

자외선 경화형 Epoxy acrylate 수지에서 중합속도의 Autoacceleration에 대한 연구

박진환, 문명준
부산공업대학교 도장공학과

Autoacceleration in the Polymerization Rate of UV Curable Epoxy Acrylate Resins

Jin-Hwan Park, Myung-Jun Moon
Department of Surface Coating Engineering
Pusan National University Technology.

Abstract

As investigating the influence of monomers and photoinitiator in the polymerization rate of photopolymerization by using IR spectroscopy, photopolymerizations initiated by ultraviolet radiation are characterized by the presence of an autoacceleration in the polymerization rate as the reaction proceeds. The conversion for the end of the autoacceleration varies considerably depending on the monomer and reaction condition which determines coil size and viscosity. In UV curable systems, the autoacceleration begins at only a few percent conversion and continues to 40% in HEA solution and 60% conversion in EHA solution. The polymerization rate in HEA solution increased as follows; DMHA > HCPK > DMPA and could be explained by the interaction between the initiating radical and HEA monomer and the size of the photodissociated radical of initiator. But the tendency of autoacceleration in EHA solution is almost independent on initiators.

I. 서론

자외선경화형 수지는 자외선을 이용해 여러 반응기를 가진 올리고머와 단량체를 광중합해 고밀도 망상조직의 중합체를 합성하는 것으로 여러분야에서 사용되고 있다. 이 광중합법은 매우 빠른 속도로 진행되면서도, 완전한 불용해성과 내열성, 화학적안정성

광중합법은 매우 빠른 속도로 진행되면서도, 완전한 불용해성과 내열성, 화학적안정성을 가지면서 우수한 광학적, 기계적특성을 가지므로, 물질의 표면처리분야와 고해상력의 마이크로 석판인쇄, 그리고 목재도장 등에서 광범위하게 응용되고 있다^[1-3].

지금까지는 새로운 올리고머나 광개시제를 합성하고, 이 물질로 새로운 배합을 설계해 응용하는 연구가 주로 진행되고 있고, 반응 속도의 연구 분야에서는 흡수된 광자의 량에 따른 중합속도의 변화로부터 단분자 반응에 의한 중합기구를 예상하거나^[4], 단량체, 광개시제 및 UV 광원에 따른 중합속도의 변화 효과를 보는 것이 주였다^[5]. 이같이 중합속도를 측정할 때에 이중결합의 감소를 측정하는 효과적인 방법은 적외선 분광법을 이용하는 것으로 탄소간 이중결합이 파괴됨에 따른 흡광도 변화로부터 자외선 조사와 동시에 중합속도의 변화를 측정할 수 있다는 이점이 있다^[6].

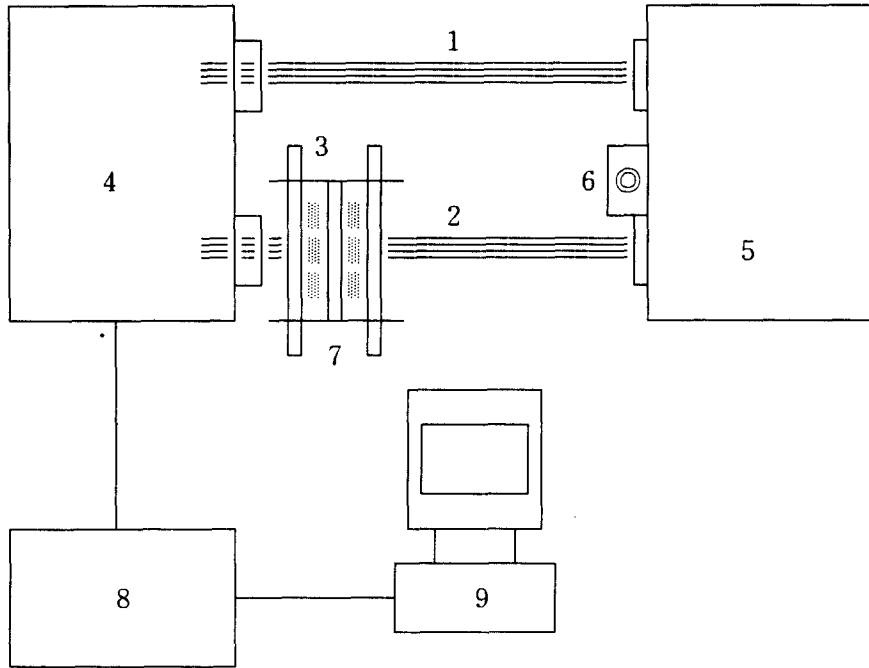
본 연구는 epoxy acrylate 올리고머와 단량체에 다른 흡광계수와 화학 구조를 갖는 광개시제를 반응시키면서 각 단량체의 전화에 따른 중합속도를 측정하고, 중합 속도에 영향을 주는 각 물질 간의 상호 인력과 반응 용액의 자유체적^[7], 점도, 용액의 유리전이온도(T_{gs})^[8,9] 등 여러가지 요인들에 대해 검토해 보고, 특히 단량체, 광개시제등의 화학적 구조와 이들의 상호 작용이 광중합 반응의 빠른 경화에서 예상되는 autoacceleration^[10]에 미치는 영향을 조사해 보고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 중합속도의 측정

적외선분광광도계(Perkin Elmer 1330형)의 시료 광원부에 Fig. 1과 같이 시료용액을 NaCl 판사이에 표준 teflon spacer(24 μ m)를 사용해 시료의 두께를 일정하게 하고 주입한다. 낮은 강도(450 μ W/cm²)의 자외선등(Spectronics Co. SL-3660, 365nm)을 적외선 광원과 나란히 부착해, 시료와의 거리를 12cm로 하고 적외선과 동시에 자외선을 직접 시료에 조사하였다.

중합이 일어나기 시작하면, 810cm⁻¹에서 acrylate의 탄소-탄소 이중결합에 대한 흡광 강도는 자외선의 조사시간에 따라 감소하고, 이를 조사시간에 따른 이중결합의 농도 변화(=-d[M]/dt)로 처리해, 중합속도(R_p)를 구한다. 본 연구에서 사용한 광개시제는 2,2-dimethyl-2-hydroxy acetophenone(DMHA), 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone(HCPK), 그리고 2,2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone(DMPA)의 3가지로써 모두 Norrish type 1이고, 이들의 구조식과 물성은 Table 1과 같다.



- | | |
|--------------------|------------------|
| 1 : Reference Beam | 2 : Sample Beam |
| 3 : NaCl Cell | 4 : Detector |
| 5 : IR Source | 6 : UV Source |
| 7 : Sample | 8 : AD Converter |
| 9 : Computer | |

Figure 1. Instrumentation for films sandwiched between NaCl plates.

그리고, 올리고머는 Bisphenol A의 ether glycidyl에서 유도된 epoxy diacrylate이고, 분자량은 720이다. 반응희석제로 사용된 단량체는 2-Ethylhexyl acrylate(EHA)와 2-Hydroxyethyl acrylate (HEA)를 사용하였고, 그 물성치는 Table 1과 같다. 본 연구에 사용된 epoxy acrylate 올리고머와 단량체별 농도는 무게비로 50 : 50으로 하고 각 광개시제의 농도는 6 wt.%로 혼합하여, 이형재로 polyethylene film을 사용하여 NaCl판사이에서 자외선을 조사하면서 흡광도 변화를 동시에 측정한다.

Table 1. The Chemical Structures and Properties of Photoinitiators and Monomers used in this work.

Photoinitiator & Monomer	Chemical Structure	Molecular Weight(g/mole)	ϵ^a (MeOH) (1/mole cm)	I_a (ein./l sec)
DMHA	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{--C--C--CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	164	65.2	3.04×10^{-5}
HCPK	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{--C--C}_6\text{H}_{10} \end{array}$	204	81.2	3.06×10^{-5}
DMPA	$\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{OCH}_3 \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{--C--C--C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{OCH}_3 \end{array}$	256	324.9	9.24×10^{-5}
HEA	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C--O--CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	116	----	----
EHA	$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{C--O--CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{O} \quad \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{array}$	184	----	----

a : Molar absorptivities were determined using a SHIMADZU 240 UV/VIS Spectrophotometer(at 365nm)

2.2 Solution glass transition temperature의 측정

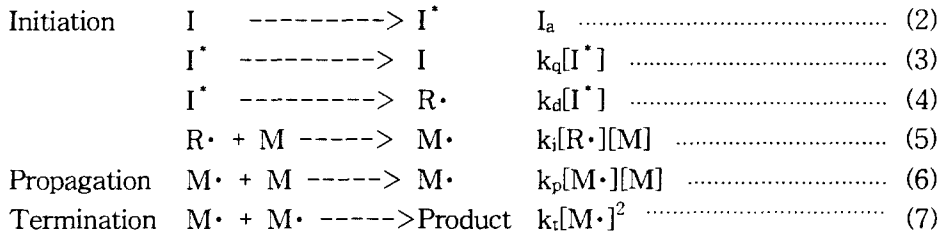
올리고머와 단량체의 혼합 용액에 대해 T_{gs} 를 측정하기 위해서는 이 용액을 빛이 차단된 용기에서 초음파로 1 시간동안 용해시킨 다음, 2 시간동안 안정화 시킨 후, 점도를 측정한다[3,7]. 점도는 Brookfield viscometer(Model RVTDV-IIICP, Brookfield사)의 Cone/Plate형을 사용하여 rpm을 5 에서 100 까지 조정하면서, 측정치의 변동이 없고 평형을 이룰 때 digital 수치를 읽는다. 희석제는 점도에 따라 Spindle CP-40(0.8°)과 CP-51(1.565°)로 용액 0.5ml를 용기 속에 넣고 20°C에서 점도를 측정한다.

위에서 구한 점도 값은 자외선 경화형 수지에 대해서도 효과적으로 적용된 Nielsen^[11]의 식(1)에 대입하여, T_{gs} 를 구한다^[12].

$$\text{Log}\eta_T = 13 - \frac{17.44(T - T_{gs})}{5.16 + T - T_{gs}} \text{-----} (1)$$

3. 결과 및 고찰

올리고머, 단량체 그리고 광개시제로 이루어진 자외선경화형 수지의 광중합 반응기는 아래와 같이 개시단계, 성장단계 그리고 종말단계의 3 단계반응으로 진행된다^[13].



본 연구는 대기 하에서 광개시제와 단량체에 따라 적외선 spectrum의 810cm⁻¹ 에서 도막의 광학밀도를 측정해 시간에 따른 단량체의 농도를 구하고, 그 곡선의 기울기 -d[M]/dt를 계산함으로써 광중합속도를 구한다. 위의 반응기구로 부터 R_p는 식(8)과 같이 나타내어 진다.

$$R_p = -d[M]/dt = k_p[M](R_i/k_t)^{1/2} = k_p[M](2\phi_i I_a/k_t)^{1/2} \text{-----} (8)$$

반응기구로부터 개시단계의 속도 R_i는 광개시제가 Norrish type 1이므로 2φ_iI_a로 나타내어지고^[10], 이 때 φ_i는 중합을 개시하는 라디칼의 효율과 같은 뜻으로 속도식의 k_d/(k_d+k_q)와 같다. 그리고 I_a의 경우는, 빛의 세기를 나타내는 것으로 다음과 같은 식 (9)로 주어지고 Table 1.에 나타내었다^[13].

$$I_a = I_0 L [1 - \exp(-\epsilon'[I]L)] \text{-----} (9)$$

위 식에서 I₀는 입사광의 세기, L는 시료의 두께이고 ε' =2.303ε 이다. 이때 ε 는 Table 1에 나타나 있는 것과 같이 365nm에서 측정된 몰 흡광계수이고, [I]는 개시제의 농도를 나타낸다. 보통 개시제의 소멸은 500sec 정도의 조사시간에도 약 5% 정도이므로^[10], 계속적으로 반응이 진행됨에 따른 개시제의 농도 감소효과는 무시하고, 초기개

시제 농도 $[I]_0$ 로서 사용하는 것이 가능하다. 그리고, 반응이 진행될 때 도막두께의 증감이 속도변화에 미치는 효과는 같은 양의 시료를 사용하였기 때문에 무시하였다.

중합속도(R_p)는 단량체와 광개시제의 농도 차이가 중합 속도에 미치는 효과를 상쇄시켜 주기위해 일반적으로 알려져 있는 중합속도식, 식(8)을 $[M]$ 과 $I_a^{1/2}$ 로 나눈 $R_p/[M]I_a^{1/2}$ 을 전화율, $p=([M]_0-[M])/[M]_0$ 에 대해 plot하여 Fig. 2에 나타내었다.

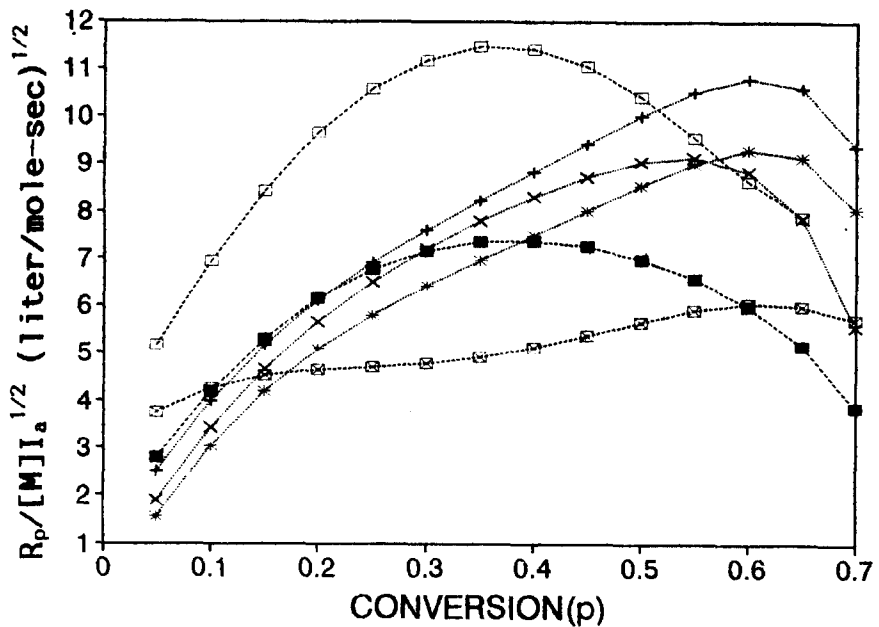
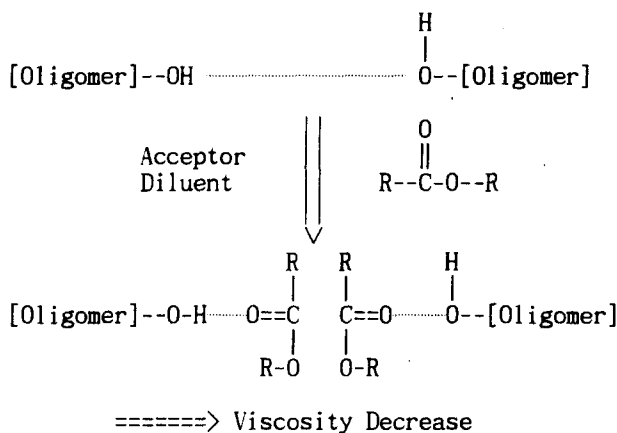


Figure 2. Autoacceleration in the polymerization rate of UV curable resins
 ; ■ : HEA----HCPK, □ : HEA----DMHA, ⊠ : HEA----DMPA,
 + : EHA.....HCPK, x : EHA.....DMHA, * : EHA.....DMPA.

이 그림에서 HEA와 EHA 모두 낮은 전화율에서 부터 radical 중합 반응에서 일반적으로 나타나는 현상인 중합속도의 급격한 증가, 즉 autoacceleration 현상이 나타나고 있다. 이같은 autoacceleration 은 k_p , k_t 의 상대적 크기로 평가되며 주로 성장중합체 radical의 translational 확산과 segmental 확산의 크기에 의해 좌우된다. Fig. 2에서 HEA와 EHA의 autoacceleration에 있어서 차이는 최대 R_p 가 나타나는 전화율에 있어 EHA($p=0.6$)가 HEA($p=0.4$) 보다 더 높은 전화율 ($p=0.6$)에서 나타난다는 것이다. 이 같이 HEA와 EHA가 최대 R_p 에서 차이를 보이는 것은 중합이 진행됨에 따라 원래 낮은 전화율에서 중합체와 단량체간의 용해성이 중합이 진행되어 중합체의 분자량이 증가함에 따라 중합된 단량체에 의한 화학적 구조 변화로 용해성이 변하기 때문이라 생각된다. 여기서 사용된 epoxy acrylate 올리고머는 원래 긴 hexyl기를 가진 EHA와는

상호인력이 약하고, hydroxyl기를 가진 HEA와는 두분자 모두 -OH기의 수소결합을 통해 Fig.3에서 보듯이, 간접적으로 올리고머 chain간을 가교시키는 작용을 해 Fig.4에서와 같이 HEA의 T_{gs} 값을 EHA보다 더 높이고, chain을 extend시켜, 점도를 증가시킨다. 따라서 낮은 전하율에서는 중합된 중합체에 대한 상호 인력이 약한 EHA는 중합체의 coil 크기를 감소시키고, 이에 비해 chain이 extend되어 있는 HEA보다도 결과적으로 segmental 확산이 잘 일어나, EHA의 경우가 k_t 값이 더 크므로, R_p 는 HEA가 더 크게 된다.

<In the case of EHA>



<In the case of HEA>

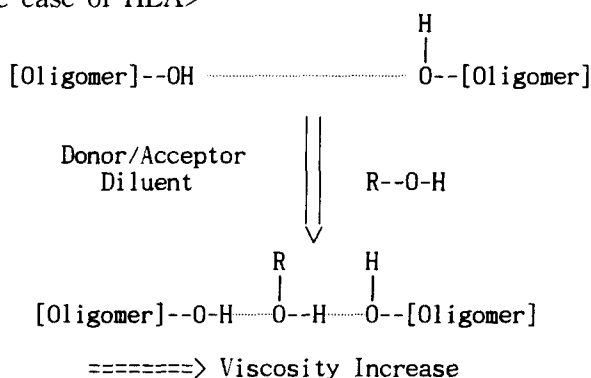


Figure 3. Monomer that can accept but not donate hydrogen bonds may be more effective for replacing oligomer-oligomer interactions than monomers that can both donate and accept hydrogen bonds.

그러나 HEA경우 수소 결합에 의해 chain의 이동이 어려우므로, 성장중합체 radical의 translational 확산이 어렵고, T_{gs} 값에서 알 수 있듯이 chain의 유연성이 떨어져 segmental 확산도 어려우므로 k_t 의 값은 감소하고, 상대적으로 단량체의 첨가는 늘어나 급격한 k_p 의 증가를 가져와 autoacceleration가 나타나기 시작한다.

그리고 EHA의 경우는 Fig. 4에서 처럼 단량체 자체의 점도가 낮고, Fig. 3과 같이 올리고머와 결합해 점도를 감소시키는 역할도 하므로, 이것이 성장중합체라디칼의 translational 확산이 어려워지는 것과 함께 단량체의 첨가는 더 쉽게되어 autoacceleration이 일어난다. 그러나 EHA와 HEA는 이들이 가진 화학적 구조 때문에 전화율이 높아짐에 따라 EHA는 중합 chain에 붙어 있는 hexyl기와 단량체간의 상호작용에 의해 chain이 점점 extend되어, coil의 크기가 커지고, 따라서 segmental 확산이 어려워지고, 이것이 k_t 를 감소시켜 높은 전화율까지 autoacceleration이 지속되도록 한다.

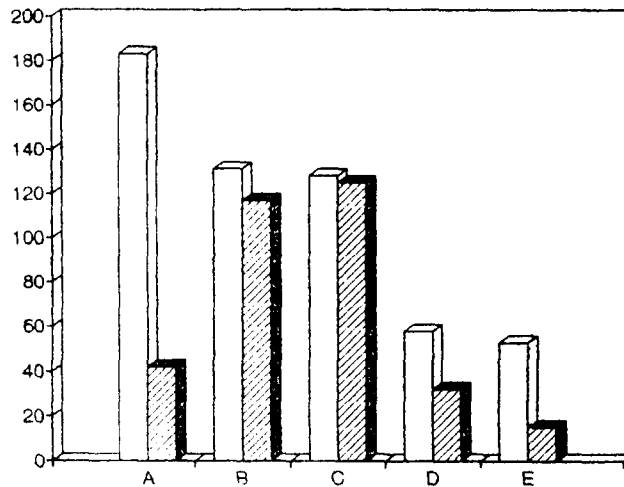
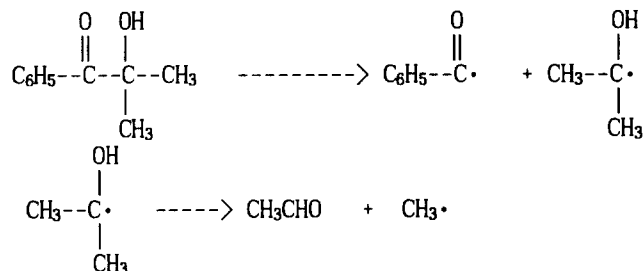


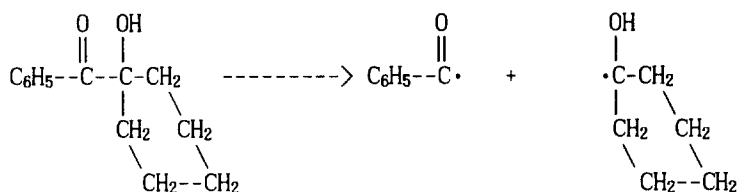
Figure 4. The free volume and T_{gs} calculated from viscosity data of HEA and EHA solutions ; □ : HEA, ▨ : EHA, A : free volume of solution ($\times 10^3$), B : T_{gs} , C : activation energy of viscous flow($\times 10$), D : solution viscosity, E : monomer viscosity($\times 10$).

그러나 더 높은 전화율에서는 중합체에 의한 점도의 증가에 의해 단량체의 첨가가 점점 어려워져 k_p 가 감소하게 되고 R_p 도 따라서 감소한다. 그러나 HEA 경우는 중합이 진행됨에 따라 soluble하던 중합체가 분자량이 증가되면서 insoluble하게 되어 coil 크기가 감소하고, 이것이 segmental 확산을 쉽게해 k_t 의 증가를 가져오고, 이것이 R_p 를 감소시켜 EHA 보다 낮은 전화율에서 최대값을 갖게 한다.

a) Photodecomposition of DMHA



b) Photodecomposition of HCPK



c) Photodecomposition of DMPA

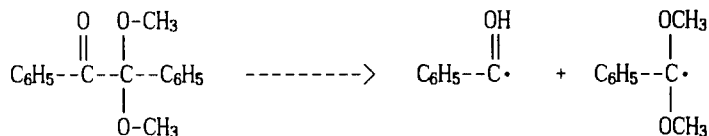


Figure 5. Photodecomposition schemes of three photoinitiators.

특히 개시제 DMPA의 경우 HEA의 최대 R_p 가 나타나는 전화율이 높은 쪽으로 이동되어 있는데, 이것은 DMPA 자체가 Fig. 5에서 처럼 과량의 radical을 생성하고 ($\phi_i=1$), 이것이 분자량을 낮추어, translational 확산을 쉽게해 autoacceleration을 감소시키고, 중합체의 용해성이 높은 전화율까지 지속되어 R_p 의 최대값이 높은 전화율로 이동함을 보여준다. 그러나 EHA의 경우는 생성된 $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_5\cdot$ 라디칼의 낮은 용해성과 EHA 혼합 용액의 적은 자유체적 때문에 확산이 어려워 분자량의 감소 효과가 크지 않아 HEA보다는 큰 autoacceleration 현상이 나타나고 있다.

그리고 Fig.4에서 EHA에 비해 큰 자유체적을 갖는 HEA는 광개시제에서 생성된 radical이 확산되는 것을 쉽게해 이것이 k_p 를 증가시켜, 낮은 전화율에서 HEA가 EHA보다 더 높은 R_p 값을 갖게 한다. 그리고 Fig.5에서 보듯이 UV에 의해 해리된 radical 중 $\text{HO-C}_6\text{H}_{10}\cdot$ radical의 경우는 radical의 부피가 크므로 확산이 안되고 Fig.2에서 보듯이 EHA나 HEA 모두 비슷한 R_p 를 보여준다. 이같이 개시제에 의한 영향은 단량체와의 상호 인력과 생성된 radical의 크기에 따른 확산 정도가 매우 중요한 영향을 미친다. HEA와 생성된 radical간의 상호인력과 크기효과는 DMHA의 경우 k_p 의 증가를

가져와 중합 속도가 급격히 증가하고, EHA의 경우는 개시제의 영향이 일반적으로 크지 않으나, HEA에 있어서는 광개시제의 선택이 매우 중요하다는 것을 보여주었다.

4. 결 론

본 연구에서 나타나는 HEA와 EHA의 autoacceleration에 있어서 차이는 최대 R_p 가 나타나는 전화율에 있어서 EHA($p=0.6$)가 HEA($p=0.4$) 보다 더 높은 전화율 ($p=0.6$)에서 나타난다는 것이다. 여기서 EHA는 화학적 구조 때문에 전화율이 높아짐에 따라 EHA는 중합된 chain이 점점 extend되어 segmental 확산이 어려워지고, 이것이 k_t 를 감소시켜 높은 전화율까지 autoacceleration이 지속되도록 한다. 그러나 HEA 경우는 중합이 진행됨에 따라 중합체의 분자량이 증가되면서 insoluble하게 되어 coil 크기가 감소하고, 이것이 segmental 확산을 쉽게해 k_t 의 증가를 가져와 최대 R_p 가 나타나는 전화율에 차이를 보인다.

그리고 광개시제의 효과는 단량체와의 상호 인력과 생성된 radical의 크기에 따른 확산 정도가 매우 중요한 영향을 미쳐, 자유체적이 적은 EHA 용액의 경우는 개시제의 영향이 일반적으로 크지 않으나, HEA에 있어서는 광개시제의 선택이 매우 중요한 요인이 되어 DMHA > HCPK > DMPA의 순으로 중합속도와 autoacceleration의 크기에 현저한 차이를 나타낸다.

5. 참고 문헌

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. of Korean Ind. & Eng. Chemistry, 2(2), 175(1991).
4. C. Decker and T. Bendaikhan, Eur. Polym. J., 20, 753(1984).
5. Frank S. Stowe and Robert A. Lieberman, Journal of Radiation Curing, 12, 4 (1985).
6. G. A. Lee and G. A. Doorakian, Journal of Radiation Curing, 4, 2(1977).
7. 문명준, 이근대, 부산공업대학교 논문집, 34, 455(1992).
8. L. W. Hill, K. Kozlowski, and R. L. Sholes, J. Coating Tech., 54, 67(1982).
9. F. R. Schwarzl and F. Zahradnik, Rheologica Acta, 19, 137(1980).
10. O. G. Odian, "Principle of Polymerization", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1981.

11. L. E. Nielsen, "Polymer Rheology," Marcel Dekker, New York, 1977, p33.
12. M.J.Moon and J.H.Park, 부산공업대학교 논문집, 35, --(1993).
13. G.R.Tryson and A.R.Shultz, J.Polymer.Sci.Polym.Phys, Ed., 17, 2059 (1979)