

UV 경화형 소재의 응용: 2. 광중합 속도

도현성·김성은·김현중[†]

Application of UV-curable Materials: 2. Photopolymerization Kinetics

Hyun-Sung Do, Sung-Eun Kim, and Hyun-Joong Kim[†]

1. 서론

중합(polymerization)은 단위 모노머(monomer)가 반응하여 고분자(polymer)로 되는 반응으로 일반적인 고분자중합법은 크게 사슬중합(chain polymerization)과 단계중합(step polymerization)으로 나눌 수 있다.^[1,2] 이 가운데 사슬중합은 적당한 개시 분자가 열에너지나 광에너지를 흡수하거나 기타의 방법으로 분해된 자유 라디칼에 의해서 반응이 진행된다.^[1,2] 이 때 이중결합을 가지고 있는 유기화합물은 대부분 사슬 중합이 가능하지만 탄소-탄소 이중결합을 가지는 vinyl계 모노머가 고분자 중합에 가장 많이 이용되고 있다. 사슬중합은 일반적으로 라디칼이 생성되는 개시반응(initiation), 모노머가 계속 부가되면서 사슬이 성장하는 성장반응(propagation), 성장 중인 라디칼이 다른 라디칼을 만나 결합하거나 불균등화 반응을 통해 라디칼이 소멸되는 정지반응(termination)의 삼단계 메커니즘에 의해서 반응이 진행된다.^[2] 라디칼을 생성시키는 방법은 개시제의 열에 의한 개시, 산화·환원 반응에 의한 개시, 플라즈마에 의한 개시, 전기에 의한 개시 등이 있는데, 이 가운데 자외선이나 가시광선 등을 이용해서 라디칼을 생성시켜서 중합반응을 진행시키는 방법을 광중합(photopolymerization)이라 한다.

광중합에 사용되는 빛 가운데 자외선(ultra violet, UV)을 이용한 중합은 1960년대 후반부터 현재까지 도료, 전기·전자, 잉크, 접착제 등에 이용되고 있다.^[3] 광을 이용한 고분자 제조에는 분자량이 낮은 올리고머(oligomer)와 모노머를 이용해서 고분자로 만드는 광중합 방법과 고분자 사슬 내부에 광반응이 가능한 N,N-dialkylmaleimide, cinnamic group 등의 작용기를 가지고 있어서 가교 고분자로 만드는 광가교방법이 있다.^[4] 광중합에 사용되는 모노머나 올리고머는 작용기로 아크릴(acrylate)계나 메타크릴(methacrylate)계가 반응성이 높고 우레탄(urethane), 에폭시(epoxy), 에스테르(ester) 등 다양한 구조로 변형이 가능하므로 많이 사용되고 있다.^[5,6]

광중합은 적절한 파장대의 광에 의해서 생성된 라디칼에 의해 개시되어 반응이 진행되는데 모노머의 구조, 반응기의 개수, 온도, 주변 산소, 광조사량, 광의 세기, 개시제의 종류, 개시제의 양, 코팅 두께 등에 의해서 반응 정도가 다르게 나타나는데, 이러한 조건에 의해서 최종 물성에 큰 영향을 미치므로 반응 조건에 따른 반응 속도를 아는 것이 중요하다.^[7-9]

따라서 본 고에서는 지난 기고에 이어 광중합에 영향을 미치는 여러 가지 변수와 이에 따른 반응 속도에 대해서 기술하고자 한다.^[6]

• *접착 및 계면* 4(3), 41 (2003)에 발표된 “UV 경화형 소재의 응용”을 제 1보로 함.
• 2004년 7월 20일 접수(received), 2004년 8월 3일 채택(accepted)
• 서울대학교 입산공학과 바이오복합재료 및 접착과학 연구실(Lab. of Adhesion & Bio-Composites, Dept. of Forest Products, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea)

[†] 주저자(Corresponding author): e-mail: hjokim@snu.ac.kr

2. UV 반응속도식

광화학 제 1법칙에 따르면 물질에 빛이 투사되면 빛은 투과, 분산, 반사, 굴절 및 흡수되는데 물질에 흡수된 빛만이 광화학 반응을 일으킨다. 따라서 입사광의 강도(light intensity)가 I_0 인 빛이 물질을 통과하여 나오는 빛의 세기를 I 라 하면 Beer-Lambert 법칙에 의해 I 는 식 (1)과 같이 주어진다.^[10]

$$I = I_0 \exp(-\varepsilon cl) \quad (1)$$

여기서 ε 은 분자 흡광 계수(molar absorption coefficient, molar absorptivity, molar extinction coefficient, $\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$), c 는 농도(molar concentration, mol dm^{-3}), l 은 통과 거리(path length in cm)를 나타내고 이를 다시 흡광도(A)로 나타내면 (2)와 같은 식이 얻어진다.

$$A = \varepsilon cl \quad (2)$$

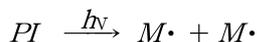
따라서 물질에 흡수된 빛 에너지는 반응물의 농도, 흡광계수, 통과 거리에 의존한다.

또한 광화학 제 2법칙에 따르면 물질의 빛의 흡수는 광자를 단위로 하여 이루어진다. 즉, 모든 광화학의 초기과정은 광자 1개가 원자 또는 분자에 흡수됨으로써 일어난다는 것으로 반응의 양자수율은 식 (3)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\Phi = \frac{\text{감소된 분자수 or 생성된 분자수}}{\text{흡수된 양자수}} \quad (3)$$

광중합에서 양자 수율은 중요한 요소로 작용하는데, 이는 광중합에서 광화학 효율을 나타내기 때문이다.

광중합은 빛을 받아서 생성된 라디칼에 의해서 반응이 진행되기 때문에 그 반응 속도도 비슷하게 전개 된다. 먼저 빛을 받아서 라디칼을 생성시킬 수 있는 광개시제가 빛을 받으면 다음과 같이 반응이 전개된다.^[7-9,11,12]



이 때 초기 반응 속도는 흡수된 광량과 입사광에 비례하므로 이는 식 (4)와 같이 나타낼 수 있다.

$$R_i = 2\Phi_i I_A = -\frac{d[M\cdot]}{dt} \quad (4)$$

Φ_i 는 광개시제가 라디칼로 만들어지는 광수율(quantum yield of formation of the initiation species)을 나타낸다. 이 때 흡수된 빛의 세기(light intensity absorbed)를 I_A 라 하면 I_A 는 식 (5)와 같이 나타낼 수 있다.

$$I_A = I_0(1 - \exp(-2.303\varepsilon l[M\cdot])) \quad (5)$$

따라서 식 (4)와 (5)를 통하여 개시 반응 속도는 식 (6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_i = 2\Phi_i I_0 [1 - \exp(-2.303A)] \quad (6)$$

개시 반응에 의해서 생성된 라디칼에 단량체들이 부가되어 성장하는 라디칼은 어느 순간에 다른 성장 라디칼을 만나 결합 반응이나 불균등화 반응에 의해 라디칼이 소멸되는 정지 반응이 일어나게 된다. 이때의 정지 반응을 식으로 나타내면 식 (7)과 같다.

$$R_t = 2[M\cdot]^2 k_t = -\frac{d[M\cdot]}{dt} \quad (7)$$

여기서 계수 2는 결합 반응이나 불균등화 반응이나 라디칼이 한 쌍씩 소모되는 것을 나타내는 것으로 일반적으로 용인되는 관습을 따른 것이다.

이 때 라디칼의 생성과 소멸의 속도가 비슷하게 이뤄지면 라디칼의 농도가 거의 일정하게 유지되는 정상상태(steady-state)가 되므로 $R_i = R_t$ 의 관계가 성립되므로 식 (4)와 (7)에 의해 다음의 관계가 성립한다.

$$\Phi_i I_A = k_t [M\cdot]^2 \quad (8)$$

이를 다시 $[M\cdot]$ 에 대해서 풀면 다음과 같이 나타낸다.

$$[M\cdot] = \sqrt{\frac{\Phi_i I_A}{k_t}} \quad (9)$$

성장반응은 생성된 라디칼에 모노머가 계속 붙어서 진행이 되므로 다음과 같이 나타낸다.

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][M\cdot] \quad (10)$$

여기에 식 (9)를 대입하면 다음의 관계를 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} R_p &= k_p[M]\sqrt{\frac{\Phi_i I_A}{k_t}} \\ &= \frac{k_p}{k_t^{0.5}}[M]\sqrt{\frac{R_i}{2}} \end{aligned} \quad (11)$$

따라서 식 (11)에 따르면 성장 반응 속도는 광개시제의 농도, 모노머의 농도(작용기의 개수), 빛의 파장, 빛의 강도, 빛의 조사량에 비례함을 알 수 있다. 이에 대한 연구는 이미 많은 문헌을 통하여 알려져 있다.^[13-23]

3. Photo Differential Scanning Calorimetry

최근에는 경화 거동 및 반응 속도의 연구에 있어서 PDC (photo differential scanning calorimetry, photo-DSC)를 사용하고 있다.^[24] PDC는 온도를 변화시켜서 얻어지는 샘플의 반응을 보는 일반 DSC와는 달리 빛(UV)의 조사에 의해서 일어나는 샘플의 시간에 따른 발열 또는 흡열 반응의 결과를 보는 것이다. 따라서 아주 소량의 샘플로도 광중합 반응 속도의 측정이 가능하다.^[15,17,23,25] 이 때 측정되는 것은 Figure 1과 같이 반응열(heat flow)로 등온 조건(isothermal condition)에서 UV를 조사하는 순간 샘플에 반응이 일어나서 온도가 변화하므로 온도를 보정하기 위해 출력 전압이 변화하고 서서히 감소하다가 반응이 끝난 뒤에는 베이스라인(baseline)에 도달하게 된다. 구해진 발열 곡선의 면적은 광반응에 의해서 발생한 총 반응열(ΔH)을 나타낸다. PDC는 광개시제의 농도, 모노머와 올리고머의 종류, purge gas의 종류, UV 조사량, UV 강도, UV 파장, 온도 등의 여러 가지 변수를 변화시키면서 광경화 거동을 관찰할 수 있다.^[24]

일반적으로 광에 의한 반응은 100% 반응이 일어나지 않으므로 이론적으로 100% 반응했을 때

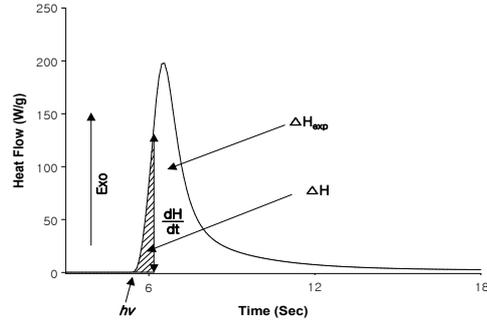


Figure 1. Typical photo-DSC thermogram of photo-initiated reaction.^[20]

의 열량을 가정(ΔH_0)하고(아크릴레이트 $78\sim 86 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 메타크릴레이트 $56\sim 58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 단위 시간당 ΔH 를 ΔH_0 로 나눠주면 식 (12)와 같이 광반응에 의한 전환율이 구해진다.^[14,17,20]

$$C (\%) = \frac{\Delta H}{\Delta H_0} \times 100 \quad (12)$$

이 때 사용되는 이론적인 ΔH_0 는 단일 모노머나 올리고머일 경우에는 적용이 가능하지만, 2종류 이상의 혼합 물질일 경우에는 이론적인 ΔH_0 를 적용하는데 문제점이 있으므로 먼저 광반응을 통해서 반응열을 구하고 다시 온도를 높여서 미반응 열을 구한 다음 이를 더해서 총 반응열을 구하는 방법이 적용되기도 한다.^[7,14]

이 때 성장 반응 속도(R_p)는 다음과 같이 나타낸다.^[17]

$$R_p = \frac{dH}{dt} \cdot \frac{M}{dH_0 \cdot n} \quad (13)$$

여기서 $\frac{dH}{dt}$ 는 발열열($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$), M 은 모노머 농도($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$), dH_0 은 이론적인 반응열($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), n 은 한 분자당 이중결합의 개수를 나타낸다.

이상 식 (12)와 (13)을 통해서 구해진 값을 통해서 Figure 2와 같이 a) 최대반응속도(R_p^{max})와 최대반응 속도에서의 시간(t), b) 시간(t)과 전환율(C), c) 최대반응속도(R_p^{max})와 전환율(C)의 관계 곡선을 구할 수 있다.^[8,17]

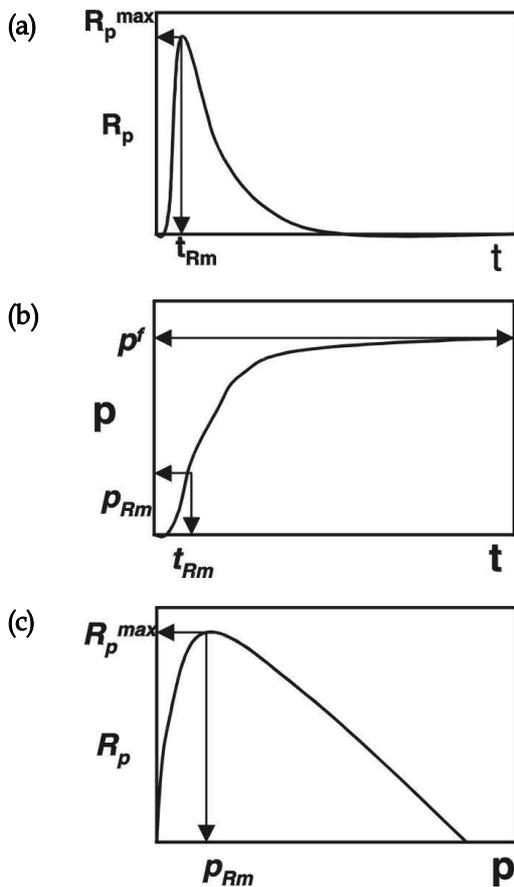


Figure 2. Typical shapes of kinetic curves for a dimethacrylate polymerization.^[17]

4. 반응속도상수

광개시 반응은 자유라디칼 중합 가운데서 반응 속도 상수를 구하는 데 유용하게 사용될 수 있다.^[9] 하지만 광이 조사된 후에 반응 초기에는 autoacceleration에 의해서 반응이 빠르게 진행 되기 때문에 반응속도 상수를 산출하는 데에는 어려움이 있다.

광반응에서 정지 반응(termination reaction)은 단분자, 이분자, 복합된 형태 등 세 가지가 있는데 이 가운데 이분자 정지 반응(bimolecular termination reaction)만이 진행되고 비정상 상태(non-steady state)라는 가정 하에 k_p , k_t 의 관계를 구한다.^[16]

먼저 식 (10), (11)을 다시 정리하면 다음의 관계를 얻을 수 있다.

$$\frac{k_p}{k_t^{0.5}} = \frac{R_p}{[M](\phi_i I_A)} \quad (14)$$

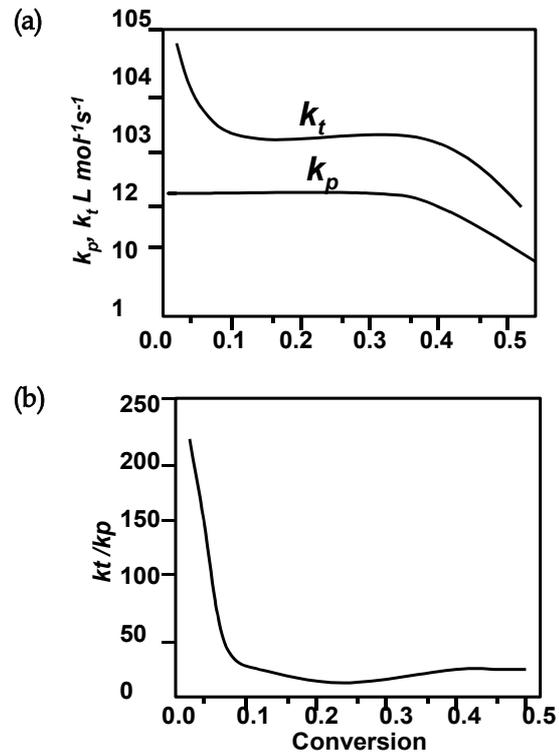


Figure 3. The dependence of the termination and propagation rate coefficients a) and their ratio b) on double bond conversion.^[17]

여기서 R_p 는 PDC로부터 구해지고 $[M]$ 은 모노머 전환율로부터 구해지고 $\phi_i I_A$ 는 빛의 강도 측정으로부터 구해진다.

그리고 PDC의 광조사를 멈추면 광개시가 중단 되므로 식 (7)로부터 다음의 관계식이 얻어진다.

$$-\frac{d[M\cdot]}{[M\cdot]^2} = 2k_t dt \quad (15)$$

식 (15)를 광조사를 중단한 시간(t_0)부터 광조사 중단 후 반응을 측정할 시간(t)까지 적분하면,

$$\int_{t_0}^t -\frac{d[M\cdot]}{[M\cdot]^2} = 2k_t \int_{t_0}^t dt$$

$$\frac{1}{[M\cdot]_t} - \frac{1}{[M\cdot]_{t_0}} = 2k_t(t - t_0)$$

$$\frac{k_p[M]_{t_0}}{R_{p,t_0}} - \frac{k_p[M]_{t_0}}{R} = 2k_t(t - t_0)$$

$$\frac{2k_t}{k_p} = \frac{1}{(t_t - t_0)} \left(\frac{[M]_{t_t}}{R_{p_t}} - \frac{[M]_{t_0}}{R_{p_0}} \right) \quad (16)$$

와 같이 나타낼 수 있다.^[22]

따라서 식 (14)와 (16)에서 Figure 3과 같은 k_p , k_t 의 관계 그래프를 얻을 수 있다.^[17]

일반적으로 성장반응은 모노머의 확산으로 정지반응은 고분자의 확산에 의한다. 광반응의 초기에는 반응이 빠르게 진행되어 점도가 급격하게 증가함에 따라 분자간의 라디칼들이 서로 반응하기가 힘들어서 segmental이나 translation diffusion이 급격하게 감소한다. 따라서 종말반응 속도는 급격하게 감소하지만 라디칼의 농도는 증가하여 중합반응 속도는 증가하므로 k_t 의 감소는 빠르게 진행되고 k_p 는 상대적으로 일정하므로 $k_p/k_t^{0.5}$ 는 증가한다. 계속 반응이 진행되어 모노머의 확산이 감소하게 되는 지점인 전환율이 최대 지점에 이르기까지 k_p 는 상대적으로 일정하게 유지되고 반응이 최고 반응 속도에 도달하면 reaction diffusion에 의해서 k_t 는 일정하게 유지되다가 k_p 와 k_t 는 급격하게 감소되어 거의 0으로 된다. 이러한 속도상수는 모노머의 타입, 반응기(이중결합)의 개수, 광반응 조건 등에 따라 다른 값을 나타낸다.

5. 결 론

일반적으로 광중합은 모노머나 올리고머 단독으로 사용되지 않고 서로 모노머의 종류, 첨가량, 광개시제의 종류, 중합 조건 등 여러 가지 변수가 존재하는 상황에서 반응이 진행된다. 광중합 반응은 일반 라디칼 중합과 유사하게 개시반응, 성장반응, 정지반응으로 이루어지고 각기 조건에 따라 분자량, depth profile 등 최종 물성에 영향을 미치므로 이들의 반응속도와 반응속도 상수에 대한 연구가 필수적이다. 경화 과정을 연구하는데 있어서 최근 사용되는 분석 장비로는 PDC, real-time FT-IR, rheometry 등이 있는데 이들은 서로 상호 보완적인 측면이 있으므로 광중합에서 반응 속도를 산출할 때 적절히 사용되리라 본다.

참 고 문 헌

1. 안태완, 고분자 화학, 문운당 (1992).
2. 김성철, 고분자 화학 I, 회중당 (1994).
3. R. E. Knight, Radiation Curing of Polymers, edited by D. R. Randel, Royal Society of Chemistry, London, (1987).
4. G. A. Delzenne, *Makromol Chem, Suppl.*, **2**, 169 (1979).
5. 안광덕, "UV & EB 경화형 수지", 한국고분자학회, 제8회 도료·도장기술 세미나, 1 (1988).
6. 도현성, 김대준, 김현중, *집착 및 계면*, **4(3)**, 41 (2003).
7. 홍진후, "UV 경화코팅", 조선대학교 출판부, 광주 (2002).
8. E. Andrzejewska, *Prog. Polym Sci.*, **26**, 605 (2001).
9. C. Decker, *Prog. Polym Sci.*, **21**, 593 (1996).
10. 이덕수, 화학반응속도론, 동화기술 (1991).
11. Cliff Roffey, "Photogeneration of Reactive Species for UV Curing", John Wiley & Sons. Ltd., England (1997).
12. C. Decker, *Acta Polymer.*, **45**, 333 (1994).
13. T. F. Scott, W. D. Cook, and J. S. Forsythe, *Polymer*, **44**, 671 (2003).
14. T. F. Scott, W. D. Cook, and J. S. Forsythe, *Polymer*, **43**, 5839 (2003).
15. E. W. Nelson, J. L. Jacobs, A. B. Scranton, K. S. Anseth, and C. N. Bowman, *Polymer*, **36(24)**, 4651 (1995).
16. G. R. Tryson and A. R. Shultz, *J. Polym Sci: Polym Physics Ed.*, **17**, 2059 (1979).
17. E. Andrzejewska, *Macromol. Symp.*, **171**, 243 (2001).
18. D. Avci, J. Nobles, and L. J. Mathias, *Polymer*, **44**, 963 (2003).
19. T. Scherzer and U. Decker, *Radiation Physics and Chemistry*, **55**, 615 (1999).
20. L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel, and P. Lebaudy, *Polymer*, **38(25)**, 6089 (1997).
21. L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel, and P. Lebaudy, *Polymer*, **40**, 1403 (1999).
22. L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel, and P. Lebaudy, *Polymer*, **40**, 6313 (1999).
23. T. Scherzer and U. Decker, *Vibrational Spectros-*

- copy*; **19**, 385 (1999).
24. 황윤일, 임인희, *고분자과학과 기술*, **10(1)**, 107 (1999).
25. 도현성, 김대준, 김현중, 이영규, *접착 및 계면*, **4(3)**, 14 (2003).