

Photo-DSC를 사용한 에틸렌글리콜 단위 길이에 따른 다이메타크릴레이트의 광중합 전환률에 미치는 온도와 광개시제 농도의 영향

도 현 성* · 김 대 준* · 김 현 중*[†] · 이 영 규**

The Effect of Temperature and Photoinitiator Concentration on Conversion of Photopolymerized Multiethylene Glycol Dimethacrylate by Photo-DSC

Hyun-Sung Do*, Dae-Jun Kim*, Hyun-Joong Kim*[†], and Young-Kyu Lee**

요 약

UV 경화에 사용되는 poly(ethylene glycol 400) dimethacrylate(PEG400DMA)와 ethylene glycol dimethacrylate(EGDMA)를 사용하여 모노머(monomer)의 종류에 따른 경화거동과 광개시제의 양과 온도에 따른 경화 거동을 photo-DSC를 사용하여 살펴보았다. Ethylene glycol의 단위길이가 늘어날수록, 광개시제의 양이 증가할수록, 반응 온도가 높을수록 경화속도가 빠르게 일어났다. 또한 PEG400DMA의 반응속도가 EGDMA보다 느리게 나타났지만 전환률은 높게 나타남을 알 수 있었다.

ABSTRACT

In order to study the radiation curing behavior of poly(ethylene glycol 400) dimethacrylate and ethylene glycol dimethacrylate, we investigated the influence of temperature and photoinitiator concentration by photo-DSC. As the number of ethylene glycol unit, the concentration of photoinitiator, and the reaction temperature increased, the reaction speed of PEG400DMA and EGDMA increased. Although the reaction speed of PEG400DMA was lower than EGDMA, the overall conversion of PEG400DMA was high.

KEYWORDS : UV-CURING, PEG400DMA, EGDMA, PHOTO-DSC, CONVERSION

· 2003년 6월 20일 접수(received), 2003년 8월 14일 채택(accepted)
· *서울대학교 임산공학과 바이오복합재료 및 접착과학 연구실(Lab. of Adhesion & Bio-Composites, Dept. of Forest Products, Seoul National University Seoul 151-742, Korea)
· **서울대학교 농업과학공동기기센터 환경화학실(The National Instrumentation Center for Environmental Management, Seoul National University)
[†]주저자(Corresponding author): e-mail: hjokim@snu.ac.kr

1. 서 론

UV를 사용한 반응성 올리고머(functional oligomer)와 모노머(monomer)의 광중합 반응은 시스템이 가지고 있는 장점 때문에 코팅, 접착, 전기/전자 실링 등 여러 산업분야에 걸쳐서 사용되어 반응이 진행됨에 따라 가교밀도의 증가로 인해 기계적, 열적 성질과 내용매성을 증가시키는 성질을 나타낸다.^[1-5,8] 광개시 반응에는 개시 방법에 따라 주로 라디칼(radical)계와 양이온(cationic)계가 사용되고 이들을 혼성하여 사용하기도 한다.^[6,7] 광개시 반응은 올리고머에 반응성 모노머를 적절히 섞어 주어 점도조절, 가교밀도 등을 조절하여 사용하는데, 이때 사용하는 모노머는 주로 다관능성 아크릴레이트(multifunctional acrylate)계나 메타크릴레이트(methacrylate)계가 사용된다.^[1,6-8] 이 두 가지 모노머의 반응성의 차이로 인하여 가교밀도나 물성 등에 큰 영향을 미치게 되어 이들 모노머의 differential scanning calorimeter, real-time FT-IR, photo-rheometry 등을 사용한 반응성 연구와 물성에 대한 연구가 진행되었다.^[9-23]

UV 경화 반응은 주로 상온에서 반응이 일어나지만 온도가 경화거동에 커다란 영향을 미치기 때문에 이러한 온도에 따른 경화거동에 대한 연구가 필요하다.^[1,10,11,13,17,19,22] UV 경화가 실제로 응용되는 분야에는 모노머의 유연성, 반응기수 등의 모노머의 구조와 반응온도, 광개시제의 농도, UV 조사량, 모노머의 농도 등의 반응조건에 따라 경화 거동이 다르게 나타나는데 이는 반응이 진행됨에 따라 미반응 반응기의 발생, 부피수축에 따른 응력완화의 지연, 라디칼의 트랩현상 등에 의한 것이다.^[11,12,18,19,22] 이러한 현상은 반응이 진행되면서 분자 사슬 움직임의 제한으로 인하여 생기는 것으로 반응이 진행됨에 따라 점도의 증가로 인한 분자 움직임의 감소에 의한 것이다.^[11,18] Bowman은 poly(ethylene glycol 600) dimethacrylate(PEG600DMA)와 ethylene glycol dimethacrylate (DEGDMA)를 사용하여 중합반응속도에 연구를 통해서 DEGDMA가 반응이 진행될수록 높은 가교밀도와 낮은 분절움직임에 의해서 반응속도가 PEG600DMA보다 빠르지만 전환율은 낮음을 확인하였다.^[18]

저온에서는 전환율이 고온에서 보다 낮게 나타나는데 이는 UV 경화 반응이 진행되면서 유리화

현상(vitrification)이 나타나서 분자의 움직임을 제한하기 때문이다.^[11] 또한 온도가 낮으면 낮은 전환율에서 최대 경화속도를 보이게 되는데, 이는 저온에서의 낮은 광개시제 효율과 낮은 전환율로 인해 분자의 분절확산(chain/segment diffusion)이 반응확산(reaction diffusion)으로 전이됨으로 인한 것이다.^[11,22] 이러한 경우 반응속도가 증가할수록 부피 응력완화 현상이 전환율과 평형을 이루질 못하기 때문에 분자 내에 자유부피가 증가함으로써 내부에서의 반응속도를 더욱 증가시킴으로 인해서 나타나는 현상이다.

광개시제의 농도도 전체 반응에 영향을 미치기 때문에 이의 영향에 대한 연구에 따르면 반응속도는 일반적으로 광개시제의 농도에 비례하여 증가하는 경향을 보인다. 이에 Decker는 tripropylene glycol diacrylate(TPGDA)를 real-time FT-IR을 사용하여 광개시제 농도에 따른 중합반응속도를 측정된 결과 광개시제의 농도가 증가할수록 반응속도가 증가함을 보였다.^[17] 이는 일반적인 라디칼중합과 같이 광개시제의 농도가 증가하면 생성되는 라디칼이 많아져서 반응속도가 높아지게 된다. 그러나 반응이 진행되어 시스템의 점도가 올라가게 되면 개시제의 효율이 떨어져서 오히려 반응속도가 느려지는 결과를 얻게 된다.^[11]

본 논문에서는 photo-DSC를 사용하여 poly(ethylene glycol 400) dimethacrylate (PEG400DMA)와 ethyleneglycol dimethacrylate (EGDMA)를 사용하여 온도와 광개시제의 농도의 영향에 따른 전환율과 반응속도를 보고자 한다.

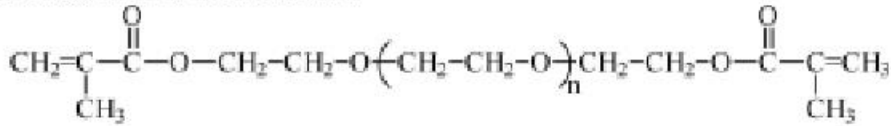
2. 실험

2.1. 원 료

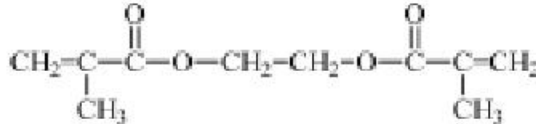
반응에 사용된 poly(ethylene glycol 400) dimethacrylate와 ethylene glycol dimethacrylate는 미원상사에서 공급받아 별도의 정제 없이 사용하였다. 개시에 사용된 광개시제는 2,2-dimethoxy-2-phenyl acetophenone (Micure BK-6)은 미원상사에서 공급받아 사용하였다.

광개시제는 모노머의 무게에 0.1, 1, 5 wt%로 혼합하여 상온에서 빛을 차단한 상태로 3시간 동안 교반하여 사용하였다. Figure 1에 사용 모노

Poly(ethylene glycol 400)dimethacrylate



Ethylene glycol dimethacrylate



Micure BK-6

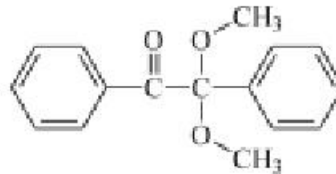


Figure 1. Chemical structures of reactants.

머와 광개시제의 화학 구조를 나타내었다.

2.2. 측 정

등온에서의 UV 경화반응에 따른 열용량의 변화는 10, 30, 50 °C의 온도에서 differential scanning calorimeter(DSC, Q-1000 TA Instruments, 서울대학교 NICEM)를 사용하여 측정하였다. 각 온도에서의 광중합반응을 관찰하기 위해서 sample과 reference pan에 UV 파장 320~500 nm의 중압 수는 램프를 사용한 Novacure® 2100(Novacure)의 UV 조사장치를 DSC에 장착하여 사용하였다.

UV 경화반응을 위해서 2 mg의 혼합물을 뚜껑을 덮지 않은 알루미늄 팬 위에 도포하여 2분간 질소를 주입한뒤 빛의 강도(I_0) 최대 94.5 mW/cm² 하에서 반응을 진행시켰다.

반응 중에 방출된 열의 양은 methacrylate의 이중결합이 반응에 참가하는 양과 비례하여 발생한다.^[11,13,18,20,21] 전환률은 Figure 2에 따라 발열 peak면적의 적분(ΔH_i)을 통하여 다음 식에 의해 구한다.^[12,13,23]

$$C = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_0^{theor}} \quad (1)$$

여기서 ΔH_0^{theor} 는 이중결합이 모두 반응했을 때의 이론적인 반응열로, $\Delta H_0^{theor} = 54.4 \text{ kJ/}$

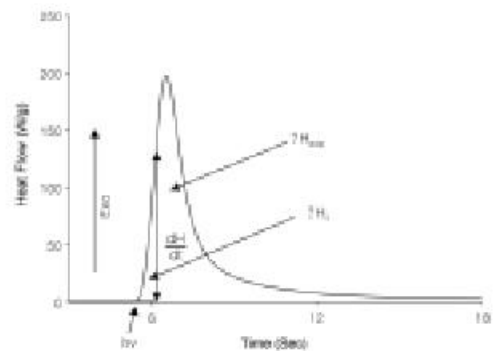


Figure 2. Typical DSC thermogram of a photo-initiated reaction.

mol이 이론적으로 발산되는 반응열로 실험에 사용되었다.^[11,18,23] 또한 반응속도는 반응열과 직접적으로 관련이 있으므로 다음 식에 따른다.^[13]

$$R_p = \frac{dC}{dt} = \frac{dH/dt}{\Delta H_0^{theor}} \quad (2)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. Ethylene glycol 사슬길이에 따른 영향

Photo-DSC를 사용하여 광개시제의 양을 5 wt%로 고정하고 10 °C에서의 EGDMA와 PEG

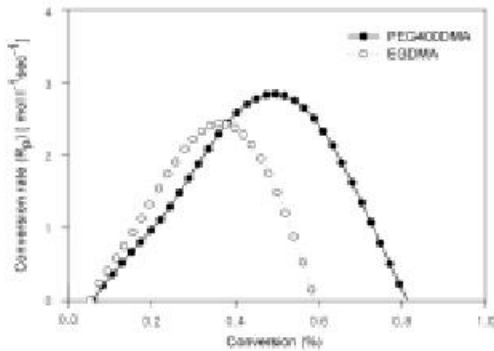


Figure 3. Rate of polymerization as a function of conversion for PEG400DMA and EGDMA at 10 °C with 5 wt% of photoinitiator (Micure BK-6).

400DMA의 UV 조사에 따른 반응속도와 전환률과의 관계를 Figure 3에 나타내었다.

Figure 3에 따르면 전환률에 따라 반응 초기에는 반응속도가 급격하게 증가하지만 최고점을 지나면 반응속도가 급격하게 감소하는 것을 알 수 있다. 반응속도가 초기에 증가하는 것은 autoacceleration에 의한 것으로 알려져 있다.^[18] 즉, 반응초기에는 PEG400DMA와 EGDMA의 점도가 낮지만 반응이 진행됨에 따라 상승된 점도는 생성된 라디칼 분자의 움직임을 제한하고 종말반응 속도를 감소시킨다. 감소된 종말반응속도는 라디칼의 농도를 증가시켜서 반응속도를 증가시키게 됨에 의한 것이다.^[18,19] 이 때 종말반응은 라디칼을 포함하고 있는 분자의 확산에 의하기 보다 미반응 작용기들을 통한 라디칼의 반응 확산에 의해서 지배적으로 작용한다.^[11,18,20] 또한 반응속도의 최고점에 도달한 후에는 다시 반응속도가 감소하게 되는데 이는 반응이 진행됨에 따라 가교점이 사슬의 성장을 제한시켜서 모노머의 확산이 감소되어 반응이 종료됨에 의한 것이다.^[19]

EGDMA와 PEG400DMA의 반응속도를 비교해보면 ethylene glycol의 단위가 증가할수록 최대 중합 속도는 감소하고 전환률은 증가한다. 이러한 전환률과 반응속도가 차이가 나는 주된 이유는 EGDMA와 PEG400DMA의 ethylene glycol의 단위 수에 따른 사슬 길이의 차이로 인해 이중결합의 농도가 낮아짐에 의한 것이다. 하지만 PEG400DMA는 반응이 진행될수록 autoacceleration의 영향을 비교적 적게 받음으로써

라디칼의 농도가 낮아서 최대 반응속도에서의 전환률이 높게 나타나는 것이다.^[18]

3.2. 광개시제 농도에 의한 영향

광개시 라디칼중합에서 반응 속도를 정상상태라고 가정하면 다음과 같이 표현된다.^[13]

$$R_p = -\frac{d[M]_0}{dt} = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [M]_0 (\phi \epsilon I_0 [A]_0)^{1/2} \quad (3)$$

여기서 R_p 는 개시속도, $[M]_0$ 는 초기 모노머의 농도, k_p 는 성장반응속도 상수, k_t 는 종말반응속도상수, I_0 는 초기 빛의 강도, ϵ 는 몰당 흡광상수, $[A]_0$ 는 광개시제의 농도, ϕ 는 개시제의 효율을 나타낸다.

식 (3)에 의하면 반응속도에 가장 큰 영향을 주는 것은 광개시제의 농도와 빛의 강도이다. 빛의 강도와 광개시제의 농도에 따른 모노머나 올리고머의 전환률과의 관계에 대한 연구는 여러 연구를 통하여 입증된바 있지만 이들이 반응속도에 미치는 영향에 대해서 문헌이 부족하다.^[14-17] 이에 광개시제의 농도에 따른 반응속도와 관계에 대한 실험을 진행하였다.

PEG400DMA, EGDMA의 두 가지 모노머에 대해서 광개시제의 농도에 따른 전환률과 반응속도와 관계에 대해 photo-DSC를 사용하여 Figure 4에 나타내었다. Figure 4에 따르면 개시제의 농도가 증가할수록 PEG400DMA와 EGDMA의 반응이 진행됨에 따라 반응속도와 전환률이 증가하였다. 이는 (3)식에 부합하는 결과이다. 이러한 현상은 일반 라디칼을 사용한 열중합과 비슷한 현상으로 광개시제의 농도가 높으면 빛이 조사됨에 따라 생성되는 라디칼이 많아져서 짧은 시간에 모노머와 반응을 하면서 나타나는 현상이다.

일반적인 열중합은 용매를 사용하여 중합하므로 점도가 급격하게 높아지지 않지만, UV 조사에 의한 경화반응은 벌크(bulk)중합과 비슷하여 반응이 진행됨에 따라 점도가 급격하게 증가하여 종말반응속도를 느리게 한다. 이러한 현상은 특히 EGDMA의 반응에 뚜렷하게 나타났다.

반응속도가 초기에는 급격하게 증가하다가 급격하게 감소하는 현상을 보이는데, 이는 반응이 진행됨에 따라 겔 효과(gel effect)가 발생하여 분자의 움직임을 현저하게 감소하기 때문이다.^[18,19] 이는 개시제의 효율과도 관계가 있는데, 개시제

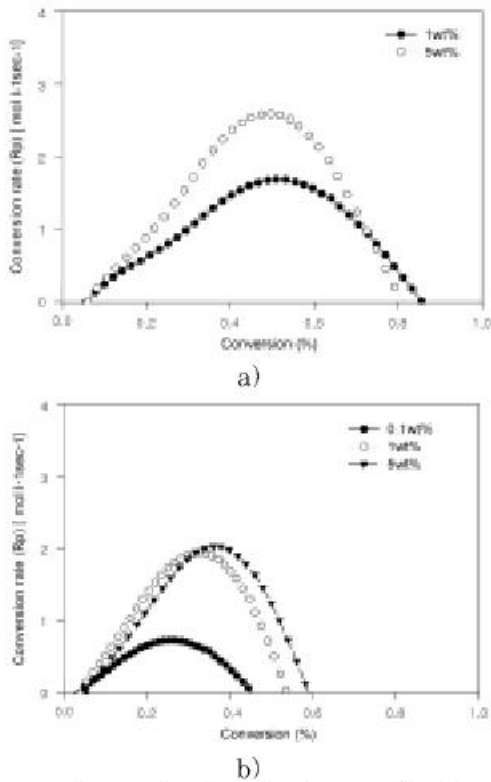


Figure 4. Rate of polymerization as a function of conversion for a) PEG400DMA and b) EGDMA at 10 °C with varying contents of photoinitiator (Micure BK-6).

의 효율은 반응 초기에는 일정하지만 반응이 진행되어 점도가 증가함으로 인하여 분자의 움직임이 감소하게 되면 개시제의 라디칼이 분자들에 의해 둘러싸이는 현상이 발생되어 개시제의 효율이 감소함에 의해서이다.^[11] 이러한 현상 때문에 초기에는 반응이 빠르게 진행되다가 최고점을 지난 후에는 반응속도가 감소하는 것이다. 또한 반응 초기에 반응속도가 빨라서 부피수축 속도가 이를 맞추지 못하여 응력완화 현상이 나타나지 못해 생성되는 자유부피효과에 의해 활성종의 움직임을 활발하게 하고 이로 인해서 초기 반응속도가 빠르게 나타나다가 가교된 본질에 의해서 성장반응과 반응활성종의 움직임을 방해하여 나중에는 반응속도를 느리게 한다.^[18,19]

3.3. 온도에 의한 영향

일반적으로 열중합이 온도가 높아질수록 반응

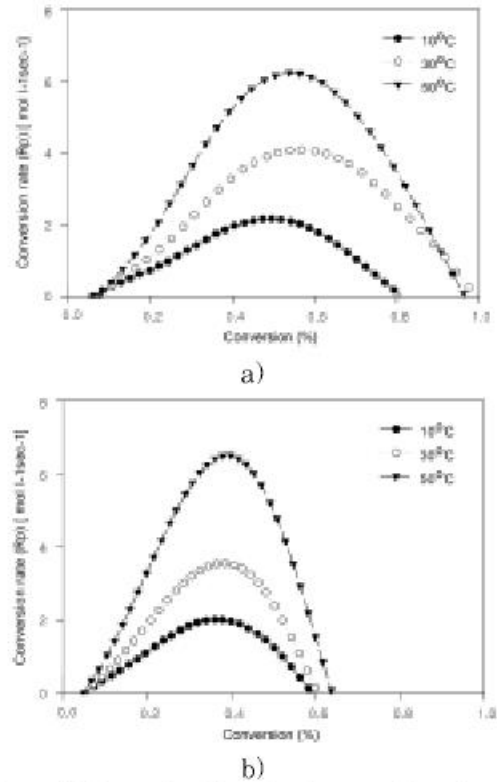


Figure 5. Rate of polymerization as a function of conversion for a) PEG400DMA and b) EGDMA with 5 wt% of photoinitiator (Micure BK-6) with varying temperature.

속도가 증가하는 것처럼 UV 경화반응도 반응시킬 때 온도가 높아질수록 반응 속도가 증가한다.^[10-13,15] 이러한 현상을 관찰하기 위해 PEG 400DMA, EGDMA의 두 가지 모노머를 사용하여 개시제의 양을 5 wt%로 고정하고 온도를 10, 30, 50 °C로 변화시키면서 전환률과 반응속도와의 관계에 대한 결과를 Figure 5에 나타내었다.

Figure 5에 따르면 반응하는 온도가 높아질수록 전환률이 증가하고 또한 반응속도도 증가하는 현상을 나타내었다. 이러한 현상은 온도가 높은 경우에는 라디칼의 움직임이 쉬워져서 반응속도가 빠르게 나타남으로 인해서 생기는 결과이다.^[10-13,15] 즉, 반응온도가 증가하면 반응에 참여하는 활성종의 확산이 증가하고 성장반응과 종말 반응 속도상수를 증가시키게 되어 식 (3)에 의해서 전체적으로 반응속도를 증가시키게 되어서 나타나는 현상이다.^[11,18]

Figure 5에 따르면 PEG400DMA일 경우와

EGDMA일 경우 모두 개시제의 농도가 일정할 때, 최대 전환율을 나타내는 최대 반응속도는 온도가 낮을수록 빨리 나타나는 현상을 보였다. 이는 광개시제의 저온에서의 낮은 효율과 유리화 현상에 의한 것이다.^[11] UV 경화시 반응이 진행될수록 분자의 크기, 가교도 등이 증가하여 겔을 형성하게 되어 분자의 움직임이 감소하게 된다. 가교도가 증가할수록 T_g 가 증가하게 되는데 이때 T_g 가 반응이 진행되는 온도보다 높아지게 되면 유리화 현상이 일어나서 분자의 움직임이 멈추게 된다. 때문에 저온에서는 유리화 반응이 더욱 빨리 생기게 되어 전환율이 낮게 나타나는 것이다.^[11,13] 또한 이러한 유리화 현상으로 인해 분자와 분자사슬이 라디칼로 움직이는 분절확산이 분자 움직임의 제한으로 인해 라디칼이 미반응 작용기로 이동하는 반응확산으로의 전이를 유도하게 된다.^[18]

4. 결 론

Poly(ethylene glycol 400)dimethacrylate와 ethylene glycol dimethacrylate를 photo-DSC를 사용하여 온도와 광개시제의 농도에 따른 광중합에의 영향을 살펴본 연구를 통해 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. Ethylene glycol의 단위 수가 높아서 분자의 길이가 길수록 전환율은 높게 나타나고 최대 반응속도는 ethylene glycol의 분자의 길이가 짧은 것이 빠르게 나타났는데 이는 분자의 길이가 길수록 autoacceleration 영향을 덜 받기 때문이다.
2. 광개시제의 농도가 높을수록 반응속도가 빨라졌는데 이는 UV를 조사받아서 생성되는 라디칼의 수가 많기 때문이다. 또한 반응속도는 정점을 지나게 된 후 낮아지는데 이는 낮은 개시제의 효율과 겔효과에 의한 결과이다.
3. 반응온도를 증가시킬수록 반응속도가 빠른 결과를 나타내는데 이는 반응에 참여하는 활성종의 움직임이 활발해서 나타나는 결과로 반응온도가 증가하면 반응에 참여하는 활성종의 확산이 증가하고 성장반응과 종말반응 속도상수를 증가시켜서 반응속도를 증가시키게 되어 나타나는 현상이다.

감사의 글

이 연구의 일부는 Brain Kprea 21의 지원과 서울대학교 NICEM의 연구비 지원에 의해서 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. C. Decker, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 1067 (2002).
2. Bob Goss, *Int. J. Adhesion & Adhesives*, **22** 405 (2002).
3. A. E. Mayr, W. D. Cook, and G. H. Edward, *Polymer*, **39(16)**, 3719 (1998).
4. T. Y. Inan, E. Ekinici, E. Yildiz, A. Kuyulu, and A. Gungor, *Macromol. Chem. Phys.*, **202**, 541 (2001).
5. Y. Moril, *Elec. and Commun. Japan*, **83(5)**, 21 (2000).
6. E. Andrzejewska, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 605 (2001).
7. C. Decker, *Prog. Polym. Sci.*, **21**, 593 (1996).
8. A. R. Kannurpatti, J. W. Anseth, and C. N. Bowman, *Polymer*, **39(12)**, 2507 (1998).
9. S. S. Lee, A. Luciani, and J. E. Manson, *Prog. Organic Coatings*, **38**, 193 (2000).
10. T. Scherzer, U. Decker, *Vibration Spectroscopy*, **19**, 385 (1999).
11. T. F. Scott, W. D. Cook, and J. S. Forsythe, *Polymer*, **43**, 5839, (2002).
12. E. W. Nelson, J. L. Jacobs, A. B. Scranton, K. S. Anseth, and C. N. Bowman, *Polymer*, **36(24)**, 4651 (1995).
13. L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel, and P. Lebaudy, *Polymer*, **38(25)**, 6089 (1997).
14. M. D. Goodner, H. R. Lee, and C. N. Bowman, *Int. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1247 (1997).
15. K. S. Anseth, C. M. Wang, and C. N. Bowman, *Macromolecules*, **27**, 650, (1994).
16. C. A. Guymon, C. N. Bowman, *Macromolecules*, **30**, 5271, (1997).
17. T. Scherzer, U. Decker, *Rad. Phys. Chem.*, **55**, 615 (1999).
18. K. S. Anseth, L. M. Kline, T. A. Walker, K. J.

- Anderson, and C. N. Bowman, *Macromolecules*, **28**, 2491 (1995).
19. D. Avcı, J. Nobles, and L. J. Mathias, *Polymer*, **44**, 963 (2003).
20. L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel, and P. Lebaudy, *Polymer*, **40**, 1403 (1999).
21. L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel, and P. Lebaudy, *Polymer*, **40**, 6313 (1999).
22. T. F. Scott, W. D. Cook, and J. S. Forsythe, *Polymer*, **44**, 671, (2003).
23. L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel, and P. Lebaudy, *Polymer*, **42**, 8541 (2001).