

## 자외선 경화형 지방족 에폭시 아크릴레이트의 합성 및 특성분석

김영철<sup>†</sup> · 이병훈

한국화학연구원 신뢰성평가센터

(2009년 11월 30일 접수, 2009년 12월 18일 수정, 2009년 12월 18일 채택)

## Synthesis and Characterization of UV-curable Aliphatic Epoxy Acrylate

Young Chul Kim<sup>†</sup> and Byung-Hoon Lee

Reliability Assessment Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea

(Received November 30, 2009; Revised December 18, 2009; Accepted December 18, 2009)

**요 약:** 지방족 에폭시 수지인 glycerol diglycidyl ether (GDE)에 단관능성 아크릴 수지인 2-carboxyethyl acrylate (2-CEA) 또는 2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA)를 반응시켜 지방족 에폭시 아크릴레이트를 제조하였다. FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, 그리고 <sup>13</sup>C-NMR를 사용하여 생성물을 확인하였고, 수율은 prep-LC를 사용하여 얻었다. 생성물의 자외선 경화거동은 photo-DSC를 사용하였고, 열경화 반응성은 DSC를 사용하여 얻었다. 2-CEA의 반응성이 2-HEA보다 월등히 높음을 알 수 있었고, 2-CEA로부터 제조한 지방족 에폭시 아크릴레이트(GEA-C)의 수율은 약 83%이었다. 촉매를 제거한 GEA-C 생성물의 자외선 경화반응( $T_{max}$ )은 약 10 s로 빠르게 진행되었다. GEA-C는 투명하고, 내열성이 우수하며 저점도를 갖고 있음을 확인할 수 있었다.  $\Delta E^*$ 는 2.51, 점도는 192 cps, 5% 중량감소 때의 온도는 299°C이었다. Kissinger와 Ozawa-Flynn-Wall 식으로 얻은 GEA-C의 열경화 반응의 활성화에너지( $E_a$ )는 91~92 kJ/mol이었다.

**Abstract:** UV-curable aliphatic epoxy acrylates were prepared by the reaction of glycerol diglycidyl ether (GDE) with 2-carboxyethyl acrylate (2-CEA) or 2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA). The structures of the epoxy acrylates were characterized by FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, and <sup>13</sup>C-NMR and the yield was obtained by prep-LC. The UV- and the thermal-curing behaviors of the product were investigated using photo-DSC and DSC, respectively. The reactivity of 2-CEA was higher than 2-HEA and the yield of the product (GEA-C) which was prepared using 2-CEA was about 83%. The maximum UV-curing time ( $T_{max}$ ) of the GEA-C contained non-reactive components and by-product was about 10 seconds. The GEA-C showed low color difference ( $\Delta E^*$ ), low viscosity, and good thermal stability - its value was 2.51, 192 cps, and 299°C (at 5% weight loss), respectively. The activation energies ( $E_a$ ) of thermal-curing reaction calculated from Kissinger and Ozawa-Flynn-Wall method were 91~92 kJ/mol.

**Keywords:** UV cure, epoxy acrylate, synthesis, Kissinger, Ozawa-Flynn-Wall method

### 1. 서 론

자외선 경화형 수지는 자외선 반응기를 가진 올리고머와 단량체가 자외선 조사에 의해 고밀도 망상조직의 중합체를 형성함으로써 내열성과 화학적 안정성을 가지면서도 우수한 광학적·기계적 특성을 보여주는 불용해성의 물질로 정보통신, 반도체, 전기·전자 분야와 고해상력의 마이크로 패턴인쇄, 그리고 목재도

장 등에 광범위하게 응용되고 있다[1-3]. 이러한 이유로는 자외선에 의한 경화반응이 단시간 경화에 따른 에너지 절약과 생산성 증가, 그리고 무용제에 의한 친환경성, 이 밖에도 제조공정이 작은 공간 내에서 이루어지면서 편리하다는 등 많은 장점을 가지고 있기 때문이다. 이러한 자외선 경화형 수지는 1960~1970년경에 상용화되기 시작한 폴리에스터, 폴리우레탄, 에폭시 수지, 실리콘 수지, 불소 수지를 기반으로 공업화가 이루어지기 시작하였다.

일반적으로 표면코팅, 전기절연 적층구조물, 건축,

<sup>†</sup>Corresponding author: Young Chul Kim (yckim@kriect.re.kr)

접착제 등의 다양한 분야에 많이 사용되는 에폭시 수지인 비스페놀-A 수지는 경화속도가 빠르고, 가격이 저렴하며 이의 경화물은 내약품성, 내열성 및 경도 등이 우수하다는 장점이 있다. 하지만 경화물이 자외선에 의해 변색이 쉽게 일어나고, 분자구조가 강직해서 충격에 깨지기 쉬우며, 수지로서 점도가 높다는 단점이 있다. 그러나 비스페놀-A 에폭시 수지의 광중합 및 경화를 위하여 이중결합의 아크릴기를 도입한 에폭시 아크릴레이트는 빠른 경화 속도와 높은 접착성, 그리고 경도, 내열, 내약품, 내용제성 등이 뛰어나고 전기적 및 기계적 성질이 우수하여 코팅, 잉크, 접착제와 같은 분야에 다양하게 사용되고 있는 대표적인 광경화형 수지이다[4,5].

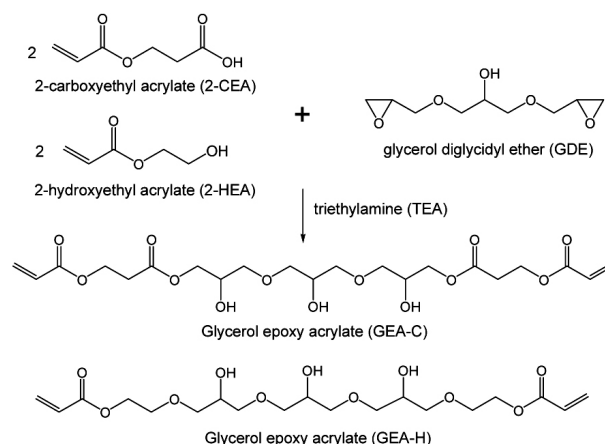
따라서 비스페놀-A 에폭시 수지의 황변과 충격성을 개선할 수 있는 저점도의 다관능성 자외선 경화형 에폭시 수지의 전구체를 제조하기 위하여 비스페놀-A보다는 상대적으로 가격이 비싸지만 현재 특수한 표면 코팅용으로 사용되고 있는 지방족계 에폭시 수지를 이용하였다. 이 수지는 점도가 낮아 제조공정 작업성과 용도 적합성이 용이하여 환경적으로 피부자극성이 높은 반응성 희석모노머를 적게 사용할 수 있다는 장점과 다관능성화의 원료로 응용이 가능하다는 특징을 갖고 있다.

본 연구에서는 자외선 경화형 투명 코팅소재를 제조하기 위한 기초연구로서 색차지수가 낮으며 저점도를 갖는 지방족 에폭시 수지인 glycerol diglycidyl ether (GDE)를 이용하여 여기에 반응성 희석제로 사용되고 있는 2-carboxyethyl acrylate (2-CEA)와 2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA)를 반응시켜 자외선 반응성을 갖는 에폭시 아크릴레이트를 합성하여 촉매를 제거한 후, 365 nm 파장의 자외선 반응성을 검토하였다. 이어 prep-LC를 사용하여 주생성물, 미반응물과 부반응물을 분리·분취하여 수율을 얻었고, FT-IR, NMR로부터 구조를 확인하였다. 더불어 Kissinger와 Ozawa-Flynn-Wall 식을 이용하여 아크릴레이트의 열경화 반응에 대한 활성화에너지, TGA에 의한 내열성, Brookfield viscometer에 의한 점도, 그리고 분광측색계에 의한 색차지수도 검토하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 시약

자외선 경화형 지방족 에폭시 아크릴레이트 합성에 사용한 아크릴 수지는 단관능성인 2-hydroxyethyl acrylate (2-HEA)와 2-carboxyethyl acrylate (2-CEA)이고, 에폭시 수지는 이관능성으로 glycerol diglycidyl ether (GDE)를, 촉매는 triethylamine (TEA)으로 모두 Aldrich사 시



**Scheme 1.** Schematic description of the synthesis for epoxy acrylates.

**Table 1.** Reaction Condition for the Preparation of Epoxy Acrylates

Acrylate	Epoxy	Catalyst	R. C. <sup>a</sup>
2-CEA	GDE	TEA	60°C, 4 h
2-HEA	GDE	TEA	70°C, 3 h

<sup>a</sup> reaction condition

약을 사용하였다. 이외에 합성물질의 정제용 용매인 chloroform은 일본 Junsei사의 특급시약을, 그리고 분취용 유동상 용매인 tetrahydrofuran (THF)은 미국 Burdick & Jackson사의 HPLC 등급을 사용하였다.

### 2.2. 에폭시 아크릴레이트의 합성

Scheme 1에 나타낸 바와 같이 2-CEA (또는 2-HEA)와 GDE의 반응을 통하여 자외선 경화형 지방족 에폭시 아크릴레이트를 제조하였으며 자세한 합성방법은 다음과 같다. 환류냉각기, 질소유입기, 교반기와 가열장치가 장착된 4구 유리플라스크 반응기에 2-CEA (28.826 g, 0.2 mol) 또는 2-HEA (23.224 g, 0.2 mol)와 GDE (20.433 g, 0.1 mol), 그리고 TEA (diglycidyl ether의 2 wt%)을 차례로 넣고 60°C로 승온하여 유지하면서 4 h 동안 중합금지제 없이 반응시켰다(단, 2-HEA와 GDE를 사용해 합성시는 70°C로 유지하면서 3 h 동안 반응함). 반응 이후 실온으로 냉각하여 분액갈때기로 옮기고 남아있는 촉매를 중성화시키기 위해 5% HCl 수용액을 첨가하여 제거한 후 다시 증류수로 2~3회 수세를 반복하고 50°C에서 감압하여 투명한 액체 형태의 에폭시 아크릴레이트를 얻었다[6,7]. Table 1에 에폭시 아크릴레이트 합성조건에 대해 정리하여 나타내었다.

**Table 2.** Formulation of UV-curable Epoxy Acrylates

Sample	Epoxy acrylate	Irgacure 651
GEA-C	100 part	5 part
GEA-H	100 part	5 part

**2.3. 에폭시 아크릴레이트의 광경화 특성**

에폭시 아크릴레이트의 광경화 거동은 Oriol사의 Arc lamp (UV) 조사장치가 장착된 TA instruments사의 DSC (DPC 930, 이하 photo-DSC라 함)를 사용하여 질소 분위기(40 cc/min)의 등온(30°C) 하에서 365 nm 파장의 광을 10 mW/cm<sup>2</sup>의 세기로 10 min간 조사하면서 측정하였다. 이 때의 광경화형 촉매는 2,2-dimethoxy-1,2-diphenylethan-1-one (Irgacure 651, Ciba)을 사용하였으며, Table 2와 같은 혼합비로 배합하여 촉매가 완전히 녹을 때까지 마그네틱 바로 교반한 후, 개방형 알루미늄 DSC 팬내에 놓여졌다.

**2.4. 에폭시 아크릴레이트의 열경화 특성 및 열안정성**

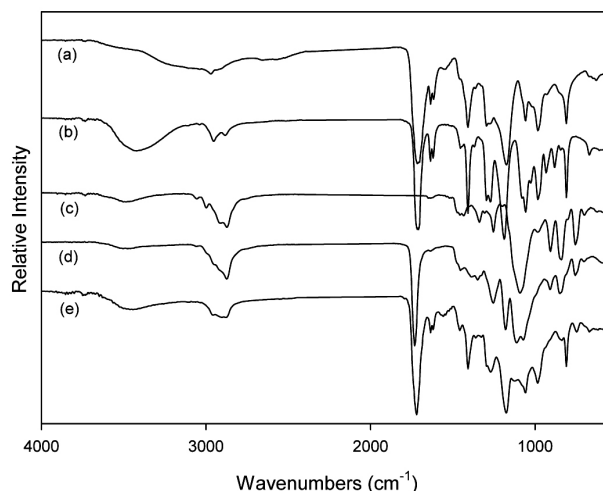
에폭시 아크릴레이트의 활성화에너지(E<sub>a</sub>)를 분석하기 위하여 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, TA Instruments사의 DSC 2910)를 사용하였다. 열 개시제로는 benzoyl peroxide 1 wt%를 사용하였으며, 이를 합성된 에폭시 아크릴레이트에 완전히 녹을 때까지 마그네틱 바로 잘 혼합하였다. 시료의 무게가 약 10 mg 정도가 되도록 계량한 후 알루미늄 팬에 담아 실험하였다. 실험은 질소 분위기 하에서 승온 속도를 5, 10, 15, 그리고 20°C/min으로 변화시켜가면서 30~300°C 범위에서 실행하여 각각의 승온 속도에 따른 열경화 곡선을 얻었다. DSC 실험이 끝난 후의 10°C/min 시료는 5% weight loss의 열분해 온도를 얻기 위하여 TA Instruments사의 Q500을 사용하여 질소 분위기 하에서 승온 속도 10°C/min로 열분석을 실행하였다.

**2.5. 에폭시 아크릴레이트의 FT-IR 및 <sup>1</sup>H-NMR (or <sup>13</sup>C-NMR) 측정**

에폭시 아크릴레이트의 생성시 에폭시기가 소멸되는 것을 확인하기 위하여 FT-IR과 <sup>1</sup>H-NMR 스펙트럼을 관찰하였다. 이때 사용한 FT-IR spectra는 Thermo Nicolet 5700 분광기를 이용하여 KBr 방법을 사용하여 측정하였다. <sup>1</sup>H-NMR (or <sup>13</sup>C-NMR) spectra는 deuterium chloroform (CDCl<sub>3</sub>)을 용매로 하여 Bruker사의 DRX-300 FT-NMR 분석기로 측정하였다.

**2.6. 에폭시 아크릴레이트의 분리 및 분취**

생성된 에폭시 아크릴레이트를 미반응물 및 부반응물들과 분리 및 분취하기 위하여 JAL LC 908의 pre-



**Figure 1.** FT-IR spectra of epoxy acrylates: (a) 2-CEA, (b) 2-HEA, (c) GDE, (d) GEA-H, (e) GEA-C.

parative liquid chromatography (prep-LC)를 사용하였다. 이때 column은 JAIGEL-1H & JAIGEL-2H (Japan Analytical Industry Co., Japan)를 사용하였으며, RI detector RI-5로 검출하였다. 이동상 용매는 THF이고 용매의 유속은 3.5 mL/min였다. 분취물을 농축한 다음 그 구조를 분석하기 위하여 FT-IR을 측정하였다. 분취물의 FT-IR 측정시에는 Scinco사의 KBr transmission window (25 × 4 mm)에 분취물을 도포하고 용매를 완전히 제거한 후 실시하였다.

**2.7. 에폭시 아크릴레이트의 점도 및 색차 측정**

합성된 에폭시 아크릴레이트의 점도와 색차를 측정하였다. 점도는 Brookfield engineering사의 Brookfield viscometer LVDV-II+ 모델을 사용하였으며 spindle은 SC4-34로 하였다.

색차는 Minolta사의 분광측색계 Model CM-3700d를 이용하여 액체용 투명 셀(CM-A98, Minolta)에 시료를 담은 후, ISO의 표준광으로 사용되는 D65광원을 채택하여 시야각 2°에서 측정하였다. 측정값은 Spectra Magic software 3.61 프로그램으로 분석하였다.

**3. 결과 및 고찰**

**3.1. 에폭시 아크릴레이트의 합성 및 분광분석**

Table 1에 정리한 것과 같이 2-CEA (또는 2-HEA)와 GDE를 TEA 촉매를 사용하여 자외선 경화형 에폭시 아크릴레이트를 합성하였다. 합성된 자외선 경화형 에폭시 아크릴레이트에서 촉매를 제거한 후 특성 구조를 확인하기 위해 FT-IR을 측정하고 그 결과를 Figure 1에 나타내었다. Figure 1에서 3,421 cm<sup>-1</sup> 부근에서 hy-

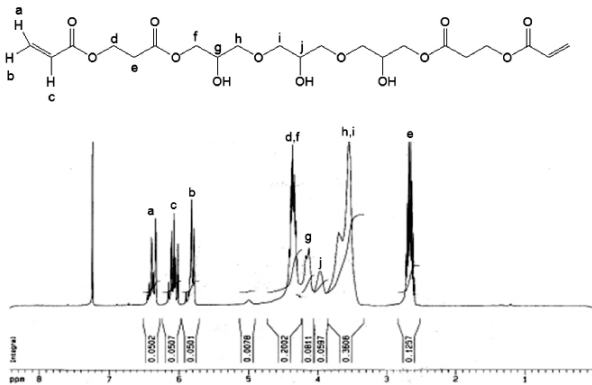


Figure 2. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of GEA-C.

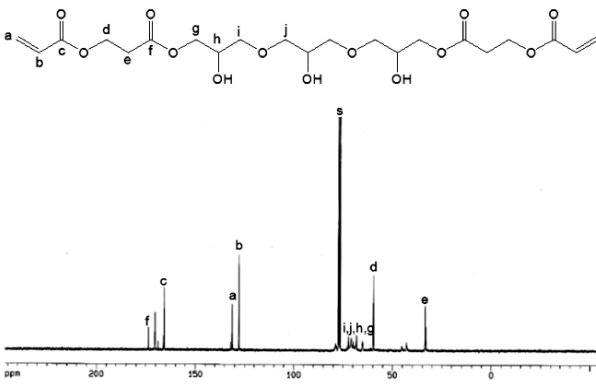


Figure 3. <sup>13</sup>C-NMR spectrum of GEA-C.

droxy group의 특성 피이크가 나타나며, acid와 에폭시의 반응에 의해서 에폭시기가 개환되면서, 850, 910, 1,100 cm<sup>-1</sup> 부근에서의 에폭시기 피이크가 사라지며, 1,727 cm<sup>-1</sup>에서 새로 형성된 아크릴레이트의 에스테르 카르보닐의 C=O 피이크가 나타난 것을 볼 수 있었다. 또한 1,635 cm<sup>-1</sup>와 1,618 cm<sup>-1</sup>에서 아크릴레이트의 C=C, 1,186 cm<sup>-1</sup>에서 C-O-C, 984 cm<sup>-1</sup>에서 =CH<sub>2</sub>의 twisting vibration이 나타났다.

<sup>1</sup>H-NMR에서는 Figure 2에 나타낸 대로 양말단에 존재하는 아크릴레이트를 5.80~6.33 ppm (m, 3H, -CH=CH<sub>2</sub>)에서 확인할 수 있었다. Figure 3의 <sup>13</sup>C-NMR 결과에서도 아크릴레이트의 이중 결합 피이크가 127~131 ppm에서 나타났다. 이러한 결과로부터 자외선 경화형 에폭시 아크릴레이트가 잘 형성되었음을 확인할 수 있었다(Figures 1~3 참고). 하지만, 2-HEA와 GDE를 TEA 촉매를 사용하여 합성한 에폭시 아크릴레이트(GEA-H)의 경우에는 합성 후 점도변화 등으로 반응이 진행되었음을 알 수 있었으나 FT-IR과 <sup>1</sup>H-NMR 결과에서 아크릴레이트의 이중결합에 해당하는 피이크들을 관찰할 수는 있으나 작으며 상당량의 에폭시기가 관찰되는 것으로 보아 반응이 늦음을 알 수 있었다(Figures

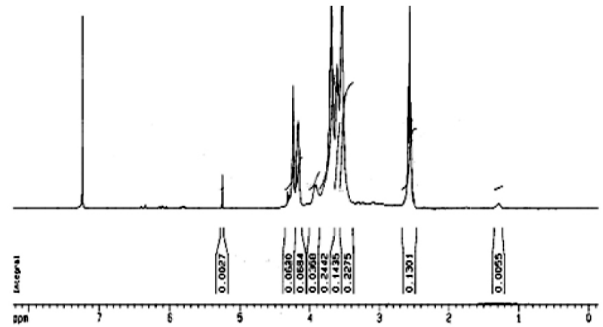


Figure 4. <sup>1</sup>H-NMR spectrum of GEA-H.

1, 4 참고).

GEA-C <sup>1</sup>H-NMR (ppm): 5.80~6.33 (m, 3H, -CH=CH<sub>2</sub>), 4.13 & 4.31~4.41 (m, -CH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>OOCCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-), 3.98 (m, 1H, -CH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>-), 3.55 & 3.70 (m, 4H, -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-), 2.61~2.72 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>COO-).

GEA-C <sup>13</sup>C-NMR (ppm): 173.63 (-CH<sub>2</sub>COO-), 165.99 (CH<sub>2</sub>=CHCOO-), 131.20 (CH<sub>2</sub>=CH-), 127.97 (CH<sub>2</sub>=CH-), 65.14~73.05 (-COOCH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CHOH-), 59.83 (CH<sub>2</sub>=CHCOOCH<sub>2</sub>-), 33.18 (CH<sub>2</sub>=CHCOOCH<sub>2</sub>-).

### 3.2. 에폭시 아크릴레이트의 분취물 분석

합성한 에폭시 아크릴레이트의 조성물의 수율 및 미반응 구조를 확인하기 위하여 prep-LC로 분리 및 분취한 5그룹(fraction I~V)의 분취물을 얻었고, 분리 결과를 Figure 5에 나타내었다. GEA-C와 GEA-H의 분취물 중 활성이 가장 높은 fraction I의 분취물을 농축한 다음 FT-IR을 통해 구조분석을 실시하였다. GEA-C의 fraction I과 GEA-H의 fraction I과 II의 FT-IR 측정 결과를 Figure 6과 7에 각각 나타내었다. Figure 6에서 3,421 cm<sup>-1</sup>에서 전형적인 hydroxy group, 2,919 cm<sup>-1</sup>에서 aliphatic C-H, 1,727 cm<sup>-1</sup>에서 C=O, 1,635 cm<sup>-1</sup>과 1,618 cm<sup>-1</sup>에서 아크릴레이트의 이중 결합, 1,186, 1,122 cm<sup>-1</sup>에서 C-O-C의 특성 피이크가 관찰되었다. 또한 3,421 cm<sup>-1</sup>의 hydroxyl group은 Figure 1의 hydroxy group과 비교했을 때, 투과도의 상대적 세기가 증가하였는데, 이는 prep-LC로 분리 및 분취하는 과정에서 정제의 효과로 인한 것으로 판단된다. Prep-LC를 통해서 얻은 순수한 자외선 경화형 지방족 에폭시 아크릴레이트의 수율은 Figure 5(a) prep-LC의 RI 결과로부터 다음의 식 (1)과 같이 분취물의 면적비로 구할 수 있으며, 그 결과 약 83%이었다.

$$\text{수율(\%)} = I / [I + II + III + IV + V] \times 100 \quad (1)$$

반면에 GEA-H의 경우, Figure 1(e)의 FT-IR 결과와 비교할 때 1(d)는 낮은 아크릴레이트의 이중결합을 볼

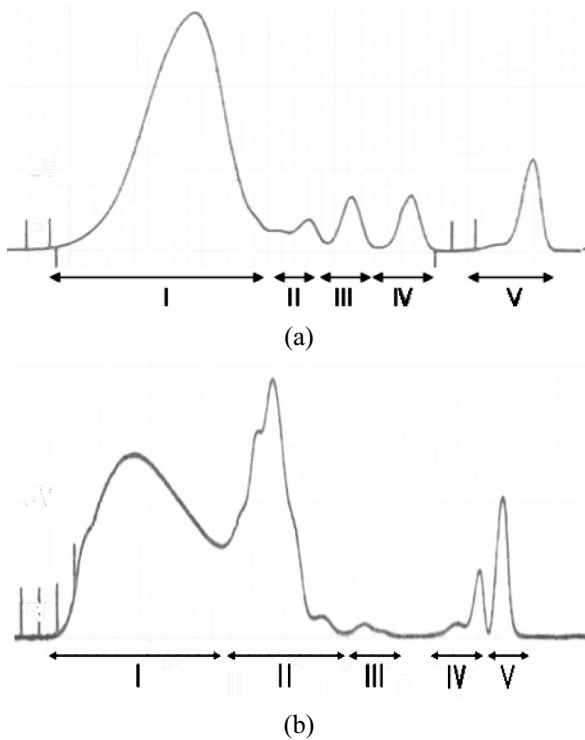


Figure 5. Preparative-LC chromatogram of epoxy acrylates divided into 5 fractions: (a) GEA-C, (b) GEA-H.

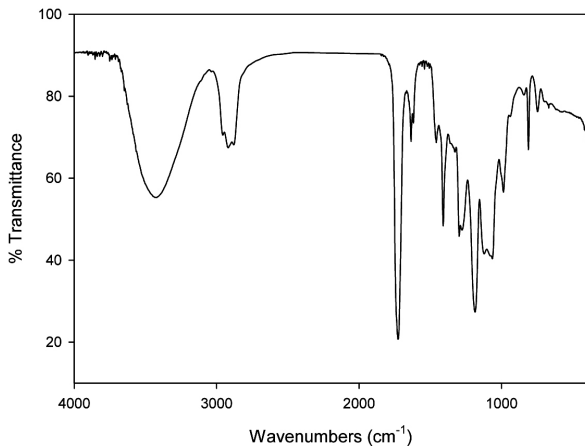


Figure 6. FT-IR spectra of fraction I (GEA-C).

수 있었다.

### 3.3. 에폭시 아크릴레이트의 점도 및 색차

Table 3에 합성된 에폭시 아크릴레이트의 점도 및 색차 실험결과를 나타내었다. 합성된 GEA-C는 192 cps로 일반적인 반응성 희석제와 같이 매우 저점도였다.

$\Delta E^*$ 는 두 가지 다른 색의 3차원 공간에서의 거리를 나타내는 수치이며, 색차방정식 식 (2)로부터 그 값을 구할 수 있다.

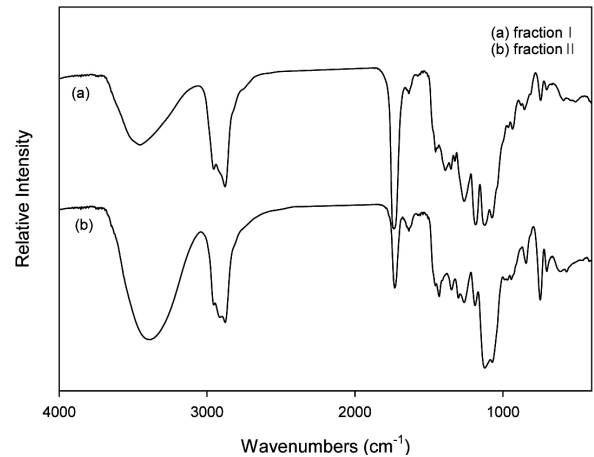


Figure 7. FT-IR spectra of fraction I and II (GEA-H).

Table 3.  $\Delta E^*$  and Viscosity of Epoxy Acrylates

Sample	Viscosity (at 25°C)	$\Delta E^*$
GEA-C	192 cps	2.51
GEA-H	162 cps	6.92

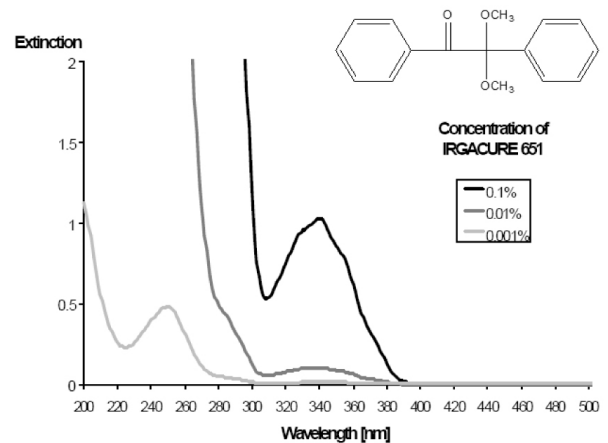


Figure 8. Chemical structure and absorption spectrum (% in acetonitrile) of Irgacure 651[8].

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2} \quad (2)$$

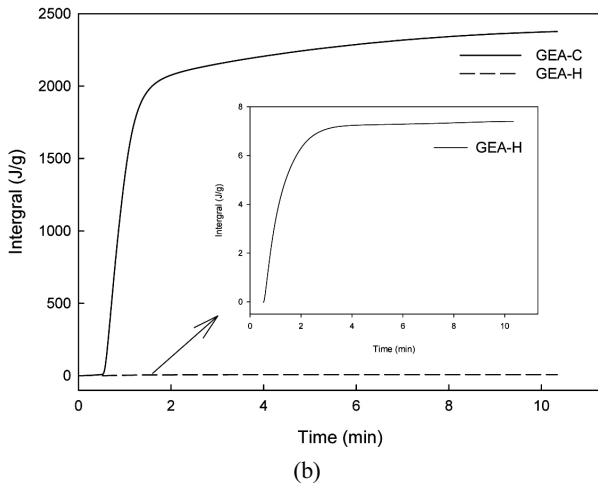
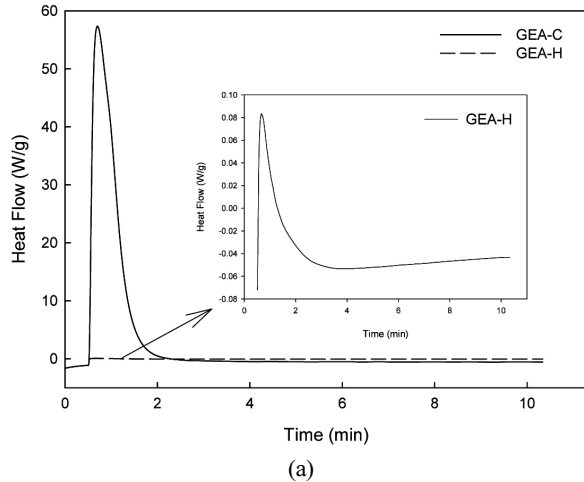
여기서  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  수치는 3차원 색공간의 좌표를 의미한다. 인간의, 눈으로 구분 가능한 색차는 spectrophotometer나 colorimeter로 측정된 결과를 토대로  $\Delta E^* = 3 \sim 4$ 를 기준으로, 그 이상이면 구분이 가능하다고 보고되고 있다[9,10].

GEA-C의  $\Delta E^*$ 는 2.51로서 육안으로는 식별이 어려운 색차를 보였다.

**Table 4.** Photo-DSC Results

Sample	$T_{max}$ (min)	$\Delta H$ (J/g)	$T_c^*$ (min)
GEA-C	0.17	2231	1.79
GEA-H	0.15	7.39	2.77

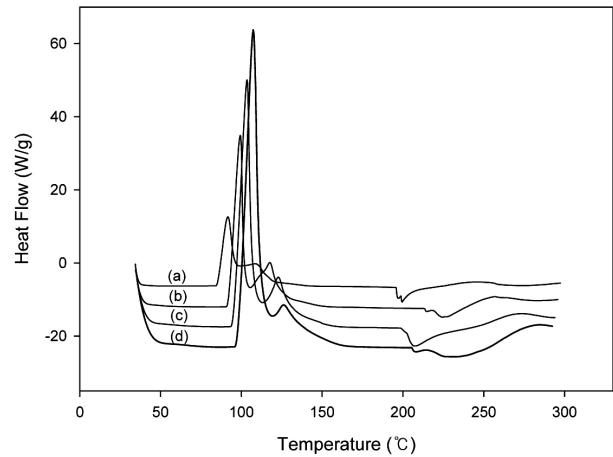
$T_c^*$  : 반응이 한계점에 도달했을 때의 시간



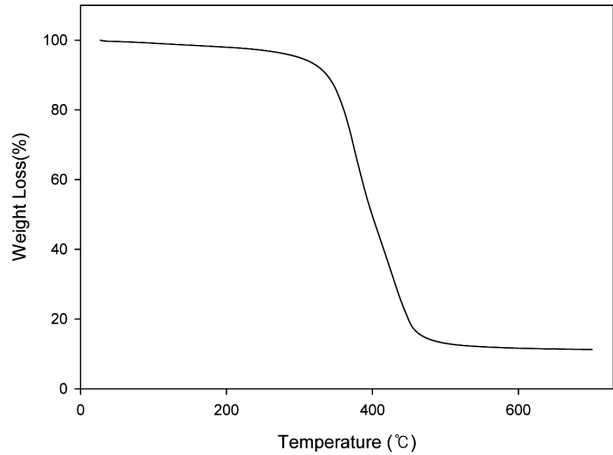
**Figure 9.** Photo-DSC results of epoxy acrylates: (a) heat flow vs. time (b) area vs. time.

### 3.4. 에폭시 아크릴레이트의 광경화 거동

Scheme 1에서 보여준 합성된 에폭시 아크릴레이트 GEA-C와 GEA-H의 광경화 반응성을 photo-DSC를 통하여 검토하였다. 광중합 개시제는 365 nm에서 흡광도가 큰 Irgacure 651을 사용하였으며, Figure 8에 화학적 구조와 흡수 스펙트럼을 나타내었다. 이로부터 얻어진 광경화거동을 Figure 9에, 특성값을 Table 4에 나타내었다. Figure 9(a)는 시간에 따른 경화반응 정도를 보여주는 것으로 경화반응의 경우, GEA-C는 약 10 s에 전환율 20%에서, GEA-H는 약 9 s에 전환율 13%에서 결화되면서 반응이 계속 진행되고 있으며, 엔탈



**Figure 10.** DSC thermograms of epoxy acrylate cured with 1 wt% of benzoyl peroxide at different heating rates: (a) 5°C/min, (b) 10°C/min, (c) 15°C/min, (d) 20 °C/min.



**Figure 11.** TGA thermogram of epoxy acrylate (GEA-C).

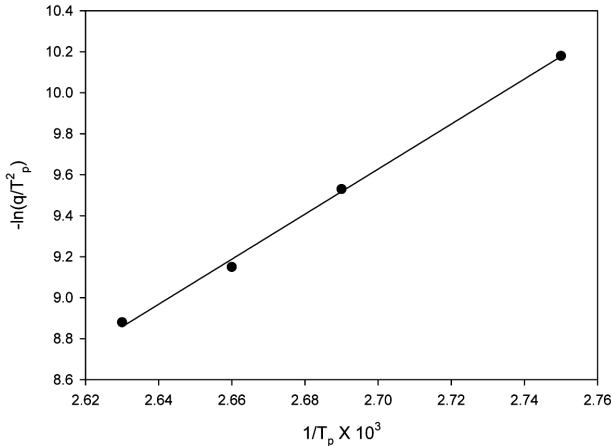
피의 결과로 보아 GEA-H에 비해 GEA-C는 월등히 높은 자외선 경화반응을 보여주고 있다. 이는 일반적으로 반응계 내의 반응성기인 아크릴레이트의 함유량에 기인한 것으로 생각된다. 또한 Figure 9(b)에 Figure 9(a)를 누적하여 시간에 따른 경화반응 전환율을 보여주고 있다. 반응은 GEA-C의 경우 약 1.79 min, GEA-H의 경우 약 2.77 min 정도에서 한계점에 이르고 있음도 확인할 수 있다.

### 3.5. 에폭시 아크릴레이트의 열경화 거동 및 열안정성

합성된 에폭시 아크릴레이트에 대하여 온도범위 30 ~300°C 범위에서 승온 속도를 각각 5, 10, 15, 20°C/min으로 바꾸어가면서 행한 DSC 실험과 DSC 실험이 끝난 후의 10°C/min 시료에 대한 TGA 분석 실험을 행한 결과로부터 얻어진 열분석 곡선을 Figure 10과 11에 각각 나타내었다. 그리고 Table 5에 DSC 실험으로

**Table 5.** DSC Data for Thermal Curing of Epoxy Acrylate (GEA-C)

$q$ (°C/min)	$T_p$ (K)	$\ln q$	$1/T_p \times 10^3$ (K <sup>-1</sup> )	$-\ln(q/T_p^2)$	$\Delta H$ (J/g)
5	364	1.61	2.75	10.18	292.6
10	372	2.30	2.69	9.53	280.7
15	376	2.71	2.66	9.15	273.1
20	380	2.99	2.63	8.88	276.6



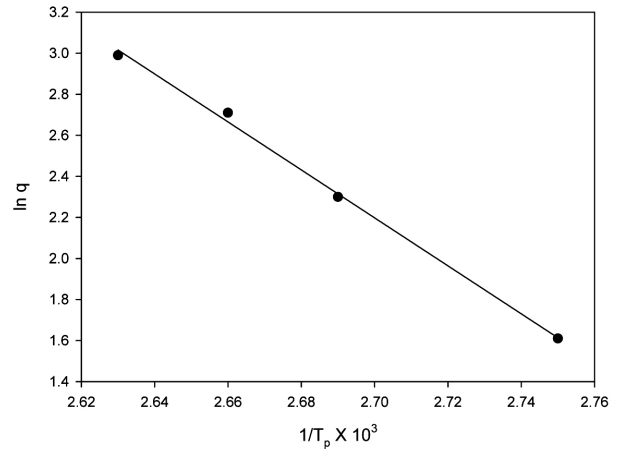
**Figure 12.** Plot for determination of  $E_a$  using *Kissinger* method.

부터 얻어진 결과를 나타내었다. 승온 속도가 증가함에 따라 최대 발열 온도( $T_p$ )도 91~107°C의 온도범위에서 승온 속도가 빠를수록 조금씩 증가하는 경향을 보여주고 있다. 승온 속도가 빨라질수록 가교반응의 온도에 따른 발열 피크점의 온도는 더 높은 온도로 이동되는 것을 알 수 있는데, 이는 승온 속도에 따른 시료의 열적 평형에 걸리는 시간 때문인 것으로 승온 속도에 따라 그 만큼 더 높은 온도 범위에서 반응이 일어나게 되는 것이라 할 수 있다[11].

*Kissinger*[11,12]에 의하면 속도상수,

$$dx/dt = k(1-x)^n = Ae^{-E_a/RT}(1-x)^n \quad (3)$$

$k$  ( $k=Ae^{-E_a/RT}$ )가  $n$ 차인 반응시스템에서 시간에 따른 반응 속도식은 식 (3)으로 표현된다. 여기서  $x$ 는 전환율,  $A$ 는 빈도인자,  $E_a$ 는 반응활성화에너지,  $R$ 은 기체상수,  $n$ 은 반응차수를 나타낸다. 대개의 반응에서  $n$ 값은 일정하며, 이 때 반응속도가 최대인 온도( $T_p$ )에서는 이 반응 속도식의 미분값이 0이 되는 것을 이용하면 식 (3)의 *Kissinger* 식이 다음과 같이 식 (4)로 유도되는 것이 잘 알려져 있다.



**Figure 13.** Plot for determination of  $E_a$  using *Ozawa-Flynn-Wall* method.

**Table 6.** Activation Energies Calculated from *Kissinger* and *Ozawa-Flynn-Wall* Plots

Method	$E_a$ (kJ/mol)
<i>Kissinger</i>	91.37
<i>Ozawa-Flynn-Wall</i>	92.53

$$-\ln(q/T_p^2) = E_a/R(1/T_p) - \ln(AR/E_a) \quad (4)$$

여기서  $q = dT/dt$ 로서 승온 속도를 나타낸다. 따라서 열분석 곡선으로부터 피크점의 온도( $T_p$ )를 얻으면, 식 (4)를 이용하여  $\ln(q/T_p^2)$  vs. ( $1/T_p$ )를  $y$ - $x$ 축 그림으로 표현할 수 있게 되고 기울기로부터 활성화 에너지( $E_a$ )를 구할 수 있다. 이들의 결과와 활성화에너지 값을 Figure 12와 Table 6에 각각 나타내었다.

활성화에너지를 구할 수 있는 또 다른 방법으로는 *Ozawa-Flynn-Wall method*[13,14]가 있으며, 다음의 식 (5)로 표현된다.

$$\ln(q) = \text{Const.} - 1.05E_a/RT_p \quad (5)$$

식 (5)를 이용하여  $\ln(q)$  vs. ( $1/T_p$ )를  $y$ - $x$ 축의 그림으로부터 기울기인 활성화 에너지를 구할 수 있다. 이들의 결과와 활성화에너지 값을 Figure 13과 Table 6에 각각 나타내었다. DSC 실험이 끝난 10°C/min의 시료를 이용하여 TGA 측정한 결과를 Figure 11에 나타내었으며, 5% weight loss 온도는 299°C였다. 이상의 결과는 GEA-C만의 결과로, 반응성이 낮은 GEA-H는 제외하였다.

## 4. 결 론

2-CEA 또는 2-HEA와 GDE를 반응시켜 얻어진 이관능성 에폭시 아크릴레이트를 FT-IR,  $^1\text{H-NMR}$ , 그리고  $^{13}\text{C-NMR}$ 로부터 구조분석을 통하여 확인해본 결과 2-CEA와의 반응성이 월등히 높은 이관능성 에폭시 아크릴레이트를 형성하고 있음을 알 수 있었고, prep-LC로 얻은 GEA-C의 수율은 약 83%이었다. Photo-DSC로부터 365 nm 파장의 자외선 경화반응( $T_{max}$ )이 약 10 s로 빠르게 진행됨을 알 수 있었다. DSC를 통한 1 wt% BPO의 열경화에서 승온 속도에 따라 얻은 최대 발열 온도( $T_p$ )가 91~107°C의 온도범위를 보여주었으며, 승온 속도가 빠를수록 최대 발열 온도가 증가하는 경향을 나타내었다. Kissinger와 Ozawa-Flynn-Wall 식을 이용해서 계산한 활성화에너지는 각각 91.37 kJ/mol과 92.53 kJ/mol이었으며, 5% weight loss의 온도는 비교적 높은 299°C이었다. GEA-C의 점도와 색차는 각각 192 cps와 2.51로 낮은 점도와 투명한 용액상을 나타내었다. 이상의 결과로부터 자외선 경화형 투명 코팅소재로의 응용은 물론 분자골격의 수산기를 이용해 다관능성 아크릴레이트로의 활용이 기대된다.

## 감 사

본 연구는 지식경제부 산업원천기술개발사업(10031831)의 화학공정소재인 “자동차용 자외선 경화형 클리어 도료 개발” 사업의 지원에 의하여 수행되었습니다.

## 참 고 문 헌

1. “UV Curing: Science and Technology”, S. P. Pappas, Ed., Technology Marketing Corp., Norwalk, CT (1985).
2. R. Holman, “UV and EB Curing Formulation for Printing Inks, Coating and Paints,” SITA Technology, London (1984).
3. M. J. Moon, J. H. Park, G. D. Lee, C. S. Suh, and J. R. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **2**, 175 (1991).
4. J. K. Lim, D. K. Kim, and J. Y. Hwang, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 818 (2003).
5. H. G. Kim, D. H. Lee, and K. E. Min, *Polymer (Korea)*, **31**, 53 (2007).
6. M. Ghaemy, M. Heidaripour, and M. Barghamadi, *J. Appl. Polym. Sci.*, **106**, 1917 (2007).
7. M. Ghaemy, S. Bekhradnia, and M. Heidaripour, *J. Appl. Polym. Sci.*, **110**, 983 (2008).
8. Ciba Specialty Chemicals, Technical Data Sheet, 1 (2001). Available from: <http://www.ciba.com/irgacure> 651-2.
9. R. Seighi, E. Hewlett, and J. Kim, *J. Dent. Res.*, **68**, 1760 (1989).
10. M. Gross and J. Moser, *J. Oral Rehab.*, **4**, 311 (1977).
11. W. S. Ahn and S. K. Yoon, *Elastomer*, **42**, 47 (2007).
12. W. S. Ahn and S. H. Lee, *Elastomer*, **38**, 326 (2003).
13. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 1881 (1965).
14. S. J. Park, S. J. Seok, J. G. Kang, and S. H. Kwon, *Elastomer*, **39**, 42 (2004).