

## 우레탄-아크릴레이트 올리고머의 광경화 거동

김인범\* · 송봉진 · 이명천†

동국대학교 생명화학공학과, \*경민대학 소방안전관리과  
(2005년 7월 28일 접수, 2005년 11월 21일 채택)

### Photopolymerization Kinetics of Urethane-acrylate Oligomer

In-Beom Kim\*, Bong Jin Song, and Myung Cheon Lee†

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Dongguk University, Seoul 100-715, Korea

\*Department of Fire Safety and Management, Kyungmin College, Uijeongbu 480-702, Korea

(Received July 28, 2005; accepted November 21, 2005)

광경화 접착제로 많이 사용되는 우레탄-아크릴레이트 올리고머의 광경화 거동을 자체촉매화 반응모델식을 통해 중합온도 및 올리고머의 관능성에 따른 영향을 확인하여 보았다. 중합온도가 증가함에 따라 최대중합속도는 감소하여 중합온도가 경화 거동에 대한 영향인자임을 확인할 수 있었으며, 반응속도상수  $k$ 는 온도증가에 따라 거의 일정한 값을 보이거나 반응차수  $m$ 과  $n$ 은 증가하는 경향을 보였는데 이는 가교구조에 의한 반응성 기의 확산제한 및 유동성의 제한으로 인한 것으로 판단되어진다. 온도증가에 따른 중합속도의 감소는 주로 반응차수  $n$ 의 증가에 의해 진행되었다.

The kinetics of photopolymerization of urethane-acrylate oligomer which has many applications in photopolymerizable adhesives was analysed to investigate the influence of polymerization temperature and functionality of oligomer using the autocatalytic model. It was revealed that the maximum polymerization rate decreased as the polymerization temperature increased. The reaction rate constant,  $k$ , showed little change with the increase in polymerization temperature, while exponents  $m$  and  $n$  exhibited an increase. These results could be related to the diffusion and mobility restriction of reactive species during the cross-linking reaction. The decrease in photopolymerization rate with increase of temperature was mainly controlled by the reaction order  $n$ .

**Keywords:** kinetics, photopolymerization, autocatalytic model, urethane-acrylate, oligomer

### 1. 서 론

아크릴 공중합체를 포함하는 감압성 접착제(pressure sensitive adhesive, PSA)는 제품의 포장, 인쇄 및 전자재료 등의 다양한 산업에서 널리 사용되어지고 있으며, 다양한 형태의 PSA 테이프 형태로도 적용이 되고 있다. 최근에는 광경화형 조성물들을 사용하여 일반적인 고분자물질의 경화에 사용되어지는 에너지를 절감하고 희석제로 사용되어지는 휘발성 유기물(VOC)의 사용을 저감함으로써 인체 환경적인 문제를 유발시키지 않는 자외선(ultraviolet, UV) 경화방식이 다양한 산업분야에 적용이 되고 있다. 따라서 UV 경화방식을 적용할 수 있는 UV 경화형 조성물의 사용이 관심을 받고 있다[1-8]. 이러한 자외선 경화형 접착제의 경화 거동은 경화되는 제품의 성질에 매우 중요한 역할을 하는데 이 때 적용되어진 자외선 등에 의한 경화거동은 광중합(photopolymerization) 과정을 통해 진행되어진다. 광중합은 단량체를 고분자화시키는데 있어서 많은 시간이 필요한 열개시 라디칼 중합(thermally initiated radical polymerization)에 비해 여러 가지 장점을

지니고 있음으로 해서 인쇄용 페인트, 표면 보호용 코팅, 산업용 접착제, 전자산업 등의 분야에서 다양하게 적용이 되어지고 있다[9]. 광중합은 빛의 작용에 의해 개시되어진 관능성 단량체들이 서로 결합하여 높은 가교밀도의 새로운 거대구조를 가지는 것을 말하는데 고분자의 경화에 있어서 경화 메커니즘과 반응속도론에 대해 이해하는 것은 물질의 구조와 형태학, 물성 등을 평가하는데 매우 중요한 역할을 한다. 광개시에 의해 광중합되어지는 단량체들의 속도거동 해석에 있어서는 자체촉진(auto-acceleration)과 자체감속(auto-deceleration), 불완전한 관능성 기들의 전환, 평형상태에서의 체적 감소지연, 서로 다른 관능성기들의 반응성 등과 같은 독특한 거동을 보이기 때문에 이러한 시스템에 대한 속도거동적인 거동을 해석하는 것이 필요하다고 할 것이다[10-14].

본 연구에서는 반도체 웨이퍼의 다이싱 공정에 사용되는 UV 다이싱 테이프용 접착제에 대해 광개시제로서 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone (Irgacure-184)을 사용하고 관능성이 다른 2개의 광올리고머를 적용하여 광경화 접착제의 광경화 속도거동을 연구하였다.

† 주 저자(e-mail: leemc@dongguk.edu)

Table 1. Composition of UV Curable Adhesive used in This Study

Material	Code	Amount
Acrylic copolymer	EA/BA/AA	0.67 mmol oligomer/g copolymer
UV curable oligomer	EB-270 EB-1290	
Photoinitiator	Irgacure-184	3.0 wt% of oligomer
crosslinker	2,4-TDI	0.5 wt% of copolymer

## 2. 실험

### 2.1. 재료

실험에 사용된 UV 다이싱용 접착제는 접착력을 발휘시키는 아크릴 공중합체와 UV 조사를 통해 접착력의 상실을 유발하는 광올리고머 또는 광단량체, 두 시료간의 결합을 돕는 가교제, 광개시를 발생하기 위한 광개시제로 구성되어진다[15]. 사용되어진 아크릴 공중합체는 반연속식 용액 중합법을 사용하여 중합하였는데 사용되어진 아크릴 단량체로는 n-butyl acrylate (BA, Aldrich), ethyl acrylate (EA, Aldrich), acrylic acid (AA, Aldrich)의 3가지 단량체들을 정제하지 않고 그대로 사용하였고 시약급인 ethyl acetate (Duksan Co.) 용매를 사용하여 열개시 방식의 개시제인  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -azobis (isobutyronitrile) (AIBN, Junsei Chemical)를 사용하였다[16]. UV 경화의 역할을 진행하는 올리고머는 SK UCB에서 제공한 이관능성 우레탄 아크릴레이트 올리고머인 EB-270 ( $M_w=1,500$  g/mol)과 육관능성 우레탄 아크릴레이트 올리고머인 EB-1290 ( $M_w=1,000$  g/mol)을 사용하였으며, 아크릴 공중합체와 광올리고머 간의 가교를 위한 가교제로 Junsei Chemical의 2,4-toluene diisocyanate (TDI)를 사용하였다. 또한, 광개시제로는 Ciba-geigy사의 Irgacure-184를 사용하였다. 실험에 사용되어진 광경화 접착제의 조성을 Table 1에 정리하였다.

### 2.2. DPC (Dynamic Photo-calorimeter)의 측정

중합 속도거동은 photo-calorimetry 액세서리가 부착된 TA Instrument사의 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter 2910)를 사용하여 질소분위기 하에서 등온과정으로 측정하였으며, 개방형 알루미늄 DSC 팬에서 중합하였다. 이 때 UV lamp의 세기는  $20 \text{ mW/cm}^2$ 이었다.

## 3. 결과 및 고찰

광개시된 중합의 속도거동에 대해서는 많은 연구의 대상이 되어 왔는데, 일반적으로 속도거동 모델들은 반응속도에 대한 반응성 화학종의 농도변화를 시간의 함수로서 표현된다. 관능성 단량체들의 광개시에 의한 중합의 가장 특징적인 모습은 감속(deceleration)이 수반되는 자체촉진(auto-acceleration)으로 다시 말해서 단량체의 소비에도 불구하고 중합속도가 커지는 것으로서 이것은 시간에 대한 중합곡선이 급격한 증가와 급격한 감소를 수반하고, 반응 후반에는 매우 느린 속도를 나타낸다. 이 때 최대값을 통과하며, 그 위치는 단량체의 종류와 반응조건에 따라 달라진다. 이러한 경향은 자체촉매화 반응(auto-catalyst reaction)과 유사하므로 다관능성 단량체의 광중합은 자체촉매화 반응으로 간주하곤 한다. 자체촉매화 반응의 모델식은

$$\frac{dC}{dt} = kC^m(1-C)^n \quad (1)$$

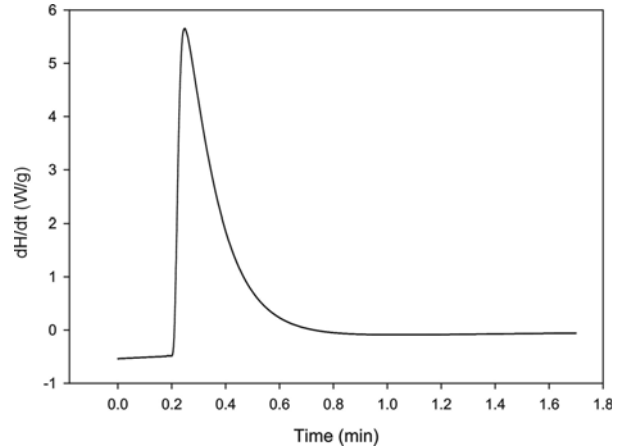


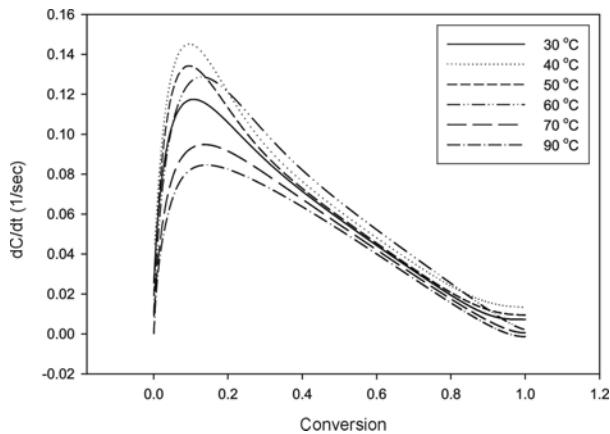
Figure 1. Isothermal DPC experiment of the UV curable adhesive at 70 °C.

으로 표현되며,  $\frac{dC}{dt}$ 는 반응속도,  $k$ 는 온도  $T$ 에서의 속도상수,  $C$ 는 시간  $t$ 에서의 전환율을 의미한다. 경험적인 수식인 식 (1)에서 반응차수  $n$ 은 미반응한 단량체에 대해 설명하고, 반응차수  $m$ 은 형성된 고분자에 대해 설명한다. 이러한 차수들은 온도, 관능성의 종류 등에 따라 변화하는 것으로 알려져 있는데[11,17], 본 연구에서는 경화온도의 변화 및 올리고머의 관능성에 따른  $m, n, k$  값의 변화를 조사하였다. 일반적으로 이 모델식은 자체촉매반응의 속도거동을 설명하는데 사용되어지는데 반응의 생성물에 의해 반응속도가 급격히 증가하고 최대 반응속도를 나타내게 되는데 본 실험에 있어서 광개시에 의한 광중합은 자체촉진반응이나 DPC에 의해 측정되어진 광개시 중합반응속도 곡선은 Figure 1에서 보여지는 것처럼 자체촉매 반응과 동일한 모습을 나타낸다. 따라서, 이 모델식을 단순한 수학적 방법으로 이 반응들을 설명하는데 적용할 수 있다. 본 연구에서는 광개시된 중합의 속도거동을  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 까지의 온도범위에서 조사하였다.

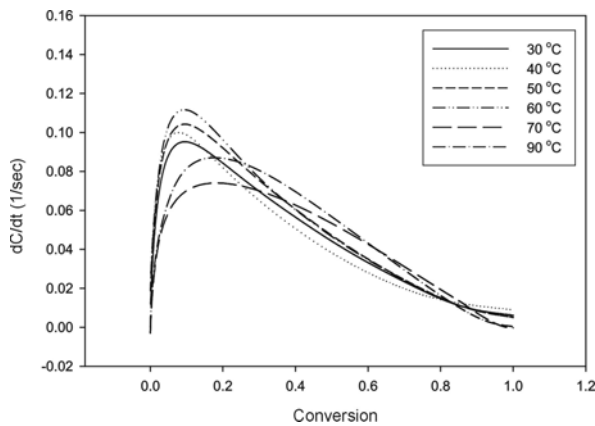
DPC를 통해 분석된 광경화 곡선은 Figure 1에서 보여지는 것처럼  $\frac{dH}{dt}$  대 시간의 형태로 나타내어진다. 속도거동 모델식에 적용하기 위해 반응속도 대 시간의 곡선으로 표현하기 위해서는 주어진 온도에서의 총 중합 엔탈피 값으로 각각의 중합시점에서의 최대점 높이인  $\frac{dH}{dt}$ 를 나눠줌으로써 계산되어질 수 있다. 중합시간에 따른 전환율은 중합시간 대 중합속도곡선의 적분을 통해 구할 수 있으며, 중합속도가 최대값( $\frac{dC}{dt}^{\text{max}}$ )을 나타낼 때의 전환율을 최대전환율( $C_{at \text{ peak}}$ )로 나타내었다. 각각의 측정온도에서의 최대중합속도( $\frac{dC}{dt}^{\text{max}}$ )와 최대전환율( $C_{at \text{ peak}}$ )을 Table 2에 나타내었다. 여기에서 볼 수 있듯이 온도가 증가함에 따라 관능성이 다른 두 시료 모두 최대중합속도에서의 전환율값이 증가함을 볼 수 있으며, 일정온도 이상 되어지면 전환율이 두 배 이상 증가하는 것으로 보아 경화온도가 경화속도에 영향을 주는 인자로 설명되어진다. 온도가 상승함에 따라 최대중합속도값이 낮아지는 것은 경화온도의 증가로 인해서 초기에 형성되어진 가교구조로 인해 최대중합속도가 변화되어지는 것으로 판단되어진다. 이러한 모습을 Figure 2와 Figure 3에 나타내었다. 경화온도 및 관능성기에 따라 중합속도 대 전환율의 곡선이 변화하므로 이러한 변화가 경화 속도거동 매개변수인  $k, m, n$ 에도 영향을 미친다. 따라서 경화온도 및 관능성기의 변화에 따른 식 (1)의 매개변수  $k, m, n$ 의 값의 변화는 DPC 측정을 통해 얻어진 실험 데이터와 식 (1)에 의해 표현되는 모델식과의 관계를 선형회귀프로그램(linear regression program)을 적용하여 얻어진 최적값으로부터 구하였다. 실험으

**Table 2. The Maximum Polymerization Rate and the Conversion Degree at Peak at Various Cure Temperatures and Different Functionalities of Oligomer**

T (°C)	Di-functional oligomer		Hexa-functional oligomer	
	$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{max} \times 10^2$	$C_{at\ peak}$	$\left(\frac{dC}{dt}\right)_{max} \times 10^2$	$C_{at\ peak}$
30	11.73	9.83	9.52	9.08
40	14.50	8.82	10.00	8.30
50	13.39	8.62	10.43	9.35
60	12.87	12.48	11.17	8.91
70	9.48	13.00	7.41	17.80
90	8.45	15.35	8.70	17.37



**Figure 2. The polymerization rate versus degree of conversion curves at different curing temperatures for a di-functional oligomer.**



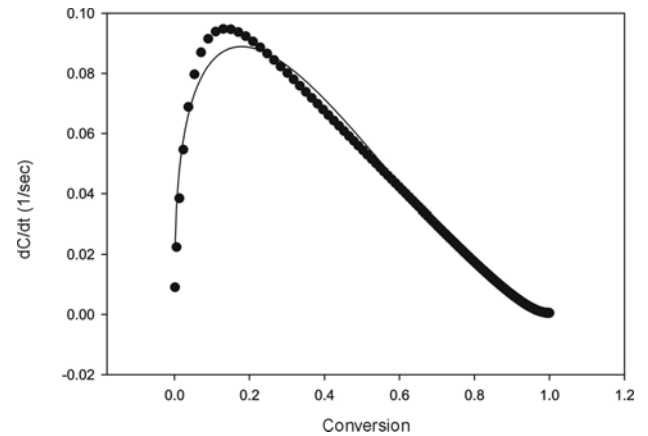
**Figure 3. The polymerization rate versus degree of conversion curves at different curing temperatures for a hexa-functional oligomer.**

로부터 얻어진 곡선의 초기값과 최종값은 실험오차를 배제하기 위해 계산값에서 배제하였다. 70 °C에서 DPC에 의해 분석되어진 데이터와 모델식을 통해 계산되어진 최적값과의 관계를 Figure 4와 Figure 5에 그래프로서 나타내었다. 각각의 온도에서 분석되어진 반응차수  $m$ ,  $n$  값과 속도상수  $k$  값은 Table 3에 정리하였다.

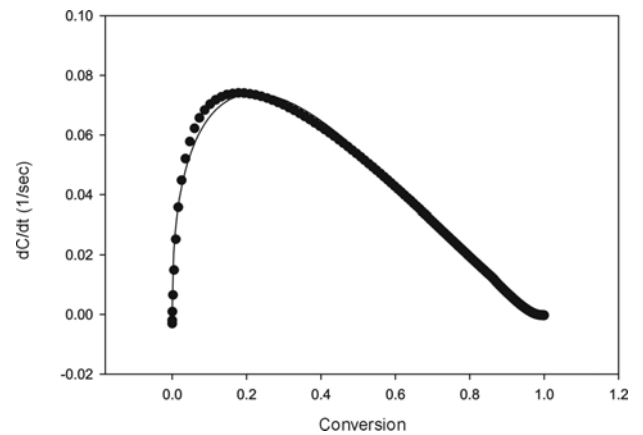
반응차수  $n$ 의 경우는 경화온도 40 °C에서 예외적인 감소를 나타낼 뿐 전반적으로 온도의 증가에 따라 증가하는 모습을 보이며, 이러한 경향은 반응차수  $m$ 에 있어서도 나타난다. 반응 속도상수  $k$ 는 온도에 따라 다소 증가함을 보이지만 뚜렷한 경향을 나타내지는 못하며 온도

**Table 3. Kinetic Parameters of Polymerization of the UV Curable Adhesives**

T (°C)	Di-functional			Hexa-functional		
	$k$ (s <sup>-1</sup> )	$m$	$n$	$k$ (s <sup>-1</sup> )	$m$	$n$
30	0.18	0.19	1.35	0.15	0.20	1.42
40	0.16	0.10	1.11	0.11	0.06	1.23
50	0.19	0.19	1.35	0.16	0.19	1.48
60	0.25	0.30	1.45	0.17	0.18	1.53
70	0.22	0.35	1.59	0.19	0.40	1.54
90	0.23	0.41	1.68	0.25	0.44	1.67



**Figure 4. The comparison of experimental data and predicted data for polymerization rate versus degree of conversion curves of di-functional oligomer at 70 °C (●, DPC data ; solid line regression curve).**



**Figure 5. Conversion degree versus polymerization rate curves for a hexa-functional oligomer at 70 °C (●, DPC data; solid line regression curve).**

에 무관하게 거의 일정한 값을 나타낸다고 할 수 있다. 이는 온도의 증가로 인한 중합속도의 변화에 반응속도상수는 크게 영향을 미치지 못한다고 판단되어진다.

일반적으로 중합속도는 단량체 또는 pendant group 내의 이중결합이 반응성 말단기와의 결합가능성에 의해 좌우되는데, 이 때 단량체의 확산이나 pendant의 이중결합의 유동성에 제한을 받게 되면 중합속도가 영향을 받게 된다. 본 연구에 적용되어진 자체촉매화 모델식은 중합에 의해 형성되어진 경화거동에 있어서 모델식 내의 반응차수

$n$ 은 중합과정에서의 반응성 화학종의 유동성을 설명하며, 반응차수  $m$ 은 중합에 의해 생성되어진 고분자 가교구조에 대해 설명하는 것으로 알려져 있는데, 일반적으로 반응차수  $n$ 은 중합온도가 증가하면 단량체 분자들, pendant의 이중결합들과 반응성 말단기들의 확산이 용이하여져서 가교구조의 유동성을 증가시키기 때문에  $n$ 값이 감소하는 것으로 알려져 있다[18]. 그러나 본 연구에서 얻어진  $n$ 값은 온도상승에 따라 증가하는 경향을 나타내었는데 이는 광경화의 진행으로 형성되어진 고분자의 가교구조의 치밀성이 경화온도의 상승으로 인한 가교구조의 유동성보다 더 크게 작용함으로 인한 확산제한효과로 해석할 수 있는데, 이는 반응차수  $m$ 의 증가경향으로 설명될 수 있다. 즉, 반응차수  $m$ 은 중합에 의해 생성된 가교구조, 다시 말해 단량체 또는 pendant group 내에서 반응된 이중결합의 분율을 의미하는데 온도 증가에 따라 가교결합의 증가로 인해 그 값은 다소 저하되는 것으로 알려져 있다. 그러나 실험을 통해 얻어진 반응차수  $m$ 은 온도증가에 따라 증가하므로 중합에 의해 소비되어지는 이중결합의 분율보다 중합에 의해 새롭게 형성되어지는 이중결합이 더 많음을 의미한다고 할 수 있다.

또한, 60 °C 이하의 중합온도에서 두 광올리고머의 반응차수  $n$ 값을 보면 육관능성 올리고머의  $n$ 값이 이관능성 올리고머의  $n$ 값보다 더 큰 값을 나타내는 것을 볼 수 있는데, 이는 육관능성 올리고머의 경화에 의해 형성되어진 고분자 가교구조의 유동성이 이관능성 올리고머보다 더 낮고 구조적으로 육관능성이 갖는 강성도(stiffness) 때문이며, 이러한 모습은 최대중합속도를 나타내는 Table 2에서도 이관능성 올리고머의 중합속도가 상대적으로 더 높은 값을 나타내는 것을 통해 확인할 수 있으며 각각의 온도에서의 중합속도와 전환율과의 관계를 나타낸 Figure 2와 Figure 3에서 서로 비교하여 볼 수 있었다.

자체촉매화 모델식인 식 (1)에서 중합속도가 증가하기 위해서는 속도상수인  $k$ 값이 증가하거나 반응차수  $m$ 과  $n$ 값이 감소하여야 한다. 온도 증가에 따라 이관능성 올리고머의 중합속도는 감소하였는데 이는 반응속도상수  $k$ 의 변화보다는 반응차수  $m$ 과  $n$ 의 증가로 인해 발생된다고 할 수 있으며 이는 경화온도 상승으로 인해 고분자 가교구조의 유동성이 증가하는 것보다는 높은 전환율로 인해 초기에 높게 형성되어진 가교구조로 인한 확산제한효과가 매우 크기 때문에 판단되어진다. 육관능성 올리고머를 사용한 경우는 60 °C 이하의 경화온도에서는 중합속도가 다소 증가하는 경향을 나타내고 70 °C 이상에서는 반응속도가 상대적으로 낮아진 값을 나타내는데 이는 반응속도상수  $k$ 값이 다소 증가하고  $m$ 값 또한 다소 감소하기 때문인데 육관능성 올리고머의 경우 낮은 경화온도에서는 높은 관능성으로 인해 가교구조내의 반응성 기의 확산이 용이하게 진행되나 높은 경화온도에서는 반응속도상수  $k$ 값의 상승보다 반응차수  $m$ 과  $n$ 의 증가가 더 크게 나타나기 때문으로 분석되어진다.

## 4. 결 론

UV 다이싱 테이프용 접착제에 사용되어지는 다관능성 광올리고머를 이용한 광경화거동을 자체촉매화 모델식을 통해 확인할 수 있었으며, 선형 회귀 프로그램을 통해 얻어진 매개변수  $k$ ,  $m$ ,  $n$ 은 온도증가에 따라 속도상수  $k$ 는 거의 일정한 값을 보이나 반응차수  $m$ 과  $n$ 은 증가하는 경향을 보였는데,  $n$ 값의 상승은 광경화로 형성된 가교구조가 경화온도 상승으로 발생할 수 있는 가교구조의 유동성을 제한하는 확산제한 효과에 의해 나타나는 것으로 판단되어지며 이는 중합에 의해 형성된 이중결합의 분율을 의미하는  $m$ 값의 증가를 통해 확인할 수 있었다. 경화온도의 상승은 최대중합속도의 감소를 보여 경화온도가 경화속도에 영향을 미치는 요인임을 확인할 수 있었으며 이관능성 올리고머와 육관능성 올리고머의 중합속도를 비교해보면 이관능성 올리고머가 구조적으로 유연성을 가지며 경화에 의해 형성된 고분자 가교구조의 유동성이 상대적으로 높기 때문에 더 높은 중합속도를 갖는 것으로 판단되어진다. 그리고 전반적인 중합속도의 변화는 반응속도상수  $k$ 보다는 반응차수  $m$ 과  $n$ 의 변화에 의해 좌우되어졌다.

## 참 고 문 헌

1. D. Satas, *Handbook of Pressure-Sensitive Adhesive Technology* 2nd Ed., Van Nostrand Reinhold Co. (1989).
2. T. Kauffman, A New Cure for Sticky Situation, *Adhesives Age* Sep., s8 (1999).
3. 大城戸 正治, 接着, **43**, 23 (1999).
4. T. Doba, *Journal of Adhesive Society of Japan*, **35**, 521 (1999).
5. K. Kimura, *Journal of Adhesive Society of Japan*, **35**, 323 (1999).
6. 김동섭, 최근 고기능성 접착제의 기술 및 특허동향, 산업기술정보원, **80** (1996).
7. M. Nakazawa, *Journal of Adhesive Society of Japan*, **36**, 28 (2000).
8. R. Malik, *Adhesives Age*, Feb., 35-50 (2002).
9. 김기수, 광경화수지의 시장과 기술, 한국과학기술정보연구원 기술동향자료 (2005).
10. C. Decker, *Prog. Polym. Sci.*, **21**, 593 (1996).
11. L. Lecamp, B. Youssef, C. Benel, and P. Lebaudy, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, **151**, 285 (1999).
12. J. M. Kenny, *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 761 (1994).
13. R. Chandra and R. K. Soni, *Polym. Int.*, **31**, 239 (1993).
14. C. Decker, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 1067 (2002).
15. U. S. Patent 5,110,388 (1992).
16. G. Odian, *Principles of Polymerization*, 3rd ed., John Wiley & Sons, New York (1991).
17. L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel, and P. Lebaudy, *Polymer*, **40**, 1403 (1999).
18. E. Andrzejewska, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 605 (2001).