

UV 경화형 소재의 응용: 2. 광중합 속도

도 현 성 · 김 성 은 · 김 현 중[†]

Application of UV-curable Materials: 2. Photopolymerization Kinetics

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

1. 서 론

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 분해 된 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 중합 반응을 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-dialkymaleimide, 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 임산공학과 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 통하여 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, mol⁻¹cm⁻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.

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

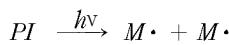
따라서 물질에 흡수된 빛 에너지는 반응물의 농도, 흡광계수, 통과 거리에 의존한다.

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 양자 수율은 식 (3)과 같이 나타날 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.

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

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.

$$I_A = I_o (1 - \exp(-2.303\varepsilon l [M^\bullet])) \quad (5)$$

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

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

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.

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

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.

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

이를 다시 $[M^\bullet]$ 에 대해서 풀면 다음과 같이 나타난다.

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

성장반응은 생성된 라디칼에 모노머가 계속 불