

UV, 전자선 경화 접착제(I)

尹 甲 錫 · 辛 春 桓 · 閔 丙 權

1. 概 要

放射線(주로 紫外線 또는 電子線)을 利用한 樹脂 硬化 process는 高生産性, 低 energy cost, 低 公害性 등의 特徵을 갖고 있으므로 여러가지 用途로 널리 使用되고 있다.

化學物質의 物理的 化學的 特性을 變化시키는 電磁氣 放射線의 利用은 radiation curing technology라고도 불리우며 이는 電磁氣 放射線에 의해 cross-linking되거나, 또는 solvent에 불용화되는 3차원적 Network 構造를 形成하는 有機 化合物과 電磁氣 放射線과의 相互 作用을 包含하는 工程에 관한 것이다.

예를 들면, preformed thermoplastic polymer는 특정의 에너지源으로 부터 나오는 이온화된 방사선과 직접적으로 상호作用을 하여 출발 물질인 원래의 thermoplastic 보다 좋은 物性즉, 보다 높은 melting point, 증가된 tensile strength나 화학적 안정성을 갖는 cross-link된 構造 나 network 구조를 만드는 것을 뜻한다.^(1, 2)

이들 photopolymer system은 대부분 상대적으로 낮은 분자량 의 液體로서 들 또는 그 이상의 light active group을 分子內의 main chain 또는 side chain에 함유하고 있다.

또, 대부분의 photopolymer system은 방사선에 의해 free radical이나 strong acid 등을 형성하여 exciting state의 에너지를 分子에 전달하는 photoinitiator를 갖고 있다.

가열, 혼합등 전통적인 방법에 의한 polymerization이나 cross-linking과 비교하여 방사선 경화반응의 일반적인 특징(이점)은

i) 경화반응에 소비되는 에너지의 이용 효율이 높아 에너지 소비가 적어진다.

ii) 대부분의 photopolymer system은 방사선 照射時間이 수 초면 충분할 정도로 신속하다. 실제 어떤 acrylic ester system은 100분의 5초 정도 이내 cross-linking 될 수 있을 정도로 처리 속도가 빨라 生産性을 높일 수 있다.

iii) 저온 경화가 가능하여 加熱에 약한 plastic이나 종이 등의 피착물의 경화에 사용할 수 있을 뿐만 아니라, 만약 열에 민감한 group이 이 system에 존재하는 경우, 이를 변화시키지 않고 경화시킨 후, 나중에 다시 가열에 의해 반응시킬 수 있는 stepwise cross-linking이 가능하다.

iv) 無溶劑 樹脂系 또는 high solid 樹脂系를 使用함에 따라 자원의 절약이 가능한 무공해 system을 이룰 수 있다.

v) 선택적 cross-linking이 가능하여 photo resistor등 他 分野에의 利用이 가능하다는 점 등이다.

더우기 방사선 가속기의 진보나 방사선 경화에 적합한 새로운 수지 system의 개발에 따른 이점으로

이 분야의 성장이 촉진되고 있다.

이와 같은 방사선 경화에 사용되는 방사선으로 보통 자외선과 전자선을 이용하고 있으나⁽³⁾ 응용되는 수지 system은 photoinitiator의 필요 또는 불필요를 제외하고는 본질적으로 양자간 차이가 거의 없다.

전자선이나 자외선 경화에 의한 가구나 Door등의 목공제품과 PVC바닥재의 도장, 자동차 바퀴 Foil cover의 도장, precoat 강판의 제조, 종이나 플라스틱의 coating, 인쇄 ink의 건조 등과 같은 응용분야는 점차 기업화되고 있으며 섬유 가공에서의 응용으로는 부직포의 제조, Flock加工 및 안료의 날염을 위한 binder에 전자선 및 자외선 경화가 검토되고 있다.

본 총설에서는 접착제에 대한 응용, 특히 구조용 접착제나 감압접착제 및 binder의 경화에 관해서 논의하고자 한다.

2. 放射線 硬化 에너지源

경화 반응에 사용되는 자외선의 파장은 200~400 nm의 전자파로 수 eV에서 수십 eV의 에너지를 갖고 있다. 반면, 전자선은 100 KeV~5MeV의 에너지를 갖는 가속 전자가 사용된다.

자외선은 화학物質에 화학반응을 일으키기에는 充分한 에너지를 갖고 있으나 γ 선이나 가속 전자선에 비하면 에너지가 현저하게 낮기 때문에 투과성이 다소 낮다. 그리고 전자선은 전자기기 때문에 동일 에너지의 γ 선에 비해서는 투과성은 다소 낮

으나 자외선에 비해서는 에너지가 훨씬 크기 때문에 강력한 투과성을 갖고 있다. 또 투명한 재료에는 자외선을 이용할 수 있지만 불투명한 재료에서는 전자선이 필요하다. 전자선의 투과성은 에너지 즉 가속 전압에 의존하기 때문에 경화樹脂系에 적합한 에너지 가속기가 사용되어야 한다. 가속 경화에 사용되는 각종 방사에너지는 표 1과 소비 에너지의 비교는 표 2, 3과 같다.

자외선 발생 장치^(3~5)의 광원은 공업적으로는 공냉식 고압 수은 lamp나 Xenon lamp등이 사용되며 이들은 광 중합 개시전의 여기에 필요한 近紫外線 영역의 파장을 효율 좋게 발생시킨다. 태양광도 유효하지만 공업적으로 control이 불가능하므로 실제 사용은 곤란하다. 또 수은에 potassium, 철, 주석 등의 halogen 화합물을 첨가하여 250~450nm의 파장 범위에서 연속한 에너지를 갖는 metal halide lamp도 실용화 되어 있다. 표 4는 수은 lamp의 조사 파장 영역을 나타낸 것이고, 그림 1은 그 방사 에너지의 분포를 나타낸 것이다.

전자선 가속기^(6,7)는 전원 (고전압 발생기)과 가속기 본체 및 control panel의 3개 부분으로 구성되어 있다. 가속된 전자선은 scanner에서 일정한 면적으로 확대되어 얇은 금속막을 통과하여 외부로 나온다. 가속기 주변은 전자선과 동반하여 발생하는

表-1. Electromagnetic spectrum

Types of radiation	Wave lengths, nm	Frequency, Hz	Energy, eV
gamma ray	10^4-10^2	$10^{19}-10^{22}$	10^5-10^8
electron beam	10^3-10^1	$10^{18}-10^{21}$	10^4-10^7
x-ray	10^2-10	$10^{16}-10^{19}$	10^2-10^5
ultraviolet	10-400	$10^{15}-10^{16}$	$5-10^2$
visible	400-750	10^{15}	1-5
infrared	$750-10^5$	$10^{12}-10^{14}$	$10^{-2}-1$
microwave	$>10^6$	$10^{11}-10^{12}$	$<10^{-2}$
radio frequency	$>10^6$	$<10^{11}$	$<10^{-2}$

表-2. 各種硬化方式의特徵

硬化方法 項目	EBC	UVC	熱硬化
Energy 強度	150~500KeV	<10eV	-
硬化두께	<200 μ	<數 cm	制限無
주변 溫度	室 溫	40~500 $^{\circ}$ C	80~250 $^{\circ}$ C
硬化조건	不活性 gas	空氣中	空氣中
硬化時間	<1秒	<數分	數分~60分
觸媒	不要	光限始劑	-
被着物制限	Wafer·板狀物	左同 및 一部成形物	制限無
組成物制限	Enamel 可	Enamel 不適	Enamel 可
設備 cost	中~高	小	中
ON-OFF 運轉	適	適	不適
環境對策	X線·ozone	UV Ray·微量ozone	熱·溶劑

表-3. 경화 소요 에너지 비교

내용 \ 경화법	가 열	원적외선 건조	자외선 강화	전자선 강화
• 경화 조건	210°C × 10 min	210°C × 4 min	80W/Cm × 6등	300eV, 67mA 5Mad
• 경화 시간	10-60 min	10-30 min	10-60sec	1-10 sec
• Conveyor 속도(m/min)	2	5	50	24
• 단위면적당 열 량	약 640	약 350	약 63	약 23

表-4. 수銀 lamp의 照射波長영역

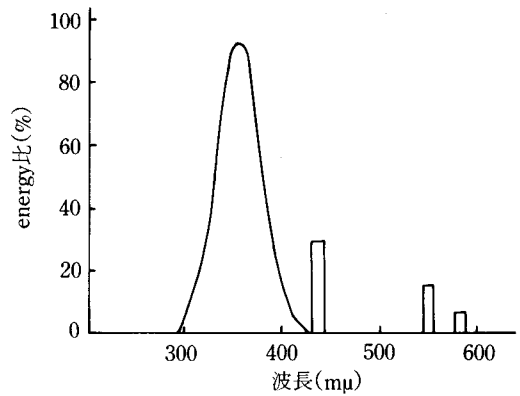
	低壓水銀 lamp	高壓水銀 lamp	最高壓 水銀 lamp	〈參考〉 Xenon lamp
	lmap	lamp	水銀 lamp	Xenon lamp
照射波長域 (mμ)	300~400	280~580	250~580	180~700
最大波長域 (mμ)	360	365	546	450

• lamp의 壽命: 1,000時間에서 効率は 60~70%로 低下.
3,000時間에서 効率は 約 50%까지 低下.

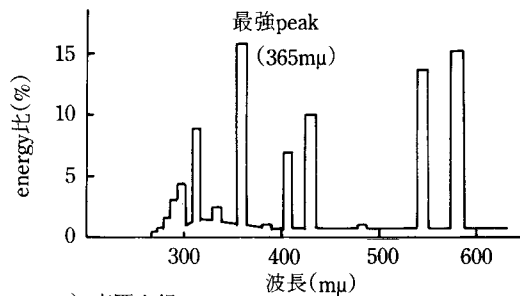
(一般的으로 lamp의 壽命은 使用頻度, 點滅回數에 따라 현저하게 달라진다. 그 에너지는 短波長側에서 低下한다.)

制動 X선에 대한 방호를 목적으로 납이나 콘크리트로 차폐한다. 이 Scanning 방식外에 線狀 filament에서 전자선을 curtain 형태로 방출시키는 curtain beam方式의 전자선 조사 장치도 있다. 이 장치는 Compact하고 차폐가 간단할 뿐 아니라 Electron효율이 높은 점 등의 특징을 갖고 있다. 표 5는 scanning방식과 curtain beam방식을 비교한 것이다.

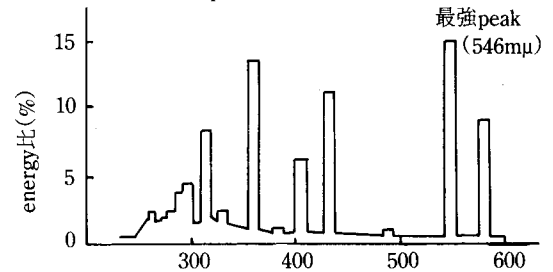
전자선의 물질에 대한 투과막은 가속 전압에 거의 정비례하고 투과할 물질의 밀도에 반비례한다. 통상 피막의 두께는 300μ이하로 하나 피막의 비중(1.0~2.0)이나 조사 window와 피착물간의 거리 등을 고려하여 정하여야 하며 가속전압도 대개 300KV 정도면 충분하다.



a) 低壓水銀 lamp



b) 高壓水銀 lamp



c) 高壓 수은 lamp

그림 1. 水銀 lamp의 放射energy 分布

表-5. 電磁線發生裝置의 比較

	Scanning型	Curtain beam型
加速電壓	250~300kV	150~175kV
加速方式	直徑 6mm 程度의 얇게 감긴 filament에 의해 熱電子을 發生, 多段電極加速管에서 加速된 後, 磁界에 의해 電子 beam을 발진, 帶狀의 電子 beam을 얻음.	線狀 filament에 의해 熱電子을 發生, 線狀 slit에 의해 帶狀의 電子 beam을 나온 그대로, 加速시킨 것.
크 기	大(照射窓 100cm로 約 길이 5.0×폭2.5×높이2.0 cm)	比較的小(照射窓 100cm로 約 길이3.5×폭3.0×높이1.8cm)
차 페	大(부품全體을 차페)	小(照射器만을 차페)
價 格	고가	Scanning에 비해 10~20%저렴(實驗用의 小型도 있음)
<長·短>		
Energy	높음, 어느 程度까지의 形狀物의 硬化가 可能 space大, cost高	낮음, 平板狀이 主 space小(本體만)
被 塗 物	自動車部品, 電氣部品, 木質, 無機質, 乾材의 두꺼운 막	金屬coil, film등의 連續적인 Roll.
硬化膜厚	30μ	10μ까지
不活性gas	propane, butane등의 燃燒, 大量	N ₂ gas 微量

<代表的인 Maker>

日本: 日新 High voltage(株), 三菱電氣

美國: Radiation Dynamic Inc., High Voltage Engineering Corp., Texas Nuclear Instrument Co., Energy Science Inc., General Electric Co.,

英國: Tube Investment Ltd.

주) 上記의 比較는 주로 Energy Science社의 것을 對象으로 하였음.

그림 2는 밀도1의 물질에 대한 전자선의 투과 깊이와 가속 전압과의 관계를 1.5MV 이상의 가속 전압에 대해서 나타낸 것이고, 그림 3은 1MV(100KV) 이하의 가속 전압에 대해서 나타낸 것이다. 전자선 조사에 의한 라디칼 중합의 경우, 산소가 강력한 라디칼 중합 파괴제로 작용하여 중합 반응을 저해

하므로 저에너지의 전자 beam으로는 중합 硬化가 일어나지 못한다. 따라서 고선량의 전자 beam을 사용하거나 Ozone의 生成을 防止하기 위해 불활성 기체 中에서 作業을 해야 한다. 그림 4은 공기 中에서 조사창으로 부터의 거리와 전자선 에너지와의 관계를 表示한 것이다.

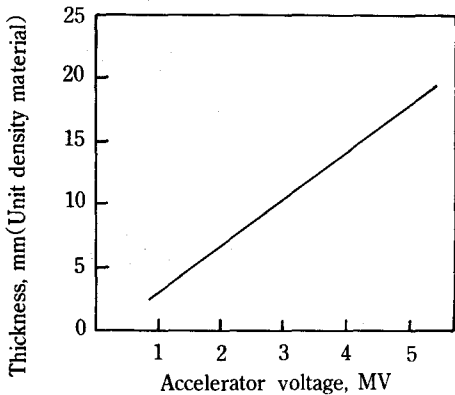


그림 2. 電子線의 加速電壓과 透過깊이의 關係

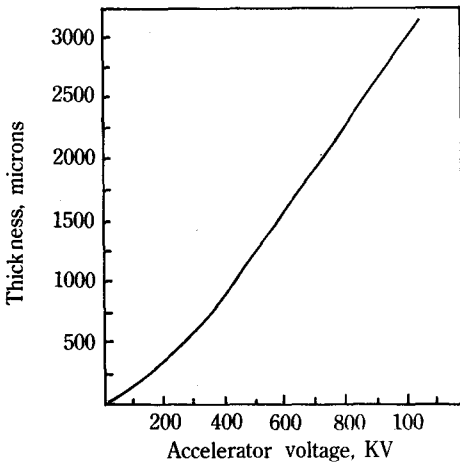


그림 3. 電子線의 加速電壓과 透過깊이의 關係

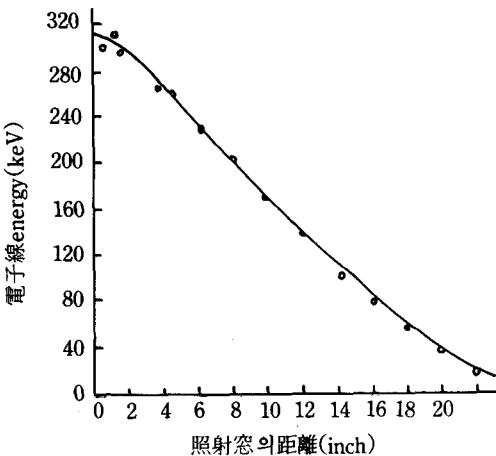


그림 4. 照射窓에서의 距離와 電子線energy (300kV 加速電子線energy의 空氣中에서의 감소)

3. 자외선과 전자선의 비교

紫外線은 투명한 것, 예를 들면 lens나 glass의 積層, 투명 plastic의 접착제로 이용된다. 에너지가 낮기 때문에 에너지를 유효하게 사용하기 위해 경화 수지 system에 광반응 개시제 또는 광 증감제가 첨가된다. 자외선 조사 설비는 전자선 조사 설비에 비해 1/2~1/10의 초기 투자로 충분하므로 유리하나 투과성이 낮기 때문에 사용 범위가 한정된다.

따라서 접착 process에서는 전자선 방식이 보다 널리 사용되고 있다. 전자선 조사 설비는 초기 투자는 많지만 에너지 이용 효율은 자외선에 비해 높고 경화 속도가 빠르며 경화수지 system에 광반응 개시제를 요구하지 않기 때문에 그에 상당하는 가격이 상대적으로 낮아져 cost down이 가능하며 경화접착체의 pot life가 긴 점등이 利點이다. 피착체가 高分子 재료인 경우에는 전자선의 에너지가 높기 때문에 피착체와 접착체 分子間에 Graft 反應이 일어나는 것도 예상된다. 이것은 아주 바람직한 것이지만 반면에 피착체의 분자 chain에서 일어나는 degradation이나 안정제, 산화방지제, 점착 수지 등의 첨가물에 變化가 일어나는 경우도 있으므로 주의를 해야 한다.

4. 경화 수지 System

경화수지 system은 접착제, Binder에 사용되는 base polymer에 重合性 2중결합을 2개 이상 갖는 multifunctional monomer나 prepolymer가 혼합된 것 또는 base polymer에 重合性 이중결합을 side chain이나 Main chain에 도입시킨 것이 많으며, 여기에 반응성의 희석제 또는 점도 조정제로 vapor pressure가 낮은 monomer가 가해지는 경우도 있고, 첨가제로 하여 점착부여수지, 산화방지제, 안정제, 착색제, 가소제등을 배합하기도 한다. 표 6은 주로 사용되는 base polymer의 특성을 비교한 것이다.

表-6. Performance characteristics of polymer back systems

System	Cost	Chemical resistance	Physical properties	Outdoor durability
epoxies	medium	excellent	very good	very poor
acrylics	low-medium	very good	good	very good
polyesters	low	fair-good	very good	very good
aliphatic polyurethanes	high	very good	excellent	very good
aromatic polyurethanes	high	very good	excellent	very poor

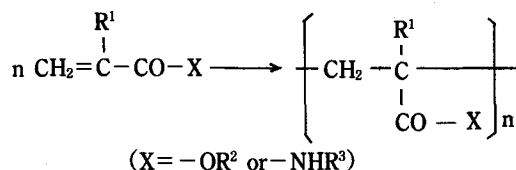
5. 硬化 反應

radical 重合 反應과 이온 중합 반응으로 크게 대별할 수 있다.

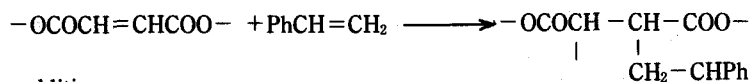
放射線을 利用한 경화 반응은 표 7의 예와 같이

表-7. Examples of reactions involved in photocrosslinking

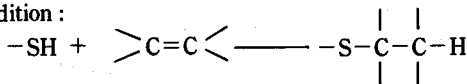
a. Acrylate polymerisation :



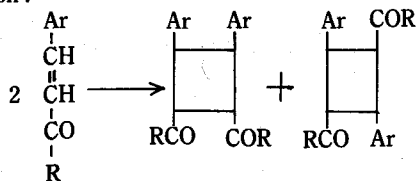
b. Copolymerisation of unsaturated esters with styrene :



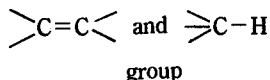
c. Thiol+ene addition :



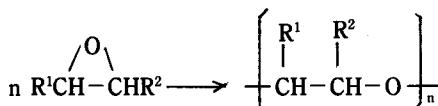
d. Cyclodimerisation :



e. Azide reactions :



f.



Epoxide polymerisation (by Lewis acid or Brønsted acid generated *in situ*)

6. 경화반응수지 System

(1) 불포화 polyester 樹脂系

$\text{-(O-CO-CH=CH-CO-O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}$ 의 구조를 갖는 불포화 polyester의 main chain에 함유된 2중결합과 styrene 등의 monomer를 共重合하면 망상 구조가 형성되고 경화수지가 얻어진다.

Fumaric acid polyester와 styrene의 혼합물은 glass 섬유를 사용한 FRP나 목재 chip을 사용한 particle board를 제조하기 위한 Binder로 하여 오래 전부터 사용되어 왔으며 열경화를 대신하여 방사선 경화가 시도되었다.^(8, 9) 3mm 이상의 두꺼운 FRP 판을 제조하는 데 있어 열경화는 발열에 의한 뒤틀림 때문에 연속 경화가 불가능하지만, 전자선 경화는 에너지를 균일하게 투입할 수 있기 때문에 뒤틀림이 적고 표면의 평활성과 광택 및 강도적 성질이 좋은 평판의 연속 경화가 가능하다.⁽¹⁰⁾ FRP 등의 성형품에 대한 binder로 하여 fumaric acid나 phthalic acid 등 방향족산으로 된 불포화 polyester는 견고한 경화

생성물의 구조용 접착제로 사용할 수 있으며, 지방족 불포화 polyester를 주로 한 수지 배합물은 경화반응이 진행되어도 경화되지 않고 점착성을 갖고 있으므로 pressure sensitive adhesive로 이용할 수 있다. 예를 들면 maleic anhydride, separtic acid, 2-ethylhexyl-3, 3-diol을 반응시켜 지방족 불포화 polyester를 合成하고 이 불포화 polyester와 N, N'-diethylaminoethylmethacrylate와의 혼합물을 polyester film상에 도포하고 전자선을 조사하면 pressure sensitive adhesive가 제조된다.⁽¹¹⁾

또, fumaric acid, adipic acid, HET 산, pentaneglycol로 부터 만들어진 불포화 polyester와 2-hydroxyethylmethacrylate, methacrylamide의 혼합물은 내수성이 좋은 Glass용 자외선 경화 접착제로 하여 사용되고 있다.⁽¹²⁾

(2) Acryl 變性 樹脂系

Acryl變性 樹脂는 硬化 속도가 빠르고 경화에 소요되는 조사선량이 적기 때문에 널리 실용화되고 있으며 사용 목적에 따라 여러가지 base polymer의

表-8. 重合性 prepolymer(oligomer)의 種類

種 類	長 點	短 點	構造 Model -AC-Acryloyl基 -ES-Ester結合 -U-Urethane 結合 -O-Ether結合
Polyester	低粘度, 低價, 物性的 balance와 Variation	耐藥品性	$\text{AC} \sim \text{ES} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \begin{array}{c} \text{ES} \\ \text{AC} \end{array} \sim \text{ES} \sim \text{AC}$
Urethane	硬化性, 可燒性, 耐摩耗性, 耐食性, 物性的 balance	價 格 高 粘 度	$\text{AC} \sim \text{U} \sim \text{U} \sim \sim \sim \sim \sim \sim \sim \sim \text{U} \sim \text{U} \sim \text{AC}$
Epoxy	硬化성, 耐藥品性, 附着性	高 粘 度 耐 候 性	$\text{AC} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{epoxy樹脂} \end{array} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \sim \text{AC}$
Polyether	低粘度, 低價	耐 水 性	$\text{AC} \sim \text{O} \sim \text{O} \sim \text{O} \sim \text{O} \sim \text{O} \sim \text{AC}$
Acryl 樹脂	硬度, 耐候性, 耐食性, 附着性	高 粘 度	$\begin{array}{c} \text{AC} \\ \diagdown \end{array} \sim \begin{array}{c} \text{AC} \\ \diagdown \end{array} \sim \begin{array}{c} \text{AC} \\ \diagdown \end{array} \sim \begin{array}{c} \text{AC} \\ \diagdown \end{array}$

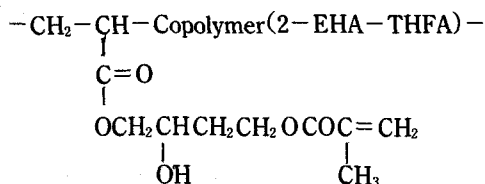
side chain이나 main chain의 말단에 acroyl기($C_2H_3=CH-CO-$) 또는 methacroyl기를 도입한 것들이 쓰여지고 있다. 표8은 이들 prepolymer를 나타낸 것이다.

가) 불포화 Acryl수지

$-COOH, -OH, -NH_2, -CH_2-CH-CH_2$ 등의

functional group을 pendant로 갖는 acryl polymer에 그 functional group과 반응하는 functional group인 acroyl기, methacroyl기를 갖는 불포화 화합물을 반응시킨다. 그 합성 예는 다음과 같다.

Tetrahydrofurfurylacrylate(THFA) 5part, 2-ethylhexylacrylate 80 part, Acrylic acid 15part, AIBN 4part를 혼합하여 80°C에서 6시간 가열하면 공중합체가 얻어진다. 다음에 glycidylmethacrylate 0.5part, radical 중합금지제 0.1part를 가해 100°C에서 가열하면 side chain에 methacryl기를 갖는 불포화 acrylate수지가 생성된다.⁽¹³⁾



이것을 polyester film에 도포하고 전자선으로 경화하면 감압 점착 tape가 얻어진다. 자외선 조사의 경우에는 광반응 개시제로 benzophenone을 소량 가한다. 상기 처방에 THFA대신 2-dimethylaminoethyl acrylate를 사용해도 좋다.⁽¹⁴⁾

나) Polyetheracrylate

Polyethyleneglycol의 diacrylate, dimethacrylate 등 양 말단에 중합성의 이중결합을 갖는 Prepolymer $-CH_2-CH-COO(CH_2CH_2O)_nCOCH=CH_2$, $CH_2=C(CH_3)COO(CH_2CH_2O)_nCOCH(CH_3)=CH_2$ (n 은 보통 4~20정도)는 혐기성 접착제로 하여 나사의 풀림 방지, 축에 붙이는 부품의 고정, Lens의 접합 등에 사용되고 있다.

다) Polyesteracrylate

Dicarboxylic acid와 이 산에 대해 $-OH$ 기가 과도하게 붙어있는 2가 또는 다가의 alcohol로부터 poly-

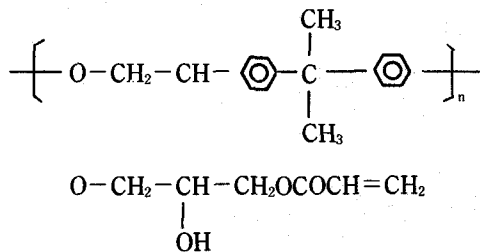
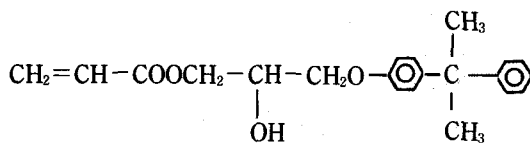
ester를 합성하고, 이 polyester의 과도한 $-OH$ 와 acrylic acid를 반응시켜 경화하면 충분한 수의 Acroyl기를 갖는 polyesteracrylate가 얻어진다. 이에 대한 합성 예는 다음과 같다.

Phthalic anhydride 1 mole, diethyleneglycol 2 mole을 질소 중에서 150~180°C로 가열하여 ester화를 한다. 다음에 adipic acid 2mole, pentaerythritol 2mole, acrylic acid 7mole 및 Cu_2O 를 첨가하여 질소 중에서 85°C로 가열하면 그의 1分子中에서 Acryl 불포화기를 약 6개 갖는 polyesteracrylate가 얻어진다. 이 화합물은 전자선 경화성이 있으며 접착제 varnish, Ink의 binder로 이용된다.⁽¹⁵⁾ 이 System은 좋은 반응성을 갖고 있고 응용 분야도 넓으나 혐기성이 강한 결점을 갖고 있다. (혐기성이 강하기 때문에 공기 중의 산소에 의해 radical의 소비가 많아 표면 경화가 늦다)

라) Epoxyacrylate

Epoxy 수지는 접착성이 좋고 경화후 수축이 적으며 경화물은 경도와 유연성을 겸비할 뿐 아니라 기계적 성질, 내열성, 내약품성, 전기적 성질등의 좋은 성질을 갖고 있길 때문에 도장제, 접착제로 하여 널리 사용되고 있다. 따라서 수지에 방사선에 의한 경화성을 주기 위해 Acryl로 변성하여 사용한다.

Bisphenol A 타입의 epoxy 수지에 Acryl산을 반응시켜 얻은 다음의 prepolymer는 선량용



1~10 Mrad/s의 전자선을 1Mrad 조사하면 거의 완전하게 gel화 된다는 것이 밝혀졌다.⁽¹⁶⁾ 실예로는

epoxy 수지(epoxy價 140~165)에 acryl산을 반응시켜 얻어진 epoxyacrylate는 carbon섬유의 Binder로 하여 사용되며, 전자선으로 경화하면 강도가 높은 복합재가 얻어지므로 이 접착제는 특히 구조용 접착제로 배합되어 사용된다.⁽¹⁷⁾

마) Polybutadieneacrylate

1, 2 또는 1, 4-polybutadiene oligomer의 acryl 변성물은 방사선에 의한 경화가 빠르므로 특히 coating제, 접착제로 사용된다. 실례를 들면 1.2-polybutadiene의 side chain에 있는 이중결합을 epoxy화 하고 oxylan산소를 부가시킨 prepolymer(분자량은 10,000이하의 액상물)에 radical 중합금지제로 hydroquinone, 촉매로 trimethylamine을 가해 Acryl산과 반응시켜 acryl이중결합을 도입한다.

원래 1, 2-butadiene은 vinyl기를 side chain에 갖고 있음에도 불구하고, 단독으로 전자선을 조사하면 경화하는데 수 10Mrad의 조사선량이 필요하나 Acryl로 變性한 epoxy화 polybutadiene은 약 수 Mrad의 조사만으로도 경화한다. 이 prepolymer에 2-ethylhexylacrylate, terpenephenol 수지등의 접착부여제를 첨가하여 Graft 종이위에 도포하고 전자선으로 경화를 하면 투명한 감압접착제층이 형성되어 tape로 하여 이용할 수 있다.⁽¹⁸⁾

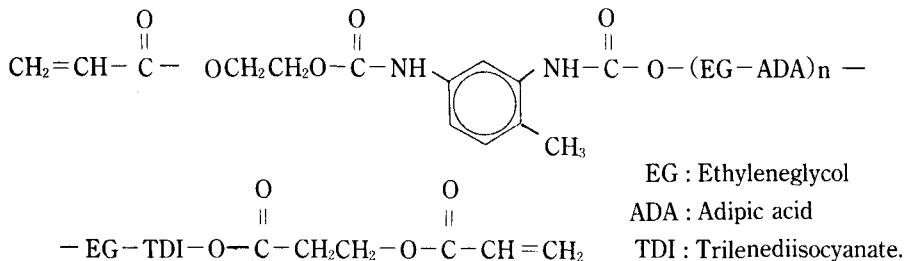
또, acryl산과 반응시킬 때 N, N'-dimethylaminoethylmethacrylate를 가하고 여기에 neopentylglycoladipate, butylacrylate/Ethylacrylate 공중합체를 배합한 것은 광개시제를 첨가하여 Glass접착용 UV경화제로 사용된다.⁽¹⁹⁾ 자외선 경화 타입으로 개발된 이 접착제의 특징은 ① 경화되는 성분으로 methacrylate變性 수지를 사용하고 ② 내수성을 향상시키기 위해 Methacrylate의 monomer, oligomer 및 O를 함유하는 친수성 group의 도입을 배제하여

C와 H만으로된 소수성 prepolymer를 주요성분으로 하며 ③ toughness를 향상시키기 위해 분자간 회전자유도를 높인 Polybutadiene을 도입한 점이다.

바) Polyurethaneacrylate

Urethaneacrylate계 oligomer는 각종 monomer, oligomer와의 상용성이 좋고, 휘발성분이 전혀없어 불쾌감이 없고, 피부 자극성이나 독성이 매우 낮다. 또 자외선 및 전자선 경화등 이외 다른 과산화물에 의한 가열 경화도 가능하므로 공기 중에서도 경화속도가 우수하다는 특징을 갖고 있다. 이 system을 이용한 경화물은 flexibility가 좋고 tough한 표면을 얻을 수 있으며 내이온성과 인열 저항이 크다. 그리고 여러가지 피착체에 대한 밀착성과 내용제성및 내후성이 우수하며 무황변성이 좋다.

예를 들면 xylenediisocyanate, polypropyleneglycol, 2-Hydroxyacrylate를 반응시켜 얻어진 urethaneacrylate prepolymer와 polyvinylacetate, 2-hydroxyacrylate, octyldiphenylphosphate, hydroquinonemonoethylether의 혼합물은 polyester sheet등의 Plastic 재료 적층판등 전자선 경화제로 사용된다.⁽²⁰⁾ 또 polypropylenetriol 1 mole과 trilediisocyanate 3mole을 반응시켜 얻은 生成物 1 mole을 취해 2-hydroxyethylmethacrylate 3 mole을 반응시키면 urethaneacrylate prepolymer가 생성된다. 이 prepolymer(50), 2-hydroxypropylmethacrylate(45), benzophenone(5)을 혼합한 것은 Glass 접착용 자외선 경화 접착제로 이용되고 있다.⁽²¹⁾ 그리고 다음과 같은 polyesterurethaneacrylate prepolymer는 경화물이 너무 딱딱하지 않고 적당한 탄성과 신율을 갖기 때문에 부직포의 binding, 직포의 coating, 안료의 날염이나 난연제의 binder로의 응용이 연구되고 있다.⁽²²⁻²⁴⁾



(n을 변화함에 따라 분자량 1,000~6,000의 prepolymer가 얻어진다.) 이 양 말단에 acryl 이중결합을 갖는 prepolymer는 전자선 조사에 의한 경화속도가 매우 높아 1Mrad 조사후의 중합율은 prepolymer의 분자량에 따라 달라지나 90~100%에 달한다. 여기에 Monomer, 연쇄 이동제 등을 가해 전자선 경화를 행한다. 이에 대한 분자량 배합등과 경화속도, 접착성능, 경도 등의 물성 관계가 기초적으로 검토되었다. (25, 26) 위의 분자량이 4,000~6,000을 갖는 prepolymer에 연쇄 이동제로 trimethylolpropane, tris-3-(mercaptopropionate)을 6%정도 혼합하여 전자선 조사를 행하면 경화반응이 충분하게 진행하여(Gel분율 90%) 만족할 만한 강도(17401b/in²)와 신율(713%)을 갖는 그렇지만 그다지 딱딱하지 않는 (Young율 1251b/in²) 생성물이 얻어지며 이는 섬유 가공용 binder로 적합함을 보여준다.

Urethaneacrylate system의 용도는 flock가공용 접착제로 또, 자기 기록 tape에 polyetherurethaneacrylate가 Binder로 사용되어 생산성 향상 뿐 아니라 base film에 대한 밀착성과 내구성이 좋은 Tape가 얻어진다. 이와 같은 형태의 전자선 경화 Binder의 자기 tape제조에의 이용에 대해서는 연구가 활발히 진행되고 있다. (27-29)

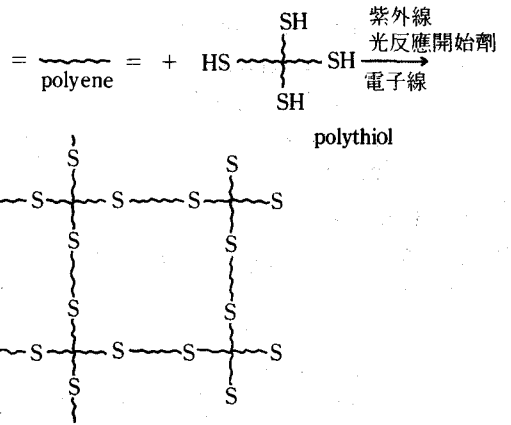
(3) Polythiol/polyene수지 System (30-32)

Polyene으로 해서는 acryl말단기, acryloyl 말단을 갖는 polymer가 사용되고, polythiol로는 pentaerythritol-tetrakis-β-mercaptopropionate, trimethylolpropane-tris(β-mercaptopropionate) 등이 사용되며 이들 thiol과 ene의 구조를 바꿈에 따라 여러가지 구조, 성질을 갖는 경화물이 얻어진다.

Thiol/ene의 반응은 radical 부가반응이지만 산소공존 하에서도 반응이 진행된다. (32) 이 system의 수지는 바닥재, 종이 표면의 도장, photoresist 등에 응용되고 있다. 강압 접착제에 대한 응용도 특허에 기재되어 있다. (33)

(4) 이온중합 System

자외선 경화 epoxy system은 감광성 촉매에 의해 epoxy수지를 직접 중합경화시키는 기술로 이 경화



system은 radical 중합형의 자외선 경화 system과는 달리

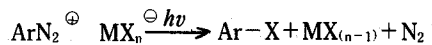
A : Epoxy계 수지

B : Aryldiazonium계 촉매

의 2액형으로 되어 있어 이 두액의 혼합물을 도포한 후 자외선을 조사하면 B 촉매로 부터 Lewis acid가 생성되어 이 Lewis acid가 epoxy수지를 cation 중합시킨다. 이 형태의 접착제로는 표10과 같이 Lewis산의 방향족 diazonium염을 사용하는 것과 (34, 35) 방향족 sulfonium 또는 halonium염을 이용하는 것 (36, 37) 등이 있다. 그러나, diazonium염을 쓰는 타입은 광개시제를 사용 직전에 혼합할 필요가 있어 pot lift의 제약이 따르고 또 광개시제 분해에 수반되는

表-10. Photoactive catalysts for the crosslinking of epoxy resins

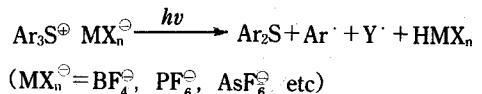
a. Diazonium salts :



b. Diaryliodonium salts :



c. Triarylsulphonium salts.



N₂ gas의 발생으로 도막중에 기포가 생기는 결점이 (halonium, sulfonium염은 해당없음) 있으므로 이들 Lewis산의 부식성이나 자극성 및 냄새등에 문제가 있다. 따라서 이들 결점을 극복할 수 있는 Cation 중합 개시제의 개발이 요구된다.

Bisphenol A의 derivative와 cycloaliphatic epoxy resin은 이들 catalyst의 존재하에서 급격하게 cross-linking되어 polyether구조를 형성한다.

참 고 문 헌

1. A. Chapiro, Radiation Chemistry of Polymeric Systems, Interscience Publishers, A Division of John Wiley & Sons, Inc., New York, 1962.
2. J. E. Wilson, Radiation Chemistry of Monomers, Polymer and Plastics, Marcel Dekker Inc., New York, 1974.
3. S. P. Pappas, ed., "Curing: Science and Technology", Technology Marketing Corporation, Stanford, cf. 1978.
4. R. E. Knight, *J. Radiation Curing*, 6(1), 14, 1979.
5. D. M. Spero, Jc. Matthews, *J. Radiation Curing* 6(1), 6, 1979.
6. S. W. Nablo, *J. Radiation Curing*, 6(4), 10, 1980.
7. R. M. Emauelson, *Radiation, Phys. chem.*, 18, 313 (1981).
8. A. Charlesby, Proc. Roy, SOC., 241, A, 495, 1957.
9. A. S. Hoffman, *At. Energy Rev.*, 9(2), 347, (1971).
10. 佐佐木, 丸山, 石渡, 原子力工業, 25(1), 84, 1979.
11. 日特開昭 56-167, 716(1981) 日本原子力研究所, 不二紙工
12. 日特開昭 54-093, 206(1979), 帝人
13. 日特開昭 57-089, 602(1982), 日立製作所.
14. 日特開昭 57-014, 672(1982), 日立製作所.
15. USP 4,163, 809(1979) SMC Corp.
16. 日特開昭 54-071, 134(1979), 日立製作所.
17. 日特開昭 50-069, 189(1975), 東シ
18. 佐佐木, 日本接着協會誌, 18, 27 (1982).
19. 日特開昭 54-066, 943(1979), 大日製藥.
20. 日特開昭 56-127, 674(1981)
21. Fr. Demande FR 2, 184, 925 (1974), Loctite (Irelandn) Ltd.
22. W. K. Walsh, W. Oraby., *Radiation Phys. Chem.*, 14, 893 (1977).
23. W. K. Walsh, et al, *Radiation Curing*, 7 (2), 7, 1981.
24. W. K. Walsh, et al, *Radiation Phys. Chem.*, 18, 253, (1981).
25. W. K. Walsh, W. Oraby, *J. Apple. Polymer Sci.*, 23, 3227, 3243, 1979.
26. E. Joseph, W. wilke, K. Park, *J. Appl. Polymer Sci.* 26, 3355, 1981.
27. 日特開昭 50-077, 443(1975), 大日本 INK
28. 日特開昭 57-092, 421(1982) Sony
29. Er. Demande FR, 2, 491, 246 (1982), Ampex Corp.
30. C. R. Morgan, F. Mangnotta, A. D. Ketley, *J. Polymer Sci., Chem. Ed* 15, 627 (1977)
31. D. P. Gush, A. D. Ketley, *Mod Paint Coat*, 68(11), 61(1978).
32. C. R. Morgan, A. D. Ketley, *J. Radiaion Curing*, 8(4), 10(1981).
33. USP 3,920,877(1975), W. R. Grace and Co.
34. S. I. Schlesinger, *Phot. Sci. Eng.*, 18(4), 387, (1974).
35. W. R. Watt, *Acs. Symps. Ser.*, 114, 917 (1979).
36. J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *J. Polymer, Sci., Sympos. No.* 56, 1 (1976)
37. J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *J. Radiation Curing*, 4(4), 2(1977).