9에서 나타난 바와 같이 전환율이 증가함에 따라 초기반응속도가 급격하게 증가하지만 일정한 전환율에서는 반응속도가 다시 느려지는 자기촉매화 광경화 거동을 보여주어야 한다[17-24].

$$f(C) = C^m(1-C)^n, 0 \le m \le 1, n \ge 1 \qquad \cdots\cdots (7)$$

광개시제를 첨가하지 않는 조건인 Figure 7, 8을 통해서 실리콘아크릴레이트 모노머(EB 350 sk cytec 社)는 광경화가 일어나지 않은 반면 SPI SA는 광경화가 일어나는 것을 알 수 있다. 그러나 SPI SA의 광경화 효율은 광개시제를 첨가한 이관능성 실리콘아크릴레이트 모노머(EB 350 sk cytec 社)에 비해 다소 취약함을 볼 수 있다. Table 3에서도 나타나는데 IT와 PM을 비교하였을 때 상대적으로 광개시제가 첨가된 이관능

성 실리콘아크릴레이트 모노머(EB 350 sk cytec 社)의 반응속도가 SPI SA의 반응속도보다 빠름을 알 수 있었다. 이는 SPI SA의 분자구조의 bulky한 특성 때문인 것으로 생각되어진다. Michael addition 반응에 의해 합성된 SPI SA의 구조는 일반적으로 Michael donor 인 diketo-ester형 물질과 Michael acceptor 인 광반응성 사이트인 acrylate계 물질이 1 : 2의 몰비로 반응하여 분자량이 2배 이상 증가하게 된다. 따라서 상당한 입체장애와 분자량을 가지고 있는 SPI SA는 광중합으로 인해 중합과정에서 radical diffusion이 힘들어지고 상대적으로 사슬의 얽힘은 빠르게 일어난다. 따라서 free radical과 광중합형 반응 분쇄간의 중합확률이 감소하게 되어 경화 반응이 취약하게 진행되는 것이다[25-27].

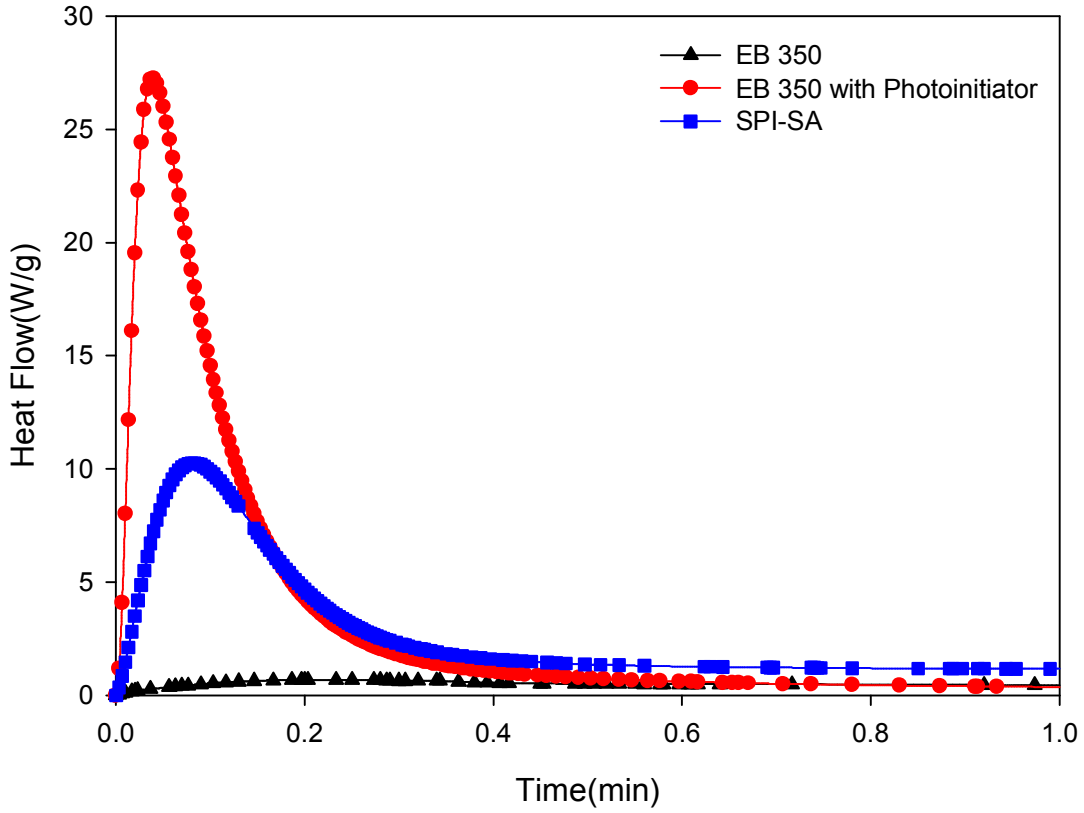


Figure 7. Photo-DSC extherms for the photopolymerization of SPI SA and EB350. isothermal curing temperature : 25℃ ; sample weight : 1.5mg ; sample thickness : ~500㎛ ; light intensity : 93mW/cm^2 ; in nitrogen

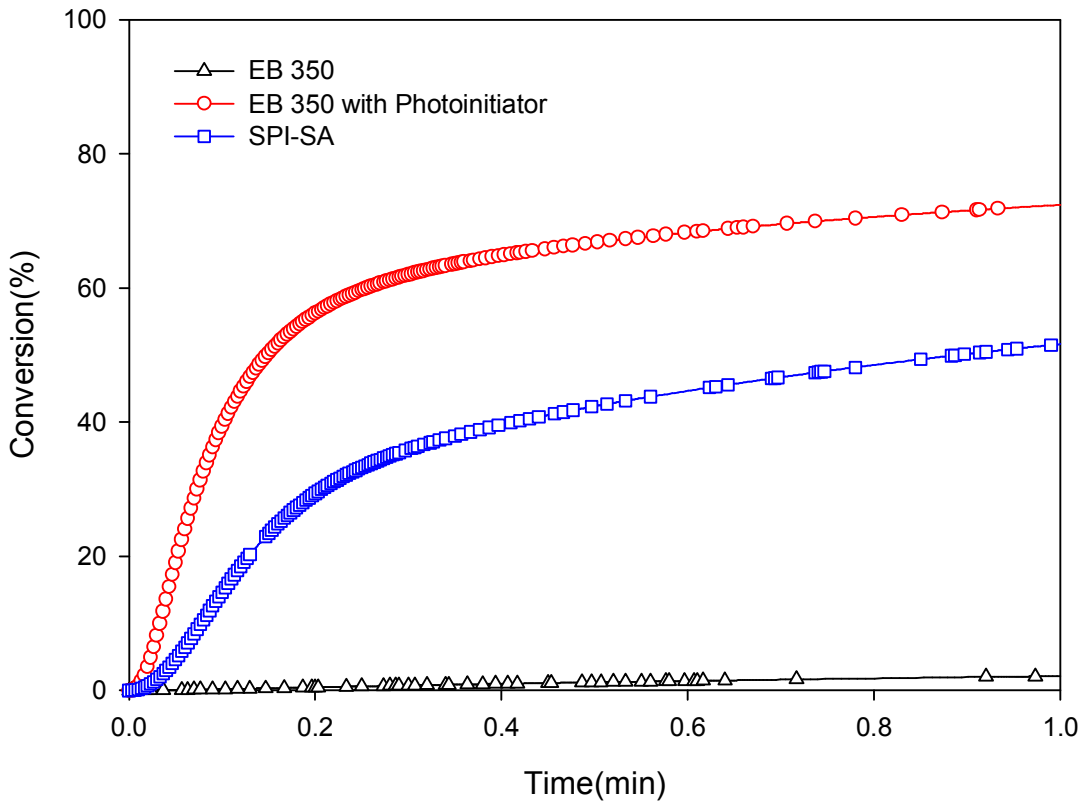


Figure 8. Percentage conversion profiles for the photopolymerization of SPI SA and EB 350 under the conditions described in the legend of Figure 7

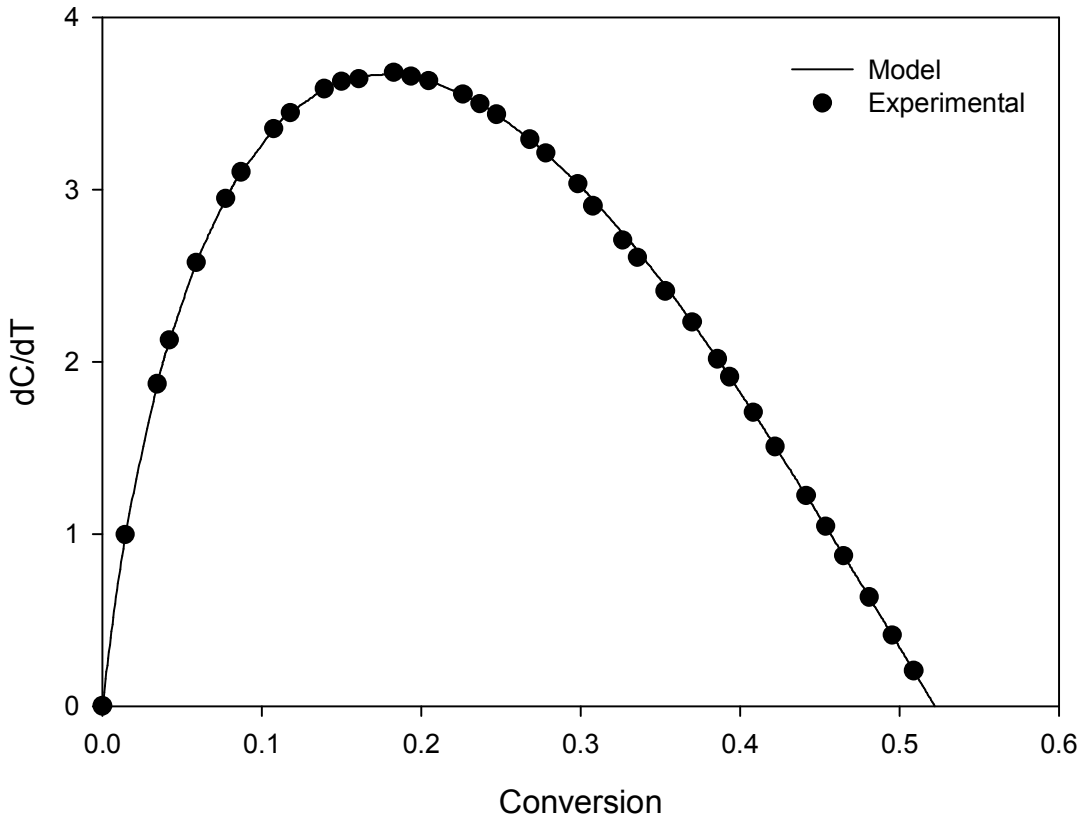


Figure 9. Plots of conversion rate, dC/dt, versus degree of conversion, C, for experimental data and the autocatalytic model for SPI SA at a isothermal temperature of 25℃

Table 3. Kinetic analysis result for the photopolymerization of SPI SA. under condition described in the legend of Figure 7

	Induction time (s)	Peak maximum (min)	Conversion (%)	k (min^{-1})	m	n
EB 350[1)]	-	-	-	-	-	-
EB 350 with PI[2)]	0.72	0.04	71.3%	25.8	0.493	1.65
SPI SA	1.37	0.08	56.2%	16.9	0.507	1.3

1) Silicone Diacrylate (Sk Cytec)

2) 2-Hydroxy-2-methyl -1-phenyl-propan-1-one(Ciba Speciality Chemical)

3.3 SPI SA의 광경화 특성 연구

자가광개시 반응을 통해 취약한 광중합거동을 보인 SPI SA의 경화특성 향상을 위해 5가지의 실험 조건을 가지고 실험을 설계하였다. 각각의 실험 인자는 경화 분위기, 파장별 광원, 모노머, 증감제, 광개시제를 첨가한 화학적인 조건으로 설정하였다. 모노머를 실험요소로 설정한 것은 SPI SA의 분자이동의 용이성(mobility)을 향상시켜 광중합형 반응분쇄의 중합참여확률을 증가시킴으로서 발생하게 되는 경화특성의 변화를 관찰하였다. 그리고 증감제와 자유라디칼을 첨가한 것은 광경화시 개시효율의 향상을 통한 자유라디칼의 생성촉진이나 자유라디칼 자체의 다량 생성조건을 설정시켜줌으로서 발생하는 경화특성의 변화를 관찰하였다. 하지만 일반적으로 사용되어지고 있는 자유라디칼계의 모노머나 증감제, 광개시제를 첨가하여 경화특성의 향상을 모색한 시스템들은 인체유해성이나 도막의 물성 측면에서 볼 때 가급적 첨가하지 않아야 의미가 있다. 따라서 인체와 환경에 유해한 자유라디칼계 화합물의 첨가보다 광경화 공정을 개선시켜 광경화 효율을 높여보고자 광경화 분위기와 효율적인 광원에 따른 SPI SA의 광경화 특성의 변화를 살펴보았다[1,2,24].

3.3.1 광원에 따른 광경화 특성 연구

자외선 광경화시 광원의 자외선 방출 파장 범위는 광경화 효율에 많은 영향을 미친다. 광개시제의 자외선 흡수 파장 범위와 광원의 자외선 방출 파장 범위가 서로 다르게 되면 광경화 반응이 일어나지 않는다. 따라서 본 실험에서는 광원에 따라 SPI SA의 광경화 거동의 변화를 살펴보고자 200~320nm의 범위에서 자외선을 방출하는 고압수은 램프, 365nm와 405nm 집중적으로 자외선을 방출하는 LED 365 램프와 LED 405 램프를 이용하였다.

Figure 10, 11은 광원에 따른 발열 곡선과 전환율 곡선을 나타내었다. Table 4에서는 발열 곡선과 전환율 곡선에서 얻을 수 있는 광경화 거동의 파라미터들을 정리하였다. 광원에 따른 SPI SA의 광경화는 UV-Visible spectrum에서 예측할 수 있었듯이 200~320nm에서 자외선 발광 파장 범위를 가지는 고압수은램프에서 광경화 반응이 일어나는 것을 확인 할 수 있었다.

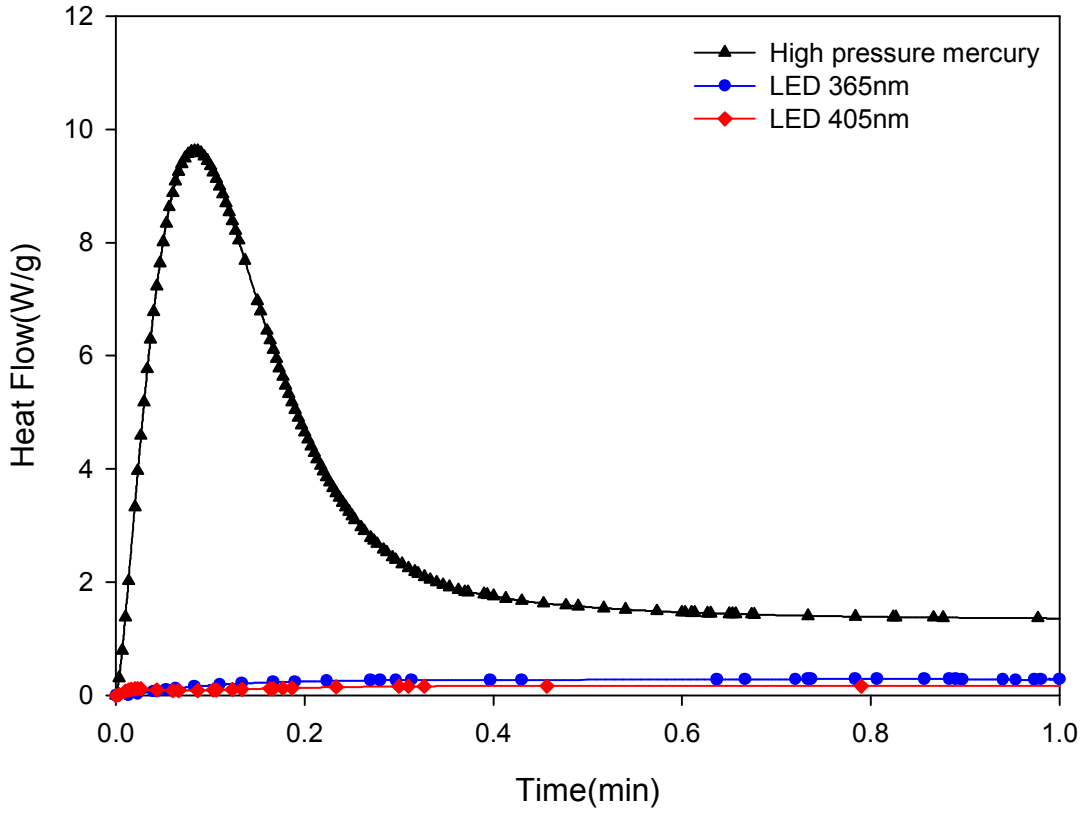


Figure 10. Photo-DSC exotherms for the photopolymerization of SPI SA according to the lamp. isothermal curing temperature : 25℃ ; sample weight : 1.5 mg ; sample thickness : ~500㎛ ; light intensity : 93mW/cm^2 ; in nitrogen

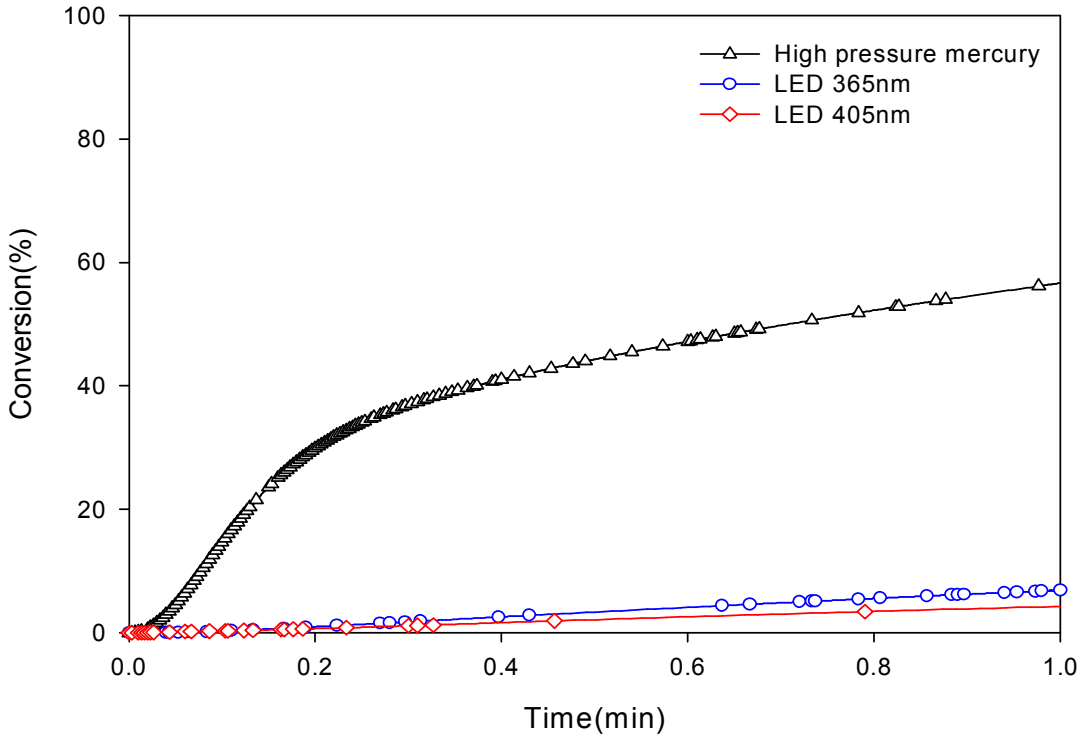


Figure 11. Percentage conversion profiles for the photopolymerization according to the lamp under the conditions described in the legend of Figure 10

Table 4. Kinetic analysis result for the photopolymerization of SPI SA. under condition described in the legend of Figure 10

	Induction time (s)	Peak maximum (min)	Conversion (%)	k (min^{-1})	m	n
Mercury Lamp	1.37	0.08	56.2	16.9	0.507	1.30
LED 365nm	-	-	-	-	-	-
LED 405nm	-	-	-	-	-	-

3.3.2 광경화 분위기에 따른 광경화 특성 연구

일반적으로 이루어지는 광경화 반응에서 라디칼 중합 시 산소 저해 현상이 발생한다. 산소 저해 현상이란 공기 중이나 배합물 내에 갇혀 있는 산소가 자외선 경화 과정을 방해하는 현상을 말한다. 산소 저해 현상으로 인해 도막 표면의 미경화 현상이 일어나며 사슬의 길이가 짧아지며 전환율이 낮아진다. 현재까지 산소가 광경화거동과 도막의 표면에 미치는 영향을 살펴보기 위한 다양한 방법들이 연구되어 왔다. 산소 저해 현상의 물리적인 극복방법으로는 Polypropylene film으로 laminating하거나 Nitrogen, Cabon dioxide, Helium과 같은 비활성 기체로 대기의 분위기를 조성하는 방법이 있으나 필름 제거에 어려움이 따르고 비싸다는 단점이 있다. Hoyle은 산소저해 현상을 극복하기 위해 화학적인 방법으로 amine. thiols, N-vinyl amides를 자외선 경화수지에 첨가하는 방법을 제시하였으나 내후성 저하, 냄새, 황변 등이 일어나는 단점을 가지고 있다[31-36].

본 실험에서는 합성된 SPI SA의 경화 분위기에 따른 광경화 특성을 알아보고자 하였다. 경화 분위기는 질소 퍼징과 Polypropylene film으로 laminating하는 방법을 이용하여 산소 저해 현상을 최소화 하였다. Figure 12는 SPI SA의 광경화 분위기에 따른 경화특성의 변화를 발열곡선과 전환율 곡선으로 나타내었다. 그 결과 합성된 SPI SA는 산소가 존재하는 대기 분위기에서는 경화 반응이 거의 일어나지 않았으며 산소의 차단을 최대화한 질소 분위기와 Polypropylene film으로 Laminating하였을 때에 경화 반응이 진행되고 있는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 실리콘 그룹이 가지는 우수한 기체투과도 현상으로 인해서 산소의 침투가 더 깊게 일어남으로서 광경화시 산소가 존재하는 분위기에서는 경화 반응이 진행되지 않는 것으로 판단된다[14,37-40].

Table 5는 위의 발열곡선과 전환율 곡선으로부터 얻을 수 있는 광경화 거동의 파라미터들을 정리 하였다. 그 결과 질소분위기에서 가장 빠른 반응속도를 가지고 있는 것을 Induction time, Peak maxium 과 반응속도 상수인 k 값으로부터 알 수 있었다. 하지만 전환율은 Polypropylene film으로 Laminating하였을 때 비교적 높은 값을 가지는 것으로 나타났다. 이와 같은 현상은 질소 분위기보다는 Polypropylene film으로 Laminating하는 방법이 산소 차단이 비교적 우수하다는 결론을 얻을 수 있었으며 초기 반응속도가 다소 느린 것은 Polypropylene film에서 일어나는 자외선 광의 굴절 및 차단효과에 의한 것으로 판단된다.

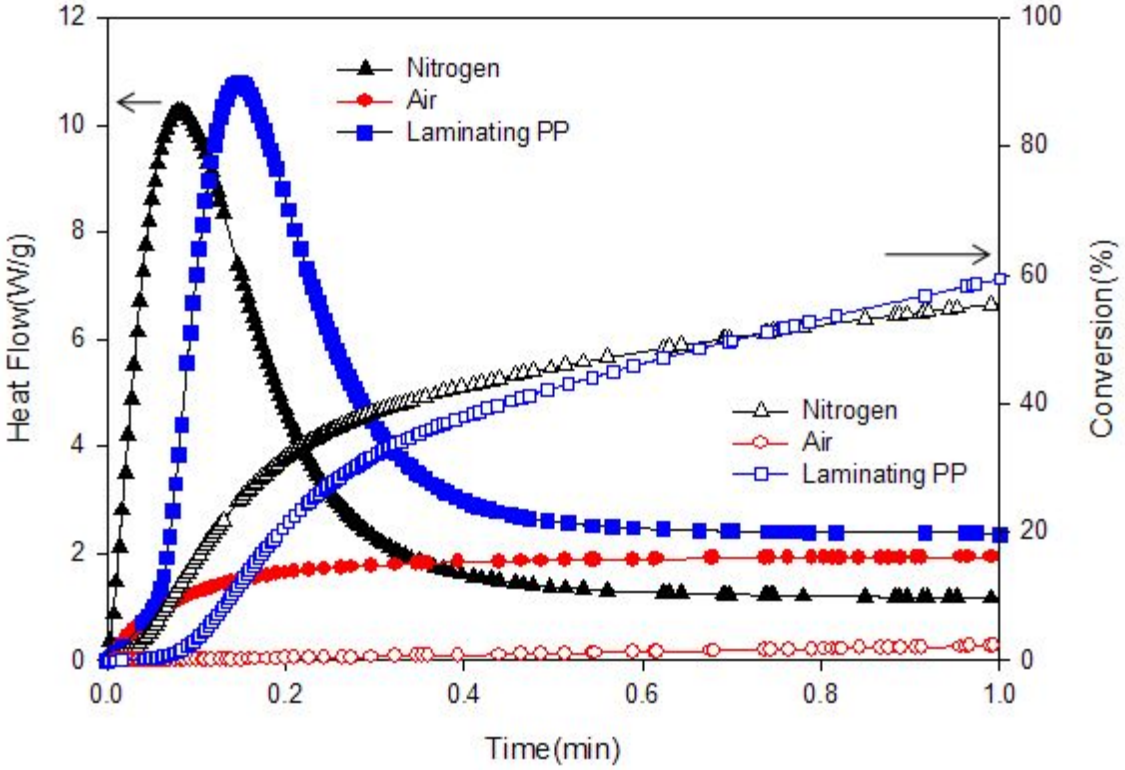


Figure 12. Photo-DSC exotherms and percentage conversion profiles for the photopolymerization of SPI SA. isothermal curing temperature : 25℃ ; sample weight : 1.5 mg ; sample thickness : ~500㎛ ; light intensity : 93mW/cm^2 ; atmorsphere laminating polypropylene, atmorsphere nitrogen and air

Table 5. Kinetic analysis result for the photopolymerization of SPI SA. under condition described in the legend of Figure 12

	Induction time (s)	Peak maximum (min)	Conversion (%)	k (min^{-1})	m	n
Air	-	-	-	-	-	-
Nitrogen	1.37	0.08	56.2	16.9	0.507	1.30
Laminating PP	4.32	0.15	60.2	18.3	0.618	1.47

3.3.3 모노머의 첨가에 따른 광경화 특성 연구

본 실험에서는 가교제 역할과 사슬의 유동성을 향상시킬 수 있는 자유라디칼형 모노머를 첨가하여 광경화 특성의 변화를 관찰하였다. 실험에 사용한 모노머는 상업적으로 이용되고 있는 이관능성 아크릴레이트 모노머(HDDA sk cytec 社)로서 각각의 배합에 0~20wt%까지 첨가하여 각각의 광경화 특성을 Photo-DSC를 통해 관찰해보았다[6,7]. Figure 12는 SPI SA의 자가광개시 반응에 의한 발열곡선과 HDDA 모노머의 첨가량이 증가함에 따라 변화되는 발열곡선을 관찰할 수 있었다. HDDA 모노머가 첨가 될수록 최대 발열량이 증가되고 초기반응속도가 빨라지는 경향을 관찰 할 수 있었다. 이는 HDDA 모노머의 첨가로 인해 SPI SA의 경화특성이 향상됨을 의미한다. Figure 13에 나타낸 엔탈피와 Induction time 곡선을 살펴본 결과 모노머를 첨가한 경우 모든 시스템의 발열량이 증가하는 것을 관찰 할 수 있었다. 이는 반응에 첨가된 모노머가 가교제로서 더 많은 아크릴레이트를 제공하기 때문에 더 많은 발열량을 내는 것으로 판단된다. 모노머가 10wt% 첨가되었을 때 초기반응이 보다 일찍 발생되었음을 알 수 있었다. 하지만 초기반응속도를 보면 SPI SA에 HDDA 모노머가 15wt% 이상 첨가된 조건에서는 오히려 점차적으로 느려지는 것을 알 수 있었다. 이는 첨가된 HDDA 모노머의 함량이 10wt%일 때 상대적으로 거대분자인 SPI SA 사슬의 유동성이 향상되었고 그로 인해 자유라디칼의 확산이 보다 원활해져 반응속도가 증가되었다[1,10-12,24,26].

15wt%이상 HDDA 모노머가 첨가되면 사슬의 유동성이 향상되어 초기반응속도가 빨라지지만 HDDA의 첨가가 많아질수록 HDDA의 취약한 반응성과 자유라디칼을 생성시킬 수 있는 SPI SA의 함량이 감소하게 된다. 그 결과 초기반응속도가 점차적으로 느려지는 것을 관찰할 수 있었다. 즉 SPI SA에 광반응성 모노머를 첨가하였을 경우 가교제 및 사슬의 유동성 향상에 따라 경화도와 반응속도의 향상을 가져오지만 일정이상의 모노머의 첨가는 반응성 저하와 자유라디칼의 생성을 감소시킴으로서 결과적으로 그 반응속도가 감소되는 것을 알 수 있었다. 그리고 모노머의 첨가에 따라 향상된 SPI SA의 경화도 또한 71% 정도였으며 일반적인 자외선 경화효율보다는 다소 취약함을 알 수 있었다. 따라서 모노머에 의한 유동성 향상이 SPI SA의 경화향상에 한계가 있음을 확인 할 수 있었다.

Table 6. Formulation of the free-radical systems with varying amounts of HDDA. data values are weight percentage

	A	B	C	D	E
SPI SA	100	95	90	85	80
HDDA[1)]	0	5	10	15	20

1) 1,6-Hexanediol Diacrylate (Sk Cytec 社)

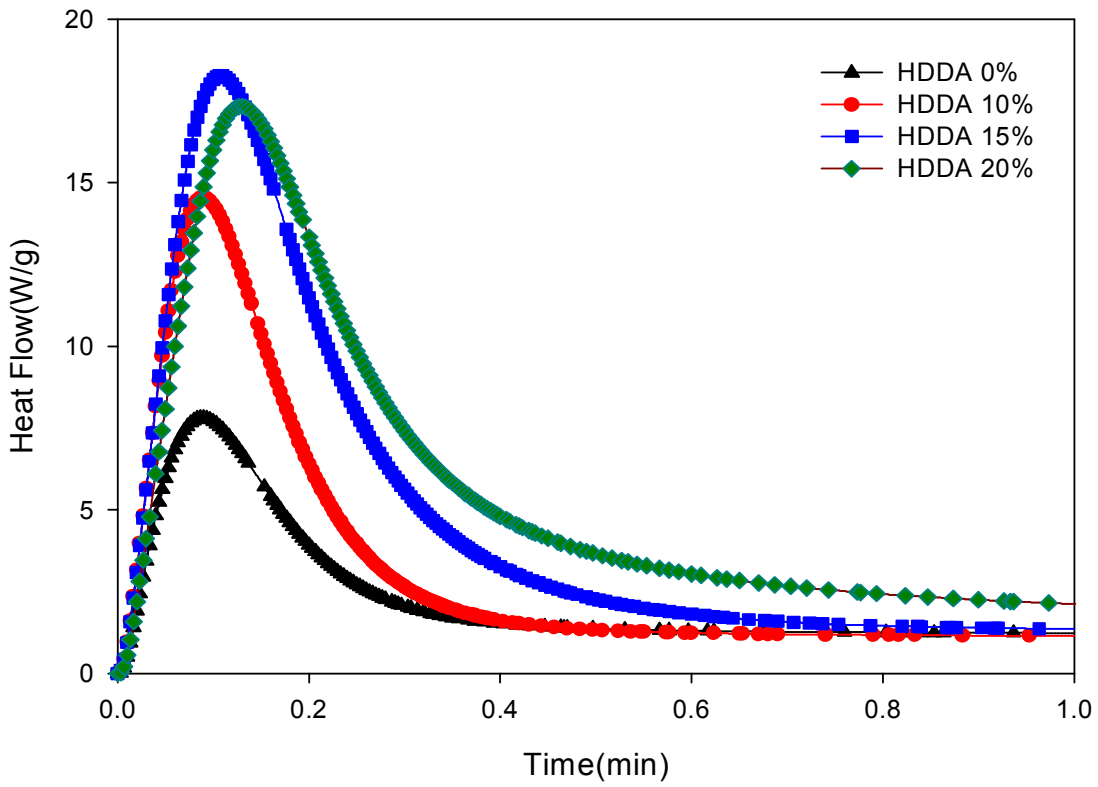


Figure 13. Photo-DSC exotherms for the photopolymerization of SPI SA varying amounts of HDDA. isothermal curing temperature : 25℃ ; sample weight : 1.5 mg ; sample thickness : ~500㎛ ; light intensity : 87mW/cm^2 ; in nitrogen

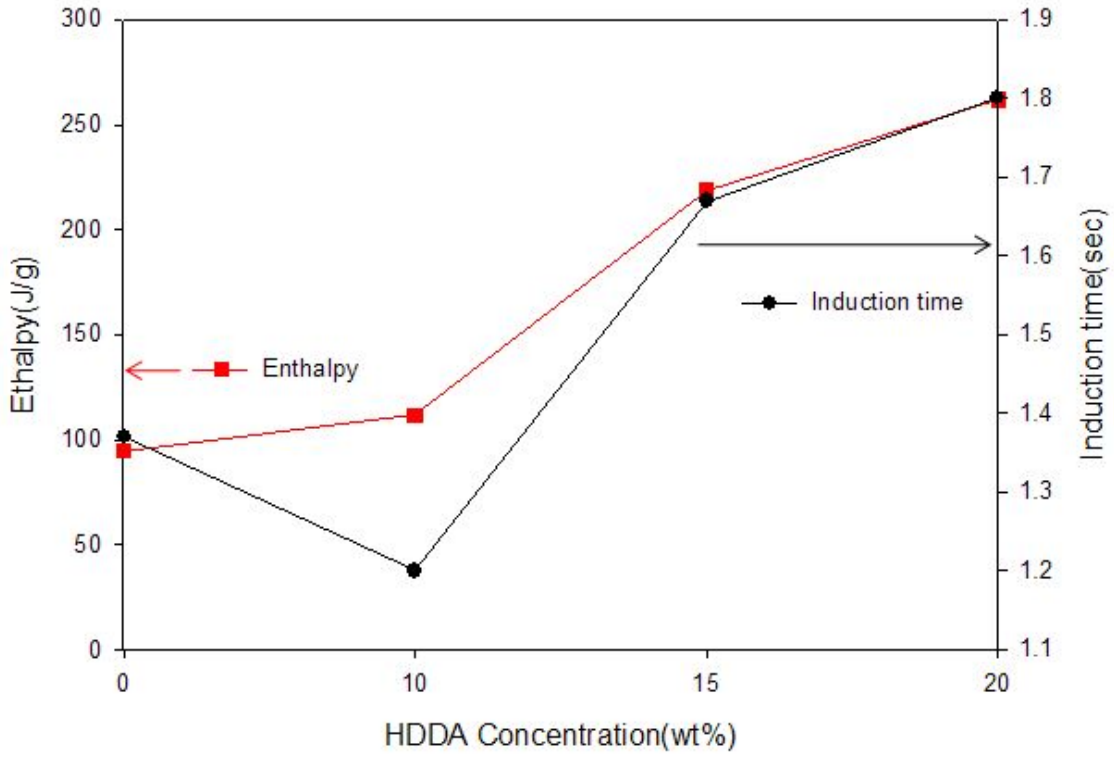


Figure 14. Plot of enthalpy and the induction time for formulation of the free-radical systems with varying amount of HDDA. under the conditions described in the legend of Figure 13

3.3.4 광증감제 첨가에 따른 광경화 특성 연구

일반적으로 증감제 자체로는 자외선 조사에 의해서 활성되지 않지만 개시제와 함께 사용하면 광개시제를 단독으로 사용할 경우 보다 광개시제의 효율을 높이는 역할을 한다. 자외선 광에 의해 ground 상태에서 excited 상태로 여기된 후 광개시제의 에너지를 전달하여 활성 중간체 형성을 용이하게 해주는 역할을 한다. 이러한 역할을 하는 증감제를 이용하여 SPI SA의 경화특성 향상을 시도해보았다. 티옥산톤계열의 ITX 증가제를 0~1wt% 범위에서 첨가하여 각각의 조건에서 경화특성을 관찰하여보았다. 실험을 통해 Figure 15와 같은 발열량의 변화와 Figure 16과 같은 전환율의 변화를 살펴볼 수 있었으며 관련된 반응속도 인자들을 Table 7에 나타내었다[29-31,41].

Figure 15의 발열곡선을 관찰해 본 결과 증감제가 첨가될수록 최대 발열량이 증가되고 발열반응이 보다 빨리 시작됨을 관찰할 수 있었다. 이는 개시반응이 빠르게 진행되고 활발한 사슬 성장반응도 진행되었음을 의미한다. 하지만 반응의 종결을 의미하는 발열의 감소 또한 상대적으로 빠른 시간에 나타났다. 전체적인 증감제가 첨가된 발열곡선의 경우 0.6min 이후에는 발열이 관찰되지 않았는데, 이는 0.6min 이전의 시점에 반응이 모두 종결되었음을 의미한다. 이와 같은 발열곡선 거동은 SPI SA에 증감제가 첨가됨에 따라 광개시효율이 증가되어 초기 개시반응이 향상된 현상에 의한 것으로 그 반응이 아주 짧은 시간동안에 아주 빠른 속도로 진행되었음을 의미하고 있다[25,26].

Figure 16의 전환율 곡선을 살펴본 결과 증감제를 첨가한 경우 첨가하지 않은 시스템에 비해 전환율의 증가가 보다 더 빠른 시간 안에 관찰되었다. 즉 초기반응이 보다 앞서 발생되었음을 알 수 있었다. 하지만 최종전환율을 보면 SPI SA에 증감제가 0.75wt%이상 첨가된 조건에서는 오히려 감소하는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 경향은 Table 6을 통해서 다시 확인할 수 있었다. 전환율은 증감제가 0.5wt% 첨가되었을 때 가장 높은 수치를 보였으며 그 이상의 증감제가 첨가된 조건에서는 그 값이 오히려 감소되어지는 경향이 관찰되었다. 이와 같은 결과는 증감제의 첨가에 의한 개시효율의 증대로 반응속도는 증가되었지만 빠른 초기반응 속도로 인하여 가교된 사슬 내에 미반응 자유라디칼이 증가함에 따라 결과적으로 증감제의 첨가가 0.75wt% 이상인 조건에서부터는 오히려 전환율이 감소되어지는 결과를 가져온 것으로 보인다.

Table 7. Formulation of the free-radical systems with varying amounts of sensitizer. data values are weight percentage

	A	B	C	D	E
SPI SA	100	100	100	100	100
ITX[1)]	0	0.25	0.5	0.75	1

1) Isopropylthioxanthone (First Chemical Corporation)

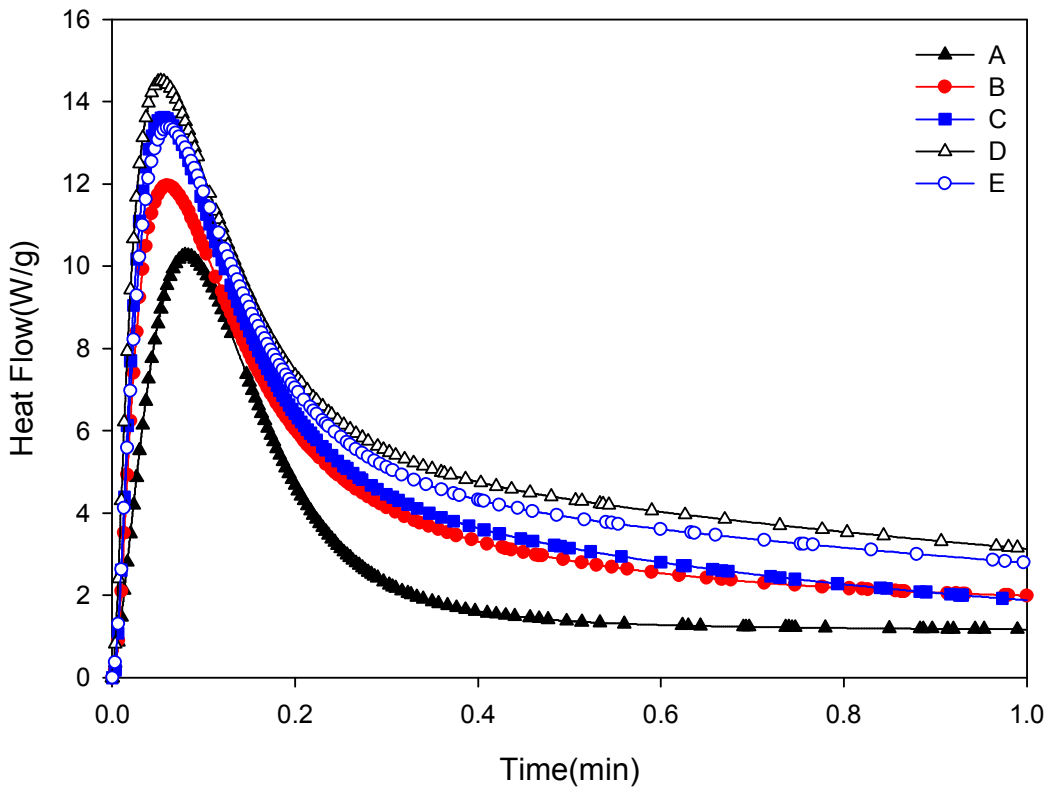


Figure 15. Photo-DSC exotherms for the photopolymerization of formulations A-E listed in Table 7. isothermal curing temperature : 25℃; sample weight : 1.5mg; sample thickness: ~500㎛; light intensity: 93mW/cm^2 ; in nitrogen

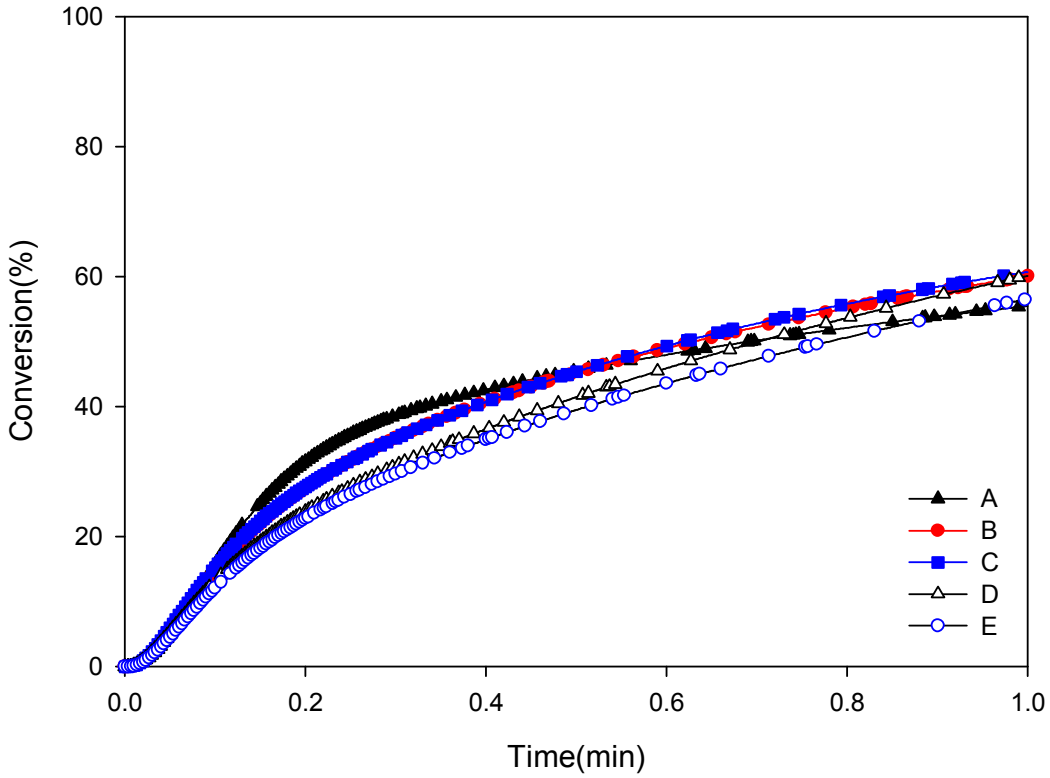


Figure 16. Percentage conversion profiles for the photopolymerization of formulations A-E under the conditions described in the legend of Figure 15

Table 8. Kinetic analysis results for the photopolymerization of free-radical formulation in Table 7 under the conditions described in the legend of Figure 15

	Induction time (s)	Peak maximum (min)	Conversion (%)	k (min^{-1})	m	n
A	1.37	0.08	56.2	16.9	0.507	1.30
B	1.32	0.07	60.5	21.4	0.412	1.29
C	1.26	0.06	62.4	22.8	0.377	1.31
D	1.14	0.05	58.0	24.1	0.332	1.27
E	1.13	0.05	57.3	24.3	0.312	1.25

3.3.5 광개시제 첨가에 따른 광경화 특성 연구

SPI SA 시스템에 자유라디칼 생성증가와 확산을 향상시키기 위하여 free radical type의 광개시제를 첨가하여 경화특성의 변화를 관찰해보았다. 광개시제는 hydroxy-alkyl-phenone 계열의 2-Hydroxy-2-methyl -1-phenyl-propan-1-one(DARO CUR 1173)을 사용하였다. 광개시제의 함량을 0~2wt%로 증가시켜 각 시스템의 경화특성을 관찰해보았다. 실험을 통해 Figure 17과 Figure 18과 같은 발열변화와 전환율의 변화결과를 나타냈다. 이들의 광경화거동과 관련된 광경화 파라미터들을 Table 9에 나타냈다[17-21].

Figure 17에서 보면 광개시제가 첨가될수록 최대 발열량이 늘어나고 발열이 시작되는 시점이 보다 빨리 나타나는 경향을 나타냈다. Figure 18의 전환율 곡선을 살펴보면 SPI SA에 광개시제가 첨가됨으로 인해 전환율의 증가가 두드러짐을 알 수 있는데 광개시제의 첨가량이 1.5wt%인 조건에서 가장 높은 전환율이 관찰되었다. 이와 같은 경향은 Table 9의 결과를 통해 다시 확인할 수 있는데 반응속도와 관련된 IT값과 PM값의 비교를 통해 광개시제가 첨가될수록 그 반응속도가 증가되어지는 것을 알 수 있다. 전환율은 광개시제가 2wt% 첨가 조건에서 85.0%로 가장 우수하였으며 2wt% 이상의 첨가조건에서는 그 값이 다소 감소되어졌다. 이와 같은 현상은 앞서 살펴보았던 증감제에 의한 현상과 유사한 현상으로 광개시제가 첨가됨에 따라 SPI SA에 보다 많은 개시종(free radical)이 생성되고 그로 인해 반응속도가 향상되었다. 하지만 radical diffusion이 취약한 SPI SA는 그 반응속도의 증가와 함께 종결반응이 보다 일찍 발생되어 2wt% 이상의 광개시제 첨가조건에서는 경화도가 다소 감소되었다[1,4].

그리고 앞서 살펴보았던 증감제를 이용한 시스템과 광개시제를 이용한 시스템을 비교해봤을 때 두 시스템 모두 일정한 범위 내에서는 반응속도의 증가로 인해 경화도가 증가되어지는 시스템이었다. 그러나 그 반응속도가 과도하게 증가될 때는 반응하지 못하고 사슬 내에 존재하는 미반응 자유라디칼들로 인해 오히려 경화도가 감소되어지는 경향 또한 관찰되었다. 하지만 광개시제를 이용한 시스템이 증감제를 이용한 경우보다 훨씬 경화도가 높음을 알 수 있었다. 이는 증감제와 광개시제 각각의 역할의 차이 때문이라 생각된다. 증감제에 의한 반응속도의 증가는 개시효율에 향상에 의한 free

radical의 생성촉진에 그 원인이 있었다. 하지만 광개시제가 첨가되었을 때는 free radical 자체가 다량으로 반응에 첨가된 경우로서 개시효율의 촉진에 의해 향상되어지는 시스템보다 훨씬 더 반응사이트를 생성되어 최종적으로는 그 경화도가 훨씬 높게 관찰되었다. 그리고 SPI SA에 free radical type의 광개시제를 첨가한 실험결과를 일반적인 광경화형 물질과 비교해보면 SPI SA가 상대적으로 반응성이 더 우수함을 알 수 있었다. 일반적인 광경화형 물질은 대부분 광개시제가 0.5~1.5wt% 정도로 소량 첨가시 그 경화도가 매우 취약하다[33,37]. 하지만 SPI SA의 경우 소량의 광개시제의 첨가만으로도 80%내외의 전환율을 갖는 만족스러운 경화가 가능하였다. 이는 SPI SA의 자가광개시 반응성에 의한 것으로 광개시제에 의한 자유라디칼과 자가광개시 반응에 의한 자유라디칼의 연쇄적인 반응참여로 상승작용을 일으켜 나타나는 결과로 생각된다.

Table 9. Formulation of the free-radical systems with varying amounts of norrish I type photoinitiator. data values are weight percentage

	A	B	C	D	E
SPI SA	100	100	100	100	100
DC1173[1)]	0	0.5	1	1.5	2

1) 2-Hydroxy-2-methyl -1-phenyl-propan-1-one(Ciba Speciality Chemical 社)

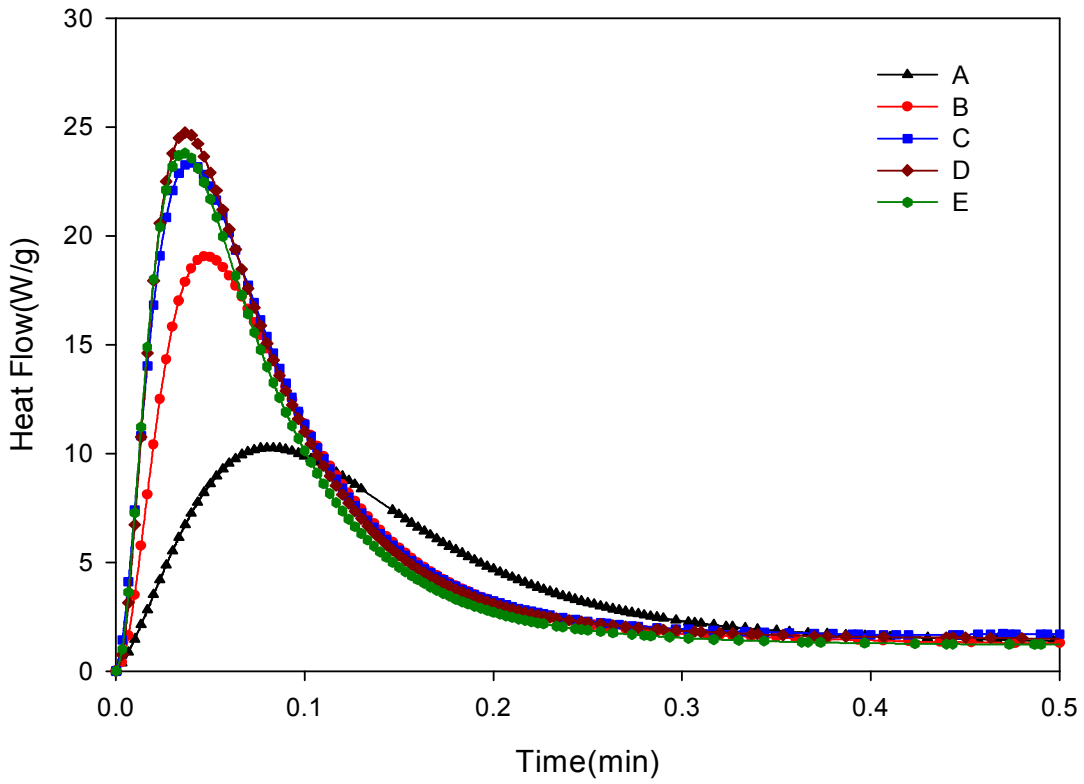


Figure 17. Photo-DSC exotherms for the photopolymerization of formulations A-E listed in Table 9. isothermal curing temperature : 25℃; sample weight : 1.5mg; sample thickness: ~500㎛; light intensity: 93mW/cm^2

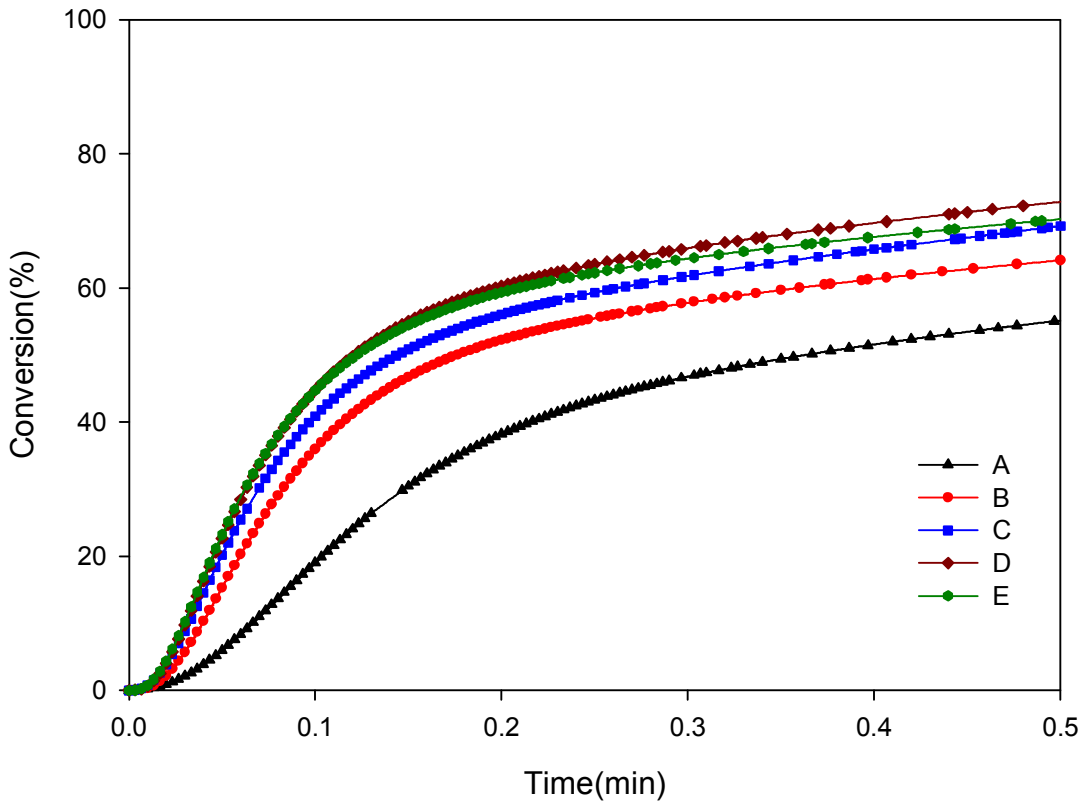


Figure 18. Percentage conversion profiles for the photopolymerization of formulations A-E under the conditions described in the legend of Figure 17.

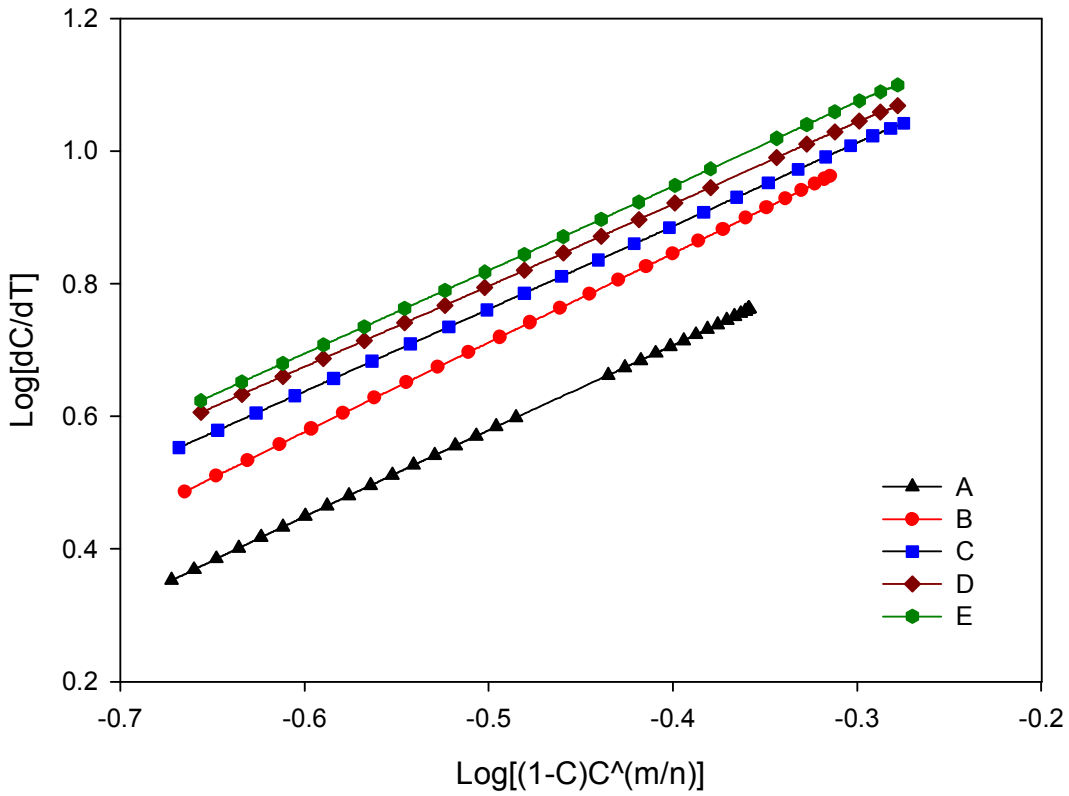


Figure 19. Linear squares of the analysis of the photopolymerization of SPI SA using the result obtained from Photo-DSC to generate the Log[dC/dt] versus Log[(1-C)C^(m/n)

Table 10. Kinetic analysis results for the photopolymerization of free-radical formulation in Table 9 under the conditions described in the legend of Figure 12.

	Induction time (s)	Peak maximum (min)	Conversion (%)	k (min^{-1})	m	n
A	1.92	0.09	56.2	16.9	0.507	1.30
B	1.82	0.06	64.7	24.4	0.425	1.31
C	1.88	0.06	69.7	24.8	0.392	1.29
D	1.64	0.05	73.6	25.4	0.310	1.25
E	0.87	0.04	71.3	25.6	0.298	1.30

3.4 SPI SA의 첨가에 따른 표면 물성 측정 및 분석

3.4.1 SPI SA를 첨가한 도막 분석

합성된 SPI SA의 경화조건에 따른 광경화특성 변화를 살펴보았다. 그 결과 SPI SA는 단파장 영역의 자외선 광을 방출하는 광원과 산소를 차단하는 경화 분위기에서 경화 반응이 진행되었으며 경화 효율은 기존의 저분자량의 광개시제를 사용하는 자외선 경화시스템보다는 다소 취약하였다. 하지만 일정 함량의 모노머, 광증감제, 광개시제를 첨가함에 따라 경화효율이 향상됨을 알 수 있었다.

이러한 결과를 토대로 본 실험에서는 이러한 광경화 특성을 가지는 자가광개시형 실리콘 아크릴레이트를 실제 자외선경화 시스템에 도입하였다. FT-IR/ATR 방식을 이용하여 자외선 경화된 도막 표면에 존재하는 SPI SA를 확인하였으며 함량에 따른 경화도의 변화를 살펴보았다. 그 결과는 Figure 20, 21에 나타낸 바와 같이 자가광개시형 실리콘 아크릴레이트가 첨가된 SUV2~SUV5는 약 900~1000cm^{-1}에서 Si-O의 피크가 두드러지게 나타나는 것을 관찰하였으며 자가광개시형 실리콘 아크릴레이트의 함량이 증가할수록 810cm^{-1}에서 나타나는 아크릴레이트 CH_2=CH- deformation 피크가 감소하는 경향을 볼 수 있다[42-46]. 이러한 현상에 대해서 좀 더 자세히 알아보기 위하여 Figure 21과 같이 나타내었다. x축은 배합물이며 y축은 기준 피크를 1465cm^{-1}에서 나타나는 CH_3 band 피크로 비교피크인 아크릴레이트 CH_2=CH- deformation 피크를 나누어준 Intensity ratio 값이다. 그 결과 자가광개시형 실리콘 아크릴레이트의 함량이 증가할수록 아크릴레이트 피크가 감소하는 것으로 알 수 있었다. 이는 광분해에 의한 자가광개시형 실리콘 아크릴레이트의 자유라디칼 생성이 증가하고 따라서 경화도가 증가하는 것으로 판단된다. 또한 Figure 22는 Photo-DSC를 이용하여 위와 같은 사실을 발열곡선으로 다시 한 번 더 확인 할 수 있었다. 앞에서 언급한바와 같이 자가광개시형 실리콘 아크릴레이트의 함량이 증가할수록 발열곡선이 높아지는 것을 관찰할 수 있었으며 이를 통해서 경화반응이 더 많이 일어난 것으로 알 수 있다[19,20].

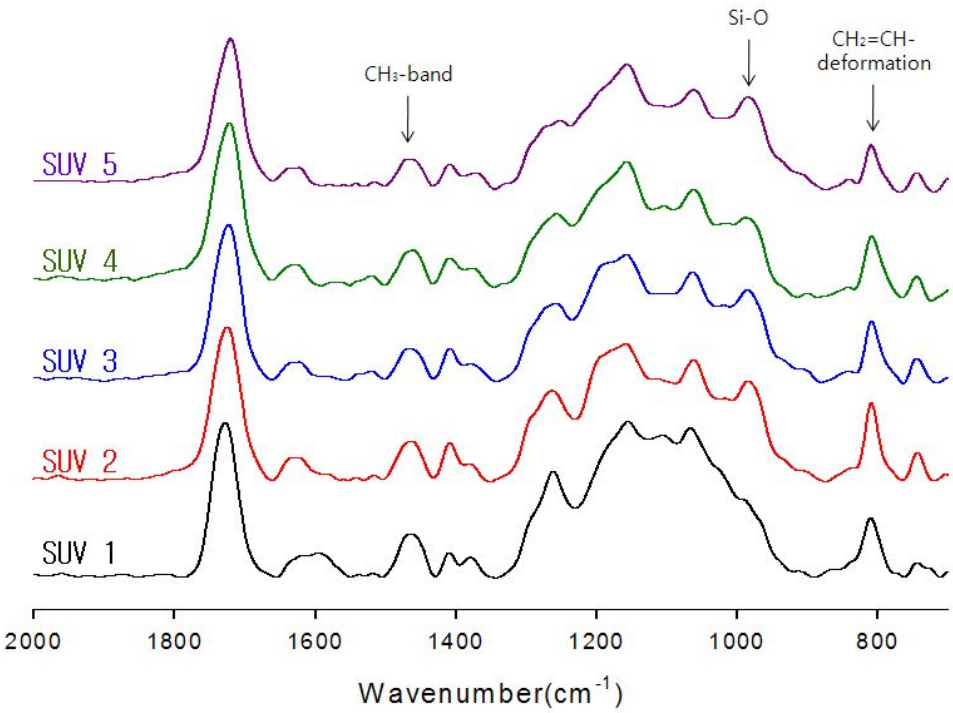


Figure 20. FTIR-ATR spectra at the film air-interface of UV-cured films : formulation SUV1~SUV5

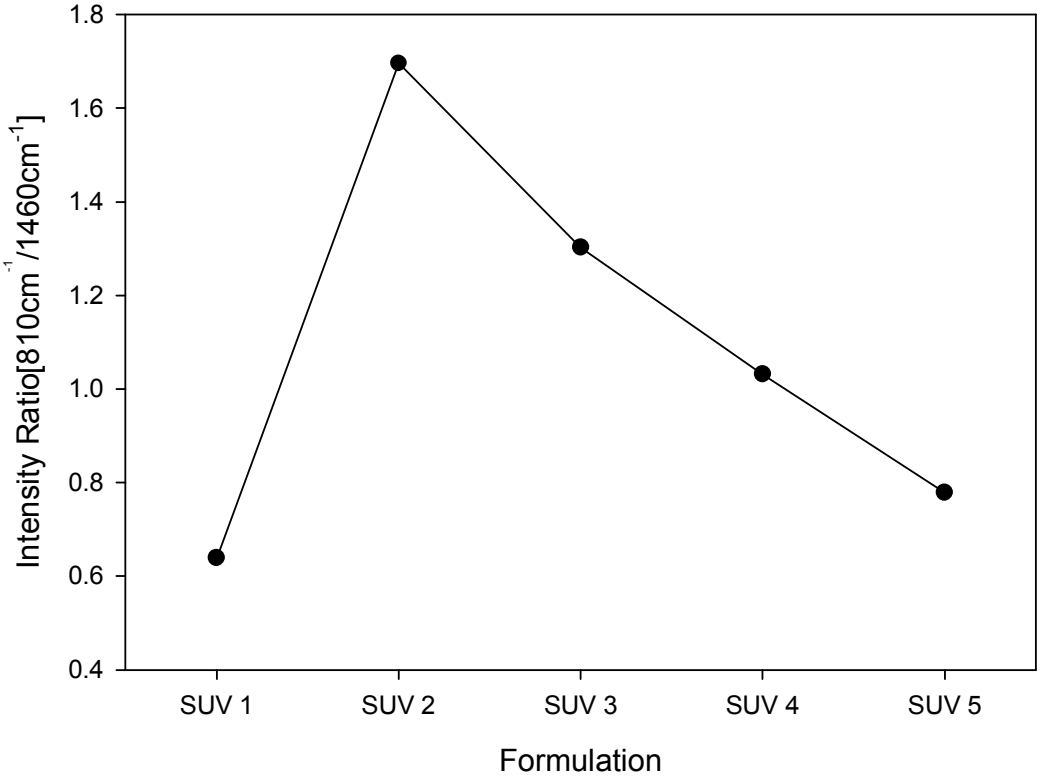


Figure 21. Intensity ratio of film air-interface for UV-cured film : formulation SUV1~SUV5

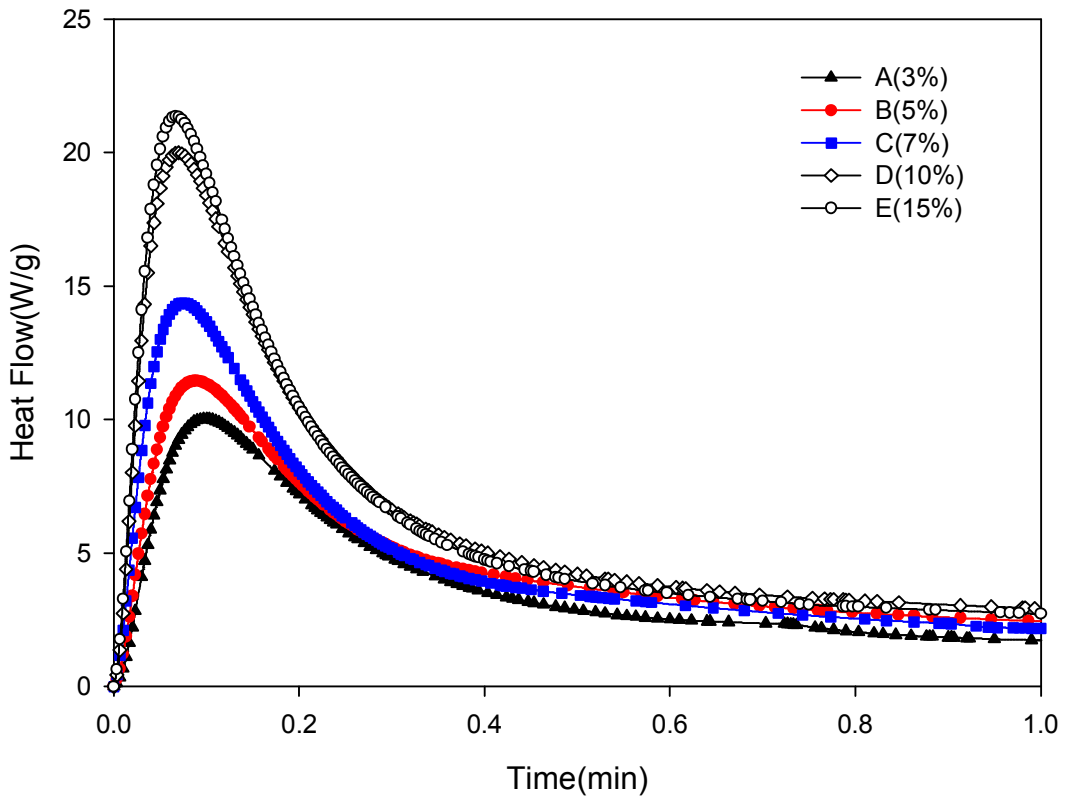


Figure 22. Photo-DSC exotherms for the photopolymerization of formulations A-E listed in Table 5. isothermal curing temperature : 25℃; sample weight : 3.5mg; sample thickness: ~500㎛; light intensity: 93mW/cm^2

3.4.2 SPI SA를 첨가한 도막 물성 측정

실리콘 그룹은 Si-O 결합에서 긴 결합길이와 큰 결합각으로 인해서 사슬의 유동성이 좋고 산소, 오존, 자외선과 반응하지 않는 구조를 가지고 있어 내후성이 우수하다. 또한 실리콘 그룹의 양쪽에 존재하는 dimethyl기는 낮은 분자간의 인력으로 인해서 낮은 표면장력을 가지고 따라서 표면에너지를 낮추는 역할을 한다. 이러한 특성으로 인하여 실리콘 그룹은 우수한 내후성, 분산성, 흐름성, 유연성을 가지는 표면 특성을 가지게 된다[37-40,43].

본 실험에서는 위와 같은 실리콘 그룹의 특성이 과연 SPI SA가 첨가된 도막에서도 나타나는지를 Table 11과 같이 도막의 표면특성을 측정하였으며 그 결과를 간략히 요약하였다. 표면경도를 나타내는 연필 경도와 도막의 bulky한 경도를 나타내는 Pendulum Hardness는 실리콘 그룹이 첨가되지 않는 SUV 1에 비해서 실리콘 그룹이 첨가된 SUV2~SUV5의 도막이 매우 유연해지는 특성을 관찰 할 수 있었다. Figure 23에 나타낸 Pendulum hardness 곡선를 살펴보면 좀 더 쉽게 알아볼 수 있다[37-39,45].

SPI SA가 가지는 실리콘 그룹은 일반적으로 유기화합물과 상용성이 좋지 않은 것으로 알려져 있다. 이러한 실리콘 그룹의 특성으로 인해서 실리콘 그룹은 유기화합물에 분산되어 존재하게 되는데 이를 Gloss와 Haze를 측정하여 Figure 25와 같이 나타내었다. 실리콘 그룹이 첨가되지 않는 SUV1의 도막은 비교적 높은 Gloss와 투명한 특성을 가지고 있음을 알 수 있다. 그러나 실리콘 그룹의 첨가량이 증가함에 따라 낮은 Gloss를 나타내었다. 하지만 SUV5에서는 Gloss가 높아지는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 경향은 Haze에서도 나타나는데 실리콘 그룹이 첨가되지 않는 SUV1은 매우 투명한 상태를 나타낸다. 하지만 실리콘 그룹의 함량이 증가할수록 불투명해지는 것으로 관찰되었으나 15wt%가 첨가된 SUV5에서는 다시 투명해지는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 실리콘 그룹이 일정함량 이상 첨가되면 분산성이 좋아지기 때문이다. Figure 24는 실리콘 그룹이 가지는 표면특성 중 하나인 표면에너지를 Contact Angle을 이용하여 증류수와 diiodomethane을 이용하여 Owen 법을 이용하여 구하였다. 그 결과 SUV1에서 높은 값을 가지는 표면에너지가 SUV2~SUV5에서 급격하게 낮아지는 것을 관찰 할 수 있었다. 또한 증류수의 접촉각은 실리콘 그룹의 소수성에 의해 크게 증가하는 것을 관찰하였다. 앞서 밝힌바와 같이 실리콘 그룹이 가지는 특성으로 인하여 실리콘 그룹은 우수한 내후성을 가지고 있으며 이는 Figure 26에 나타낸 바와 같다. SPI SA가 첨가되지 않은 SUV1은 도막의

노화를 나타내는 지수인 YI(Yellow Index)가 비교적 높은 값을 가지고 있음을 알 수 있었으며 SPI SA가 첨가된 SUV2~SUV5는 낮은 YI를 가지고 있다. 또한 SPI SA의 함량이 증가할수록 더 낮은 YI를 가지고 있는 것을 관찰 할 수 있는데 이는 실리콘 그룹이 증가할수록 더 우수한 내후성을 가지는 것을 알 수 있다.

Table 11. Surface properties of UV-cured coating

Properties	SUV 1	SUV 2	SUV 3	SUV 4	SUV 5
Pencil hardness (on glass)	F	5B	5B	5B	4B
Pendulum Hardness (on glass)	140	22	25	27	30
Gloss(20°)	146.1	138.9	137.4	136.8	143.2
Haze Meter(%)	0.6	2.8	5.3	7.1	0.3
Surface energy (mN/m)	51.5650	33.0770	32.8820	32.8360	33.3890

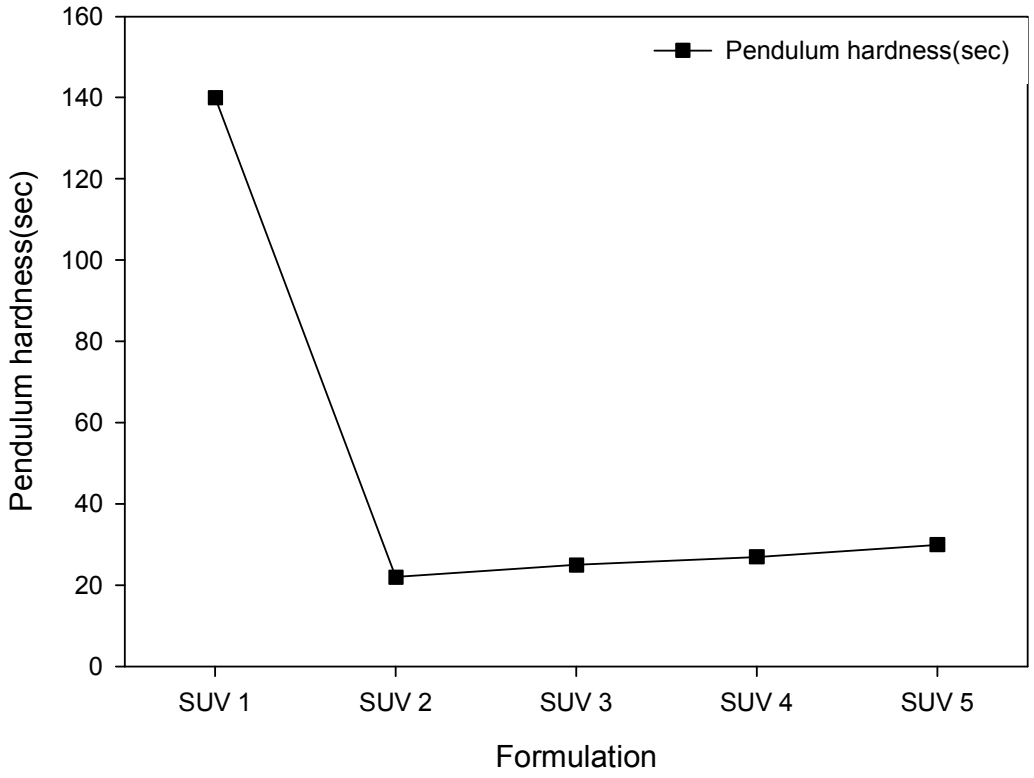


Figure 23. Pendulum hardness of UV-cured formulation SUV1~SUV5 coating films of 30㎛ thickness

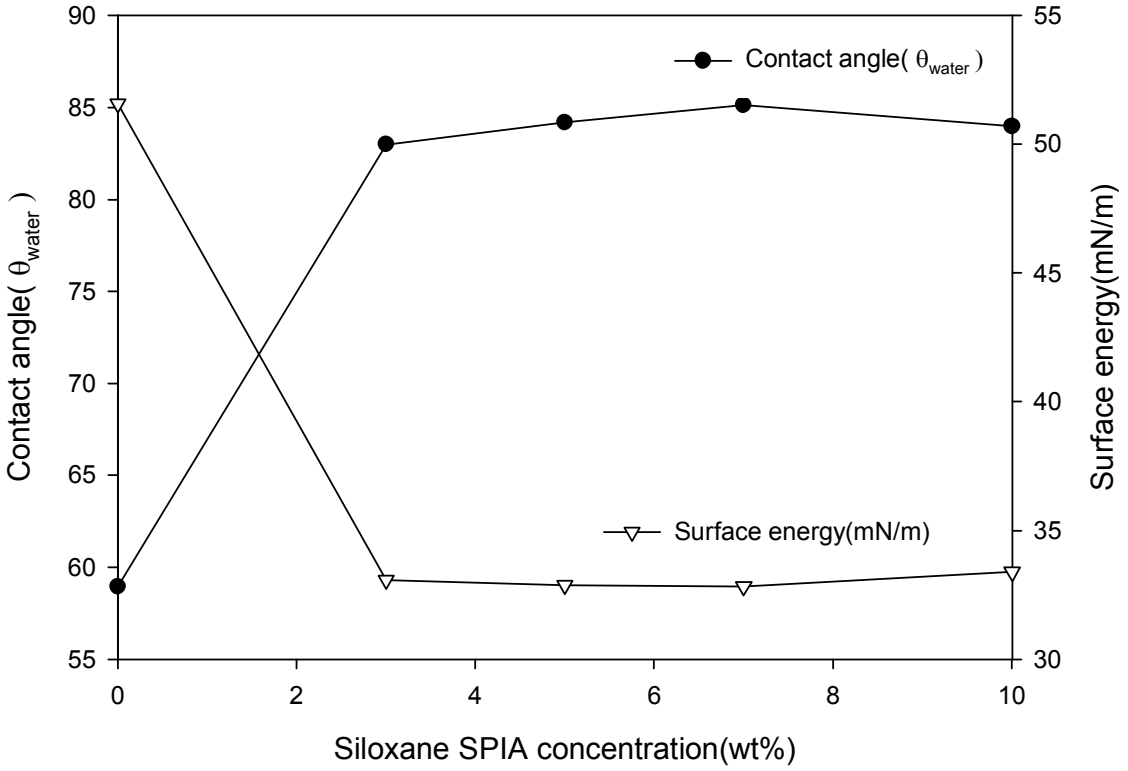


Figure 24. Superimposition of the contact angle of water and the polarity onto the surface of the SPI SA film by the systems as a function of the SPI SA concentration. UV radiation intensity : 93mW/cm^2

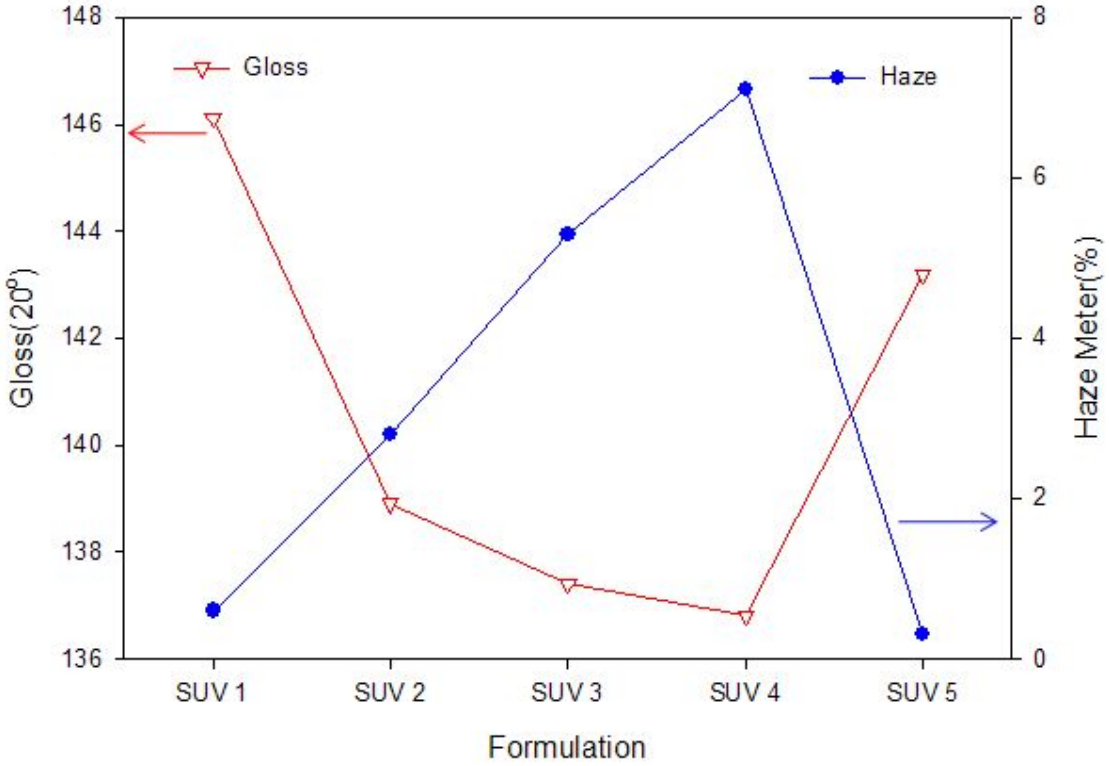


Figure 25. Gloss and Haze of UV-cured formulation SUV1~SUV5 coating films of 30㎛ thickness

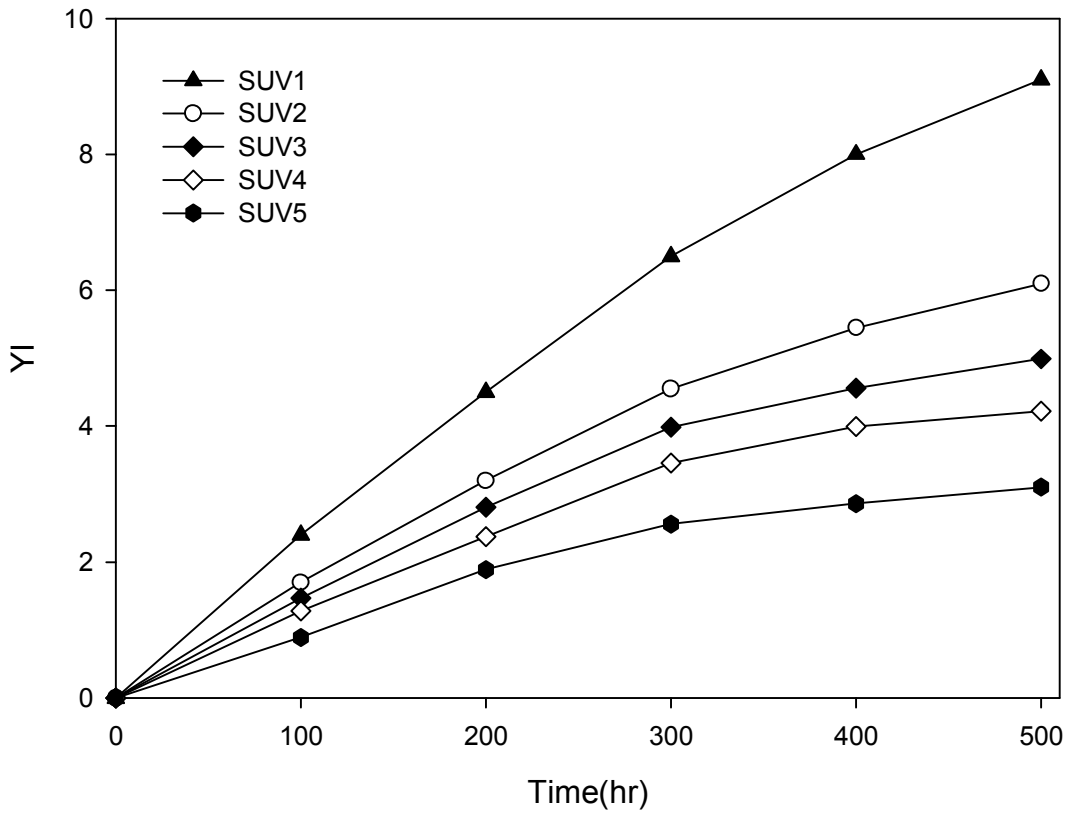


Figure 26. Discoloration of UV-cured formulation SUV1~SUV5 coating films of 30㎛ thickness upon exposed in a QUV aging.

4. 결론

1. Self-Photoinitiating Silicone acrylate(SPI SA)를 Michael addition 반응을 이용하여 합성하였다.

UV-Visible spectrum과 Photo-DSC를 이용하여 합성된 SPI SA의 광경화 특성을 확인한 결과 단파장 영역에서 자외선 빛을 흡수하고 있었으며 광개시제의 첨가없이도 경화 반응이 진행되는 것을 확인하였으나 광경화 효율 측면에서 SPI SA가 저분자 광개시제가 첨가된 이관능성 실리콘 아크릴레이트 모노머에 비해 다소 취약함을 알 수 있었다.

2. 경화 분위기에 따른 SPI SA의 경화특성을 살펴본 결과 질소, Polypropylene으로 laminating 시켰을 때에는 경화 반응이 진행되었으나 실리콘그룹이 가지는 높은 기체 투과도 때문에 산소가 존재하는 대기 상태에서는 경화가 진행되지 않았다.

3. 비교적 취약한 SPI SA의 광경화 효율은 모노머, 광증감제, 광개시제를 첨가함으로서 향상시킬 수 있었다. 하지만 일정함량 이상 첨가되었을 때에는 반응속도 및 전환율의 감소를 가져왔다. 이에 대하여 체계적인 연구가 이루어져야 할 것으로 보여진다.

4. SPI SA를 일반적인 자외선 경화 배합물에 첨가하여 제작된 도막 표면 분석 및 물성 측정을 FT-IR/ATR, Photo-DSC, Pendulum hardness, Contact angle를 이용하여 측정하였으며 그 결과 SPI SA가 첨가 되었을 때 도막 표면에서의 실리콘 그룹을 FT-IR/ATR을 통해서 알 수 있었으며 SPI SA의 함량이 증가할수록 경화도가 증가하였다. 또한 실리콘 그룹이 가지는 특성으로 인하여 유연하며 낮은 표면에너지를 가지는 도막이 형성되었으며 SPI SA가 15wt% 첨가되었을 때 분산성이 우수해졌다.

5. SPI SA는 내후성에서도 우수한 특성을 보여주었다. 이는 실리콘 그룹이 산소, 오존, 자외선에 의한 영향을 거의 받지 않기 때문이다. 이러한 특성으로 인하여 기존의 저분자 광개시제를 이용한 자외선경화 코팅은 옥외용으로는 다소 그 적용이 어려웠으나 SPI SA는 그에 대해 적용이 가능할 것으로 보인다.

참고문헌

1. J. H. Hong, "UV curable Coating", Chosun University Pub., (2002)
2. C. Decker, Pigment & Resin Technology, Vol. 30, No. 5, 278-286 (2001)
3. K. K. Dietliker, P. K. T. Oldring, Chemistry & Technology of UV & EB formulation for Coatings Inks & Paints, SITA technology, London. 3, (1991)
4. M. J. M. Abadie, Eur. Coat. J, 11, 788 (1991)
5. B. D. Mather, K. Viswanathan, Kevil M. Miller, Timothy E. Long, Prog. Poly. Sci, 31., 487 (2006)
6. C. Decker, L. Keller, K. Benfarhi, Poly. Sci. 46, 6640 (2005).
7. H. K. Kim, G. J. Kim, J. A. You, H. W. Hong, J. Korean Ind. Eng. Vol. 12, No. 3, 287-293 (2001)
8. M. Sheridan, T. Moy, M. Gould, S. Narayan-sarathy, T. Mrino, A. Mejiritsk, D. Martin, Radtech USA, 462 (2002)
9. M. L. Gould, S. Narayan-Sarathy, T. E. Hammond, R. B. Fechter, Radtech Europe, 245 (2005)
10. T. M, L. Dammann, R. Loza, U.S. Pat. 5,945,489 (1999)
11. S. Narayan-Sarathy, WO Patent No. A2 2007/005351 (2007)
12. S. Narayan-Sarathy, U.S. Patent No. B2 7,317,061 (2006)
13. T. M. Moy, R. Scott Harvey, U.S. Patent No. B2 6,673,851 (2004)
14. W. Knolle, T. Scherzer, S. Naumov, R. Mehnert, Radiation Physics and Chemistry, 67, 341-345 (2003)
15. W. Knolle, S. Naumov, M. Madani, Clemens von Sonntag, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, B 236, 195-200 (2005)
16. X. Zhang, J. Yang, Z. Zeng, Y. Wu, L. Huang, Y. Chen, H. Wang, Polymer Engineering and Science, 1082-1090 (2007)
17. J. Y. Lee, M. J. Shim, S. W. Kim, Materials Chemistry and Physics, 48, 36-40 (1997)

18. A. Palanisamy, B. S. Rao, Progress in Organic Coatings, 60, 161-169 (2007)
19. T. Scherzer, Journal of Polymer Science:Part A:Polymer Chemistry, 42, 894-901 (2004)
20. Ewa Andrzejewska, Prog. Polym. Sci., 26, 605-665 (2001)
21. S. A. Oh, K. B. Park, C. I. Park, W. Bae, Clean Technology, Vol. 12, No 1, 19-25 (2006)
22. H. S. Do, D. J. Kim, H. J. Kim, Y. K. Lee, Journal of Adhesion and Interface, Vol. 4, No. 3, 14-20 (2003)
23. D. J. Lee, J. Y. Choi, H. D. Kim, Journal of the Korean Fiber Society, Vol. 36, No. 11, 798-805 (1999)
24. J. D. Cho, H. T. JU, J. W. Hong, Journal of Polymer Science:Part A:Polymer Chemistry, 43, 658-670 (2005)
25. G. D. Ye, H. Zhou, J. W. Yang, Z. H. Zeng, Y. L. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 85(3), 771-777 (2006)
26. E. S. Jonsson, T. Y. Lee, K. Viswanathan, C. E. Hoyle, T. M. Roper, C. A. Guymon, C. Nason, I. V. Khudyakov, Progress in Organic Coatings, 52, 63-72 (2005)
27. T. Scherzer, W. Knolle, S. Naumov, C. Elsner, M. R. Buchmeiser, Journal of Polymer Science:Part A:Polymer Chemistry, 46, 4905-4916 (2008)
28. G. Kühne, J. S. Diesen, E. Klemm, Die Angewandte Makromolekulare Chemie, 242, 139-145 (1996)
29. L. Huang, T. Li, J. Yang, Z. Zeng, Y. Chen, Polymer, (2009)
30. Q. Yu, S. Nauman, J. P. Santerre, S. Zhu, Journal of Applied Polymer Science, 82, 1107-1117 (2001)
31. G. Ye, J. Yang, T. Zhao, R. Rao, Z. Zeng, Y. Chen, Journal of Applied Polymer Science, 102, 5297-5302 (2006)
32. C. E. Hoyle, M. Keel, K. J Kim, Polymer 18-29 (1988)
33. S. Katia, C. Decker, B. Erich, S. Reinhold, Progress in Organic Coatings, 48,

92-100(2003).
34. K. O'Brien Allison, N. B. Christopher , Macromolecules, 39, 2501-2506(2006)
35. C. W. Miller, C. E. Hoyle, S. Jonsson, C. Nason, T. Y. Lee, W. F. Kuang, K. Viswanathan. ACS Symp Ser, 847 (2003)
36. P. Pappav. Radiation curing, Science and Technology. New York: Plenum Press; (1992)
37. A. Morgan, K. S. Pollack, K. Beshah, Macromolecules, 35, 4238-4246 (2002)
38. T. Kanai, T. K. Mahato, D. Kumar, Progress in Organic Coatings, 58, 259-264 (2007)
39. I. Taskiran, A. Ezdesir, G. Sunal, N. Uyanik, Journal of Applied Polymer Science, 101, 128-132 (2006)
40. M. Mazurek, D. J. Kinning, T. Kinoshita, Journal of Applied Polymer Science, 80, 159-180 (2001)
41. X. Jiang, H. Xu, J Yin, Polymer, 45, 133-140 (2004)
42. S. Wachholz, U. Just, F. Keidel, H. Geibler, K. Käppler, Fresenius J Anal Chem, 352, 515-520 (1995)
43. K. B. Yoon, Y. J. Noh, D. H. Lee, J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 18, No. 2, 121-125 (2007)
44. J. V. Crivello, G. Löhden, Chem. Mater., 8, 209-218 (1996)
45. W. Wang, European Polymer Journal, 39, 1117-1123 (2003)
46. D. P. Kang, H. Y. Park, M. S. Ahn, I. H. Myung, J. H. Choi, H, J. Kim, J. Korean. Ind. Eng. Chem., Vol. 16, No. 6, 822-826 (2005)
47. B. W. Lee, J. W. Hong, M. S. Bang, H. S. Oh, D. J. Kim, H. J. Kim, Journal of Adhesion and Interface, Vol. 10, No. 1, 9-17 (2003)
48. J. K. Lim, D. K. Kim, W. G. Kim, J. Korean. Ind. Eng. Chem, Vol. 15, No. 2, 225-231 (2004)

감사의 글

지난 2년 동안의 대학원 생활은 저에게 많은 가르침을 주었고, 부족한 면을 일깨워 준 소중한 시간이었습니다. 지금의 제가 있기까지 관심과 격려로 저에게 큰 힘이 되어 주신 모든 분들께 감사의 마음을 전합니다.

먼저 이 논문이 완성되기까지 지도는 물론 깊은 관심과 배려로, 때로는 질책으로 진정한 학문의 길을 몸소 보여주신 김현경 교수님께 진심으로 감사를 드립니다. 그리고 많은 가르침과 조언을 아끼지 않으신 홍진후 교수님, 최재곤 교수님, 유지강 교수님, 김준섭 교수님, 그리고 조훈 교수님, 이창훈 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

대학원 과정 동안 실험실에서 고락(苦樂)을 함께 했던 종원이형, 환석이형, 수진이, 상진이, 희주, 찬호와 옆에서 따뜻하게 지켜봐 준 지홍, 형주, 다은, 재현, 두영, 장우에게 진심으로 감사합니다. 그리고 힘들고 지칠 때 큰 힘이 되어준 대홍이를 비롯한 소중한 친구들인 정민, 성일 그리고 비록 후배였지만 많은 격려를 해 준 태우를 포함한 말로 다 표현하지 못한 소중한 인연들에게 감사의 말을 전하고 싶습니다.

마지막으로 지금의 제가 있기까지 여러 어려움 속에서도 아낌없는 사랑과 정성으로 배움을 허락해 주신 어머니, 염려와 관심으로 지켜봐 주신 친지 분들, 그리고 사랑하는 동생 은해에게 이 논문을 바치며 그 분들이 주신 큰사랑에 깊은 존경과 감사를 드립니다.

2010年 12月

李 東 勳

저작물 이용 허락서

학 과	첨단부품소재공학과	학 번	20097306	과 정	석사
성 명	한글 : 이동훈 한문 : 李 東 勳 영문 : Lee Dong Hoon				
주 소	광주 광역시 북구 오치동 926-23번지 201호				
연락처	E-MAIL : shoon079@naver.com				
논문제목	한글 : 자가광개시형 실리콘 아크릴레이트의 합성 및 경화특성 연구 영어 : Synthetic and Curing properties of Self-Photoinitiating Silicone Acrylate				

본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.

- 다 음 -

1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함
2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집・형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.
3. 배포・전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.
4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.
5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.
6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음
7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송・출력을 허락함.

동의여부 : 동의(○) 반대( )

2010년 2 월 일

저작자: 이 동 훈 (서명 또는 인)

조선대학교 총장 귀하