

# UV 경화형 소재의 응용

도 현 성 · 김 대 준 · 김 현 중<sup>†</sup>

## Application of UV-curable Materials

Hyun-Sung Do, Dae-Jun Kim, and Hyun-Joong Kim<sup>†</sup>

### 1. 서 론

환경적인 관점과 VOCs (Volatile Organic Compounds)의 배출을 규제하는 선진 각국의 법률의 입법에 따라 지난 25여 년간 UV 경화형 시스템에 대한 연구가 진행되어왔다.<sup>[1]</sup> UV 경화란 일반적으로 UV 조사에 의해서 광개시제(photoinitiator)로부터 생성된 라디칼(radical)이나 양이온(cation)에 의해 개시반응이 시작되어 반응성을 가진 모노머(monomer)나 올리고머(oligomer)가 연속 반응을 통해 경화되는 과정이다.<sup>[2]</sup> 이러한 시스템을 이용하는 이유는 에너지원으로 사용되는 UV를 상온에서 국소부분에 조사하여 짧은 시간에 경화가 가능하고 이에 따른 에너지 절감과 용제를 사용하지 않으므로 공해문제가 해결되며 원료의 손실 없이 100% 고형분의 형태를 얻을 수 있기 때문이다.<sup>[2,3]</sup> 이에 따라 인쇄용 잉크, 금속이나 목재 등에의 코팅, 전자산업, 의료용, 홀로그램 저장 매체, 접착제 등 그 사용범위가 광범위하다.<sup>[3-6]</sup>

단시간에 경화를 시키기 위해서 가장 핵심이 되는 사항은 UV조사에 의해 활성화되어 생기는 에너지를 전달하는 광개시제이다.<sup>[7]</sup> 또한 이와 더불어 경화시간 단축을 위해 어느 정도 중합된 형태로 최종 경화물성에 영향을 주는 올리고머가 있다. 이러한 올리고머는 점도가 높아서 그 자체적으로는 사용이 불가능하므로 반응성 모노머를 회석제로 사용해서 올리고머의 점도를 낮춘 후

UV를 조사하여 최종 중합수지를 제조한다.<sup>[2-4]</sup>

본고에서는 기존의 연구와 문헌에 발표된 UV 경화반응에 사용되고 있는 소재와 이의 응용분야에 대해서 소개하고자 한다.

### 2. UV 경화의 원리

경화반응에 사용되는 UV의 파장은 200~400 nm로 5~100 eV의 에너지를 가지고 있다.<sup>[8]</sup> 여기에 사용되는 광원은 여러 가지 종류가 있는데, 그 가운데 공업적으로 수은 램프가 주로 사용된다. 이 때 램프 안의 압력을 조절하거나 할로겐(halogen) 화합물을 첨가하여 방출되는 광장을 조절한다.<sup>[9]</sup>

이러한 에너지를 받으면 광개시제는 라디칼을 생성하면서 Figure 1처럼 반응성 수지와 라디칼 사슬 중합을 통해 경화반응을 진행한다. 이때 광개시제가 라디칼을 형성하는 형태는 수소탈환(hydrogen abstraction)에 의해 자유라디칼을 생성하는 경우와  $\alpha$ -cleavage에 의해 자유라디칼을 생성하는 경우로 크게 2가지로 나눌 수 있다.<sup>[5,10]</sup> Figure 2에 광개시제의 라디칼 생성반응을 나타내었다.

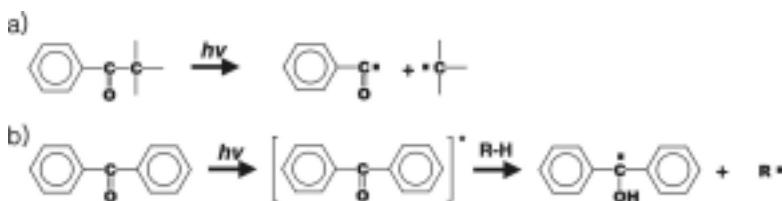
광개시제는 빛의 흡수를 통해 초기 반응 속도와 경화정도를 제어하는 데에 중요한 역할을 한다. 개시 속도( $R_i$ )는 순간적인 빛의 강도( $I_0$ )와 샘플 두께( $d$ ), 빛의 흡수( $\epsilon$ ), 광개시제의 농도

• 2003년 8월 7일 접수(received)

• 서울대학교 임산공학과 바이오복합재료 및 접착과학연구실(Lab. of Adhesion & Bio-Composites, Dept. of Forest Products, Seoul National University)

<sup>†</sup>주저자(Corresponding author): e-mail: hjokim@snu.ac.kr

Initiation	Photo-Initiation	PI	$\xrightarrow{h\nu}$	R·
	Chain-Start	R· + M	$\longrightarrow$	R-M·
Propagation		R-M· + M	$\longrightarrow$	R-M <sub>n</sub> ·
Transfer		R-M <sub>n</sub> · + TH	$\longrightarrow$	R-M <sub>n</sub> -H + T·
Termination	Recombination	R-M <sub>n</sub> · + T/R·	$\longrightarrow$	R-M <sub>n</sub> -T/R
	Quenching	R-M <sub>n</sub> · + Q-H	$\longrightarrow$	R-M <sub>n</sub> -H + Q
	Disproportionation	2 R-CH <sub>2</sub> -CHX·	$\longrightarrow$	R-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> X· + R-CH=CHX

Figure 1. Principle steps for a radical photopolymerization.<sup>[1]</sup>Figure 2. Radical formation of photoinitiator a)  $\alpha$ -cleavage of C-C bond, b) Hydrogen abstraction from a H-donor molecule.<sup>[5]</sup>

([PI]), 개시제의 양자수율( $\phi_i$ )과 관련이 있다. 이에 대한 관련 식을 (1)에 나타내었다.<sup>[4]</sup>

$$R_i = \phi_i I_0 \{1 - \exp(-\epsilon d[PI])\} \quad (1)$$

중합이 개시되면 라디칼 중합과 같이 이중결합의 연쇄반응을 통해서 반응이 진행되고 반응성 모노머와 올리고머와 함께 3차원적인 가교형태를 이루게 된다.<sup>[11]</sup> 광개시제는 광원의 스펙트럼, 수지와의 상용성, 사용목적 등에 따라 다양하게 적용되어 소재의 최종물성, 경화거동에 영향을 미치므로 적절한 선택이 요구된다.<sup>[10]</sup> 상용되는 광개시제의 종류 및 적용범위를 Table 1에 나타내었다.

### 3. UV 경화형 시스템

#### 3.1. 모노머

모노머 단독으로는 UV 경화를 통해서 최종 물성을 얻을 수 없으므로 올리고머와 모노머가 함께 쓰이게 된다. 코팅에 사용되는 모노머는 아크릴레이트(acrylate)가 비아크릴레이트보다 상대적으로 많으며 관능기 수에 따라 단관능성에서

다관능성 등으로 분류된다.<sup>[10]</sup> 이러한 반응성 모노머의 종류와 특징을 Table 2에 나타내었다. 이들 모노머는 경화물의 강도, 경화속도, 작업조건에 큰 영향을 미친다. 모노머의 반응기가 많으면 반응속도는 빠르게 되지만 젤효과(gel effect)에 의해 최종 전환율은 낮아지게 되고, 가교밀도가 높아지면 반응물의 강도는 증가하지만 경도는 떨어지게 된다.<sup>[10,12-15]</sup> 또한 분자량이 낮으면 회발성이거나 냄새 및 피부자극성이 증대되고 경화시 체적 수축이 커지므로 이들의 선택이 중요하다.<sup>[8]</sup>

#### 3.2. 올리고머

올리고머는 고중합도인 고분자와는 달리 낮은 중합도로 이루어진 동족체들을 가리키는 통칭이며 프리폴리머(prepolymer)는 이보다 약간 중합도가 높은 것을 말한다.<sup>[2,16]</sup> 올리고머는 UV 경화형 시스템의 최종 물성에 영향을 미치므로 도료 조성물 중 여러 가지의 형태로 개발되어 왔고 향후 상당한 연구개발이 이루어질 것이다.<sup>[10,11,17]</sup>

초기에는 주로 불포화 폴리에스테르(un)saturated polyester)수지를 스티렌모노머(styrene monomer)에 희석하여 사용하였지만 현재는 아크릴레이트, 비아크릴레이트 등의 형태로 고기능화 물성을 갖춘 올리고머가 개발되어 사용-