

Near-IR 분광법을 이용한 광 경화 중합반응 관찰

정수정* · 홍진후** · 유정아*

*조선대학교 화학과, **조선대학교 고분자공학과, *조선대학교 과학교육학부
(2002. 5. 21 접수)

Monitoring photo-polymerization reaction using near-IR spectroscopic technique

Soo - Chung Chung*, Jin - Who Hong**, Jeong - A Yu*

*Department of Chemistry, Chosun University, Kwangju, 501-759, Korea

**Department of Polymer Science, Chosun University, Kwangju, 501-759, Korea

*School of Science Education, Chosun University, Kwangju, 501-759, Korea

(Received May 21, 2002)

요 약 : UV 광 중합 반응의 진행정도를 near-IR 분광학적 방법을 사용하여 관찰하였다. 광중합 반응의 반응체는 4차 암모늄염을 포함하고 있는 아크릴 모노머를 사용하였으며 광 개시제로는 Darocur 1174를 사용하였다. 반응의 진척도는 광중합 반응의 정도를 나타내 주는 척도가 되는 중합 반응체인 아크릴 모노머의 $-C=CH_2$ 기와 관련된 흡수 띠인 1615 nm(6190 cm^{-1})와 2105 nm(4750 cm^{-1})에서 관찰된 띠 세기의 전환율로부터 구하였다. Near-IR 분광법이 광 중합 반응의 진행정도를 관찰하는데 효과적인 방법이 될 수 있음을 알 수 있었다.

Abstract : The extent of UV-curing photo-polymerization reaction was monitored by near-IR spectroscopic method. Acrylates containing quaternary ammonium salts and Darocur 1173 were used as reactive monomer and a photo initiator, respectively. The extent of photo-polymerization reaction was obtained from the conversion ratio of acrylate double bond calculated from the intensities of measured bands at 1615 nm and at 2105 nm. Near-IR spectroscopic methods can be an useful tool for the monitoring of the progress of photo-polymerization.

Key words : near-IR, UV, photo-polymerization, extent of reaction, acrylate

1. 서 론

많은 경우 플라스틱이나 인조섬유는 낮은 전기 전도도로 인하여 쉽게 전하 분리가 일어나고 그 결과 정전기를 띠게 된다.¹ 이러한 정전기로 인하여 플라스틱은 공기 중의 먼지를 흡착하여 오염이 되고, 기기

등에서는 IC의 오작동이나 메모리 파괴 등을 초래하며 섬유는 몸에 밀착하게 된다. 정전기에 의한 이러한 문제점은 전하의 축적을 방지하거나 하전 된 전하를 빠른 시간 내에 방전시킬 수 있는 대전 방지제를 사용함으로써 극복할 수 있다. 대전 방지성을 증가시키는 방법 중의 하나로 자외선 광 중합 반응에 의한 표면 코팅의 형성을 들 수 있다. 이 방법은 UV 영역의 빛에 의해 액체의 반응성 올리고머가 중합반응을 하여 고체로 상 변화를 일으켜 필름을 형성하는 것으로, 다

★ Corresponding author
Phone : +82+(0)62-230-7382 Fax : +82+(0)62-232-8122
E-mail : jayu@chosun.ac.kr

른 방법에 비하여 초 박막을 형성 할 수 있으며, 경화 속도가 빠르므로 생산성이 높아 최근 들어 매우 각광을 받고 있다.² 이러한 광 중합반응에 의하여 형성된 코팅의 경화된 정도는 제품의 품질과 생산성에 큰 영향을 준다. 그러므로, 경화특성에 대한 분석은 경화 필름의 질을 향상시키기 위하여 필요로 하는 필수 요건이 된다.

광 조사시간 (irradiation time)에 따른 반응 진행정도를 관찰하기 위하여 가장 일반적으로 쓰이는 방법으로 real-time FT-IR 분광법과 photo-DSC (photodifferential scanning calorimetry)를 들 수 있다.³ 반응이 진행되면 발생하게 되는 반응열을 감지하는 photo-DSC는 매우 감도가 높은 방법이지만 하나 반응열을 측정하기 위하여 검출기가 시료에 직접 접촉되어야만 하고 감응시간이 느린 단점이 있다. 이러한 한계로 인하여 최근 들어 FT-IR이 보다 보편적으로 쓰이고 있다. FT-IR은 반응작용기로 작용하는 C=C 이중 결합이 반응이 진행됨에 따라 깨어지고 여기에 첨가 반응이 일어나, C-C 단일 결합으로 바뀌므로 C=C 결합의 진동 띠가 사라지는 것을 관찰하는 것이다. IR 분광법을 사용하면 빠른 시간 내에 측정이 가능하고 시료에 직접 계측기를 접촉하지 않아도 되며 반응이 일어나는 영역의 온도나 압력 등의 반응조건을 달리하여도 관찰이 가능하다. 그러나, C=C 이중 결합의 신축 진동 띠는 1900-1500 cm^{-1} 에 약한 IR 흡수 띠를 보일 뿐만 아니라 이 영역은 많은 다른 기들의 특성 띠가 나타나므로 흡수 띠가 서로 겹쳐 데이터 해석에 어려움이 따른다.⁴ 이러한 띠 겹침과 약한 띠 세기는 라만 분광법을 사용하여 해결 할 수 있다. 라만 분광법의 경우 중합 반응 진행정도 측정을 위하여 조사하는 빛의 파장을 자외선이나 가시광선 혹은 near-IR (1064 nm)를 사용하게 된다. 그런데, 자외선이나 가시광선을 사용하면 센 라만 띠 세기를 얻게되나 라만 측정을 위하여 사용되는 빛의 파장이 광 반응을 위하여 조사되는 빛의 파장과 인접하여 서로 영향을 미치는 문제점을 갖는다. 조사되는 빛의 영향으로 인한 이러한 문제점을 해결하기 위하여 near-IR (1064 nm)를 들뜸 파장으로 사용한 FT-Raman을 사용하게 되면 본 연구에서 사용된 모노머의 흡수 띠로부터 크게 벗어나 (off-resonance) 매우 약한 라만 띠를 보여 실질적인 관찰이 어렵다.

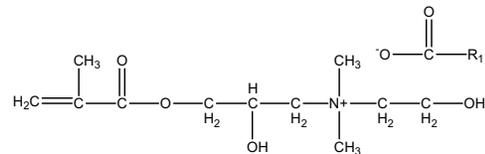
한편, near-IR 영역에서는 상대적으로 센 말단 -C=CH₂ 기의 이중 결합과 관련된 진동의 배진동

(overtone)과 조합(combination) 띠가 나타난다.⁵ 일반적으로, near-IR 영역에 나타나는 진동 띠는 IR 영역에 비하여 띠 겹침이 심하나 본 연구에서 관찰하고자 하는 말단 -C=CH₂와 관련된 진동 띠는 다른 기의 진동으로 인한 흡수 띠와 분리되어 나타나고, 또한 상대적으로 쉽게 관찰을 할 수 있는 장점을 갖는다. 그러므로, 대부분의 광 중합 반응에서 반응 작용기로 작용하는 C=C 이중 결합과 관련된 진동 띠를 직접 관찰하여 반응의 진행정도를 알 수 있게 해준다.

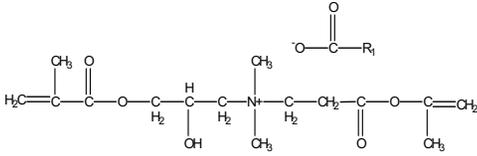
따라서, 본 연구에서는 자외선 경화 중합반응을 near-IR 분광법을 사용하여 관찰하였다. 광 반응의 진행속도와 진행정도는 광검출을 사용하여 반응성 모노머에 자외선을 조사시키며 조사시간에 따른 near-IR 스펙트럼 변화로부터 구하였다. 광 중합 반응에 사용된 반응 모노머는 대전 방지성을 지닌 필름을 형성할 수 있는 4차 암모늄염을 포함하는 아크릴 모노머를 합성하여 사용하였다.

2. 실험

시약 : 합성에 사용된 시약은 Aldrich사로부터 구입하여 사용하였으며 자외선 경화 코팅에 사용된 4차 암모늄염의 구조는 Fig. 1과 같고, 이들 시료는 이미 발표된 방법에 의하여 합성하였으며 간략히 기술하면 다음과 같다.⁶ QA1과 QA2는 N,N-dimethylamino ethanol 1 mol을 증류수와 2-propanol로 처리한 후 초산과 아크릴 산 1 mol을 각각 냉각기에서 적하시킨다. QA3과 QA4는 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate 1 mol을 증류수와 2-propanol로 처리한 후 아크릴산(acrylic acid)과 초산 1 mol을 각각 냉각기에서 적하시킨다. 적하가 끝난 다음 중합 금지제인 4-methoxy phenol를 첨가하여 80 °C의 온도로 유지한다. 그리고 glycidyl methacrylate 1 mol을 적하 시킨 후 80 °C를 유지하면서 1시간 동안 교반 하였다.



R₁: QA₁ = OH, QA₂ = -CH=CH₂



R₁: QA₃ = -CH₃, QA₄ = -CH=CH₂

Fig. 1. Structures of acrylate monomers containing quaternary ammonium salts

배합 : 광 중합 반응에 사용된 시료의 배합은 합성한 각각의 액체 시료 20 g에 광 개시제 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one (Darocur 1173 : Ciba-Geigy) 0.8 g(시료에 대한 4 wt%)을 첨가한 후 약 5분 동안 저어 주었다. 배합된 액체 시료는 슬라이드 글라스(Superior : Marie nfeld) 위에 바코더(No. 7)를 사용하여 16 μ m 두께의 박막을 이루도록 한 후 광 중합 반응에 사용되었다.

기기 : Near-IR 스펙트럼과 UV-VIS. 스펙트럼은 UV-VIS-NIR Spectrometer (Hitachi:Japan, U-3501)를 사용하여 관찰하였다. 4차 암모늄염이 포함된 아크릴 모노머의 UV 조사시간에 따른 near-IR 스펙트럼 변화는 80 W의 금속 할로젠 램프가 내장된 UV Spot Cure System(U.K., EFOS Lite)을 사용하여 320 - 480 nm 영역의 UV 빛을 시료 표면으로부터 3 cm 높이에서 광섬유를 이용하여 조사하며 매 5초 혹은 10초마다 관찰하였다. Near-IR 스펙트럼은 슬릿 넓이(slit size) 4 nm, 스캔속도(scan speed)는 750 nm/min을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 본 연구에서 사용한 4차 암모늄염을 포함하는 아크릴 모노머와 광 개시제인 Darocur 1173를 wt%로 96:4로 혼합한 광중합 반응이 일어나기 이전의 액체시료를 1300 nm ~ 2300 nm영역에서 관찰한 near-IR 스펙트럼이다. 화살표로 표시한 1615 nm (6190 cm^{-1}) 띠는 4차 암모늄염을 포함하는 아크릴 모노머의 -C=C- 이중 결합에 결합된 말단 CH₂의 C-H 신축 운동의 첫 번째 배진동(first overtone)과 관련된 띠를 나타내며, 2105 nm (4750 cm^{-1})에서 관찰된 띠는 C=C의 신축운동과 C-H 신축 운동의 조합 띠를 나타낸다.⁵ 스펙트럼 상에서 볼 수 있는 바와 같이 아크릴기의 이중 결합과 관련된 흡수 띠는 쉐 띠 세기를 보이지는 않으나 다른 특정 기가 나타내는 진동 띠와 분리되어

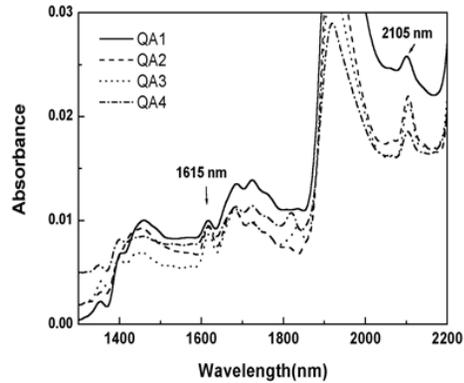


Fig. 2. The near-IR spectra of unreacted liquid formulation containing various monomers and Darocur 1174, a photoinitiator.

나타나고 있어 반응의 진행 정도를 관찰하기 용이함을 알 수 있다. 그러므로, UV를 조사함에 따라 반응기로 작용하는 -C=C- 이중 결합이 광 중합 반응에 관여하는 정도를 알기 위하여 1615 nm와 2105 nm에서 나타나는 -C=C- 이중 결합 관련 띠를 관찰하였다. 배합된 액체 시료에 광섬유를 통하여 UV를 조사시키며 조사시간에 따른 near-IR 스펙트럼을 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다. UV를 조사함에 따라 1615 nm 띠와 2105 nm 띠가 사라짐을 관찰 할 수 있었으며, 이는 조사된 UV에 의하여

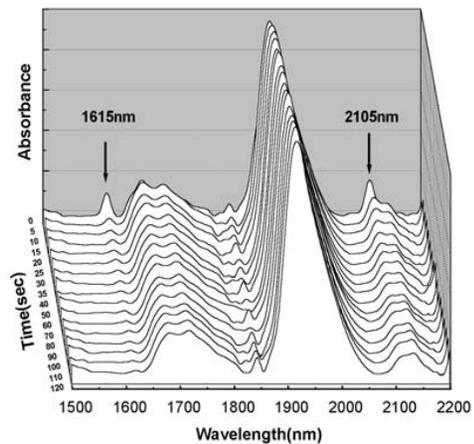


Fig. 3. Near-IR spectra of the QA3 and Darocur 1174 (96: 4 wt%) mixture as a function of UV irradiation time.

광 중합 반응이 진행되고 있음을 의미한다. Near-IR 스펙트럼 측정 시간 동안은 중합반응에 사용된 UV는 조사되지 않았다. 모노머에 따라 다소 차이가 있겠으나 본 연구에서 사용한 시료의 경우 UV가 시료에 직접 조사되고 있지 않으면 중합 반응이 거의 진행되지 않음을 예비 실험으로부터 확인 할 수 있었으므로, 실제반응이 진행되는 시간은 빛이 조사되고 있을 때로 국한시켜 데이터를 해석하였다.

중합 반응의 진척도는 광중합 반응의 진척도를 나타내 주는 척도가 되는 아크릴 이중결합의 전환율로 나타낼 수 있다. $-C=C-$ 이중 결합의 전환율은 UV 조사시간에 따른 1615 nm와 2105 nm에서 나타나는 이중 결합 관련 띠의 세기 변화를 관찰한 후 다음 식을 이용하여 구하였다.⁷

$$\alpha(\text{conversion}\%) = \frac{[A]_0 - [A]_t}{[A]_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서 $[A]_0$ 는 UV 조사 전의 $-C=C-$ 이중결합이 관여하는 진동 띠인 1615 nm 혹은 2105 nm 띠의 흡광도이고 $[A]_t$ 는 UV 조사 후의 흡광도를 나타낸다. Fig. 4에 UV를 시료에 조사하며 관찰한 1615 nm 띠로부터 구한 아크릴 모노머의 $-C=C-$ 이중결합 전환율(α)을 나타내었다. 본 연구에서 사용된 4차 암모늄염을 포함하고 있는 아크릴 모노머의 이중결합은 그 구조에 따라 약간의 차이는 보이나 UV 조사시간이 1분 이상 경과되면 반응이 대부분 진행되었으며 구조에 따라 약 60-80%에 이르는 전환율을 보였다. 광중합 반응의 조사시간에 따른 이중

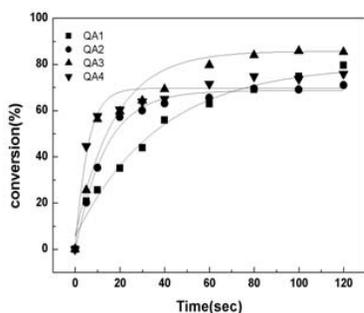


Fig. 4. Photopolymerization profiles of four monomers exposed to UV radiation in the presence of Darocur 1173. The conversion was calculated using the band at 1615 nm.

결합의 중합반응 속도 R_p 는 다음 식과 같이 주어진다.⁸

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = [M]_0 \frac{OD(t_1) - OD(t_2)}{(t_2 - t_1)OD(t_0)} \quad (2)$$

식 (1)과 (2)로부터 반응속도는 (3) 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$R_p = [M]_0 \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{t_2 - t_1} \times \frac{1}{100} \quad (3)$$

여기에서 t_0 는 조사시간 $t=0$ 에서의 시간을, t_1 은 $t=t_1$, t_2 는 $t=t_2$ 를 나타내고 $OD(t_0)$, $OD(t_1)$, $OD(t_2)$ 는 각각 조사시간 t_0 , t_1 , t_2 에서의 near-IR OD (optical density)를 나타낸다. $[M]_0$ 는 모노머의 초기 농도를 나타내며 α_1 과 α_2 는 각각 조사시간 t_1 , t_2 에서의 전환율을 나타낸다. 반응기로 작용하는 $-C=C-$ 를 1개 가지고 있는 QA₁을 제외한 나머지 시료는 반응초기에 6% 전환율/초의 속도로 매우 빠른 반응이 진행되고 있으며 반응기가 3개인 QA₄는 빠른 속도로 중합 반응이 진행되나 전환율은 오히려 반응기가 2개인 QA₂와 QA₃에 비하여 적은 값을 보이고 있다. QA₁의 경우 약 1.5% 전환율/초의 속도를 보이고 있고 약 70%의 이중 결합이 반응에 참여하였음을 알 수 있다.

4. 결론

$C=C$ 이중 결합이 관여하고 있는 광 중합 반응의 진척도를 near-IR 분광법을 사용하여 구하였다. Near-IR 흡수 영역은 IR과 달리 $-C=CH_2$ 와 관련된 흡수 띠가 다른 기로 인한 진동 띠와 분리되어 있고 상대적으로 띠 세기가 세므로 다른 흡수띠의 간섭을 줄일 수 있으며, 또한 관찰이 용이하여 광 중합 반응의 속도론을 연구하기에 좋은 방법이 될 수 있음을 알 수 있다. 본 연구 결과에 따르면 반응기로 작용하는 $-C=C-$ 의 개수에 따라 반응 진행속도와 전환율이 달라짐을 관찰 할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 조선대학교 1999년도 교내 학술연구비의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. C. Roffey, "Photogeneration of reactive species for UV curing", John-Wiley & Sons Ltd., 1997.
2. J. P. Fouassier, "Photoinitiated polymerisation : theory and applications" Shropshire, U.K. : Rapra Technology, 1998.
3. J. W. Hong, H. K. Kim and J. O. Choi, *J. Appl. Polm. Sci.*, **76**, 1805(2000); H. K. Kim, M. Y. Park, J.-A Yu and J. W. Hong, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 444(2001); J. W. Hong, H. K. Kim, J.-A Yu and Y. B. Kim, *J. Appl. Polm. Sci.*, **84**, 132(2002).
4. B. Schrader, "Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications", B. Schrader, VCH Weinheim Germany, 1995.
5. W. Kaye, *Spectrochimica Acta*, **6**, 257(1954); H. A. Willis and R .G. J. Miller, *Spectrochimica Acta* **14**, 119(1959).
6. J. W. Hong, M. Y. Park, H .K. Kim, Y. B. Kim and H .K. Choi, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11(6)**, 694(2000).
7. S. L. ALLEN, S. J. Hardy, A. F. Jacobine, D. M. Glaser, B. Yang and D. Wolf, *Euro. polym. J.* **26**, 1014(1990).
8. J.-P. Fouassier, "Photoinitiation, photopolymerization and photocuring: Fundamentals and applications", Hanser/Gardner Pub., Inc., Ohio USA, 1995.