

마이크로 라만을 사용한 실리콘 아크릴레이트가 광중합 반응에 미치는 영향 관찰

¹오향림 · ²홍진후 · ¹유정아★

¹조선대학교 과학교육학부, ²조선대학교 고분자공학과
(2004. 5. 14 접수, 2004. 6. 5 승인)

Observation of the silicon acrylate effect on the photo-polymerization reaction using micro raman spectroscopic technique

¹HyangRim Oh, ²Jin-Who Hong and ¹Jeong-A Yu★

¹School of Science Education, Chosun University, Gwangju, 501-759, Korea
²Department of Polymer Science, Chosun University, Gwangju, 501-759, Korea
(Received May. 14, 2004, Accepted June. 5, 2004)

요 약 : UV 경화반응에 의하여 형성된 코팅의 성질을 향상시키기 위하여 첨가제로 사용한 실리콘 아크릴레이트가 광중합 반응에 미치는 영향을 마이크로 라만 분광법을 사용하여 관찰하였다. 광중합 반응의 반응체는 아크릴계 올리고머와 모노머를 사용하였으며 광 개시제로는 Darocur 1173을 사용하였다. 첨가제 실리콘 아크릴레이트는 광 경화 수지에 각각 0-3 wt% 첨가하였으며, UV를 조사하여 중합 반응시킨 후 공기-박막 경계면으로부터 두께에 따른 라만 스펙트럼을 관찰하였다. 광중합 반응의 진행 정도는 1410과 1635 cm^{-1} 에 나타나는 중합에 직접 관여하는 아크릴기 ($-\text{C}=\text{CH}_2$)와 관련된 띠의 세기로부터 구하였다. 관찰된 결과에 따르면 마이크로 라만으로부터 얻은 심도 스펙트럼 (depth profile)은 두께에 따른 경화반응의 진행 정도를 관찰할 수 있을 뿐만 아니라 경화 반응에 미치는 여러 요인에 대한 이해를 돕는 좋은 방법이 될 수 있음을 알 수 있다.

Abstract : The effect of the silicon acrylate as a reactive additive on the UV-curing photo-polymerization reaction was studied by micro raman technique. For the study, acrylate systems and Darocur 1173 were used as oligomer and monomers, and a photo initiator, respectively. The content of silicon acrylate was within the range of 0-3 wt%. The extent of photo-polymerization reaction as a function of depth from the air interface was obtained from the conversion ratio of acrylate double bond calculated from the intensities of measured bands at 1410 cm^{-1} and at 1635 cm^{-1} . Micro raman spectroscopic technique can be an useful tool for the investigation of the factors, which can affect the reaction progress, such as oxygen inhibition, composition of the formulations, depth, etc..

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

Key words : micro raman, UV, photo-polymerization, acrylate, oxygen inhibition

1. 서 론

표면을 보호하기 위하여 사용되는 표면 코팅방법 중의 하나로 자외선 광 중합 반응을 들 수 있다. 이 방법은 UV 영역의 빛을 조사하여 액체의 반응성 올리고머가 중합반응을 하여 고체로 상변화를 일으켜 박막을 형성하는 것으로, 다른 방법에 비하여 초박막을 형성할 수 있으며 유기 용매를 필요로 하지 않고 경화 속도가 빠르므로 생산성이 높아 최근 들어 매우 각광을 받고 있다.^{1,2} 이러한 광 중합반응에 의하여 형성된 광중합 박막의 경화된 정도는 제품의 품질과 생산성에 큰 영향을 준다. 경화정도에 영향을 주는 요인은 빛의 세기와 파장을 비롯한 여러 가지가 있으며, 광중합에 사용된 수지의 구성 성분과 조성이 중합속도와 코팅의 성질에 영향을 준다는 것은 이미 잘 알려져 있다.³

일반적으로 광 경화 수지는 반응성 올리고머, 반응성 희석제, 광 개시제 및 첨가제의 혼합물로 구성되어 있다. 가장 널리 사용되는 광중합성 올리고머로는 주로 폴리에스테르 아크릴레이트 (polyester acrylate), 에폭시 아크릴레이트 (epoxy acrylate), 혹은 우레탄 아크릴레이트 (urethane acrylate) 가 사용되며 경화된 박막의 골격을 이룬다. 희석제로는 반응성 모노머를 사용하여 점도를 낮출 뿐만 아니라 스스로 광중합에 참여할 수 있는 디프로필렌 글리콜 디아크릴레이트 (dipropylene glycole diacrylate: DPGDA), 트리메틸로프로판 트리아크릴레이트 (trimethylpropane triacrylate: TMPTA) 등이 쓰인다.² 일반적으로 경화 수지에 플루오린이나 실리콘등과 같은 특정 원소가 들어 있는 화합물을 사용하면 경화된 코팅의 물성이 향상된다. 그중 실리콘 화합물은 실리콘이 갖는 특성으로 인하여 유연성, 내열성, 내후성, 내습성을 비롯하여 마찰에 대한 내구성이 우수하다 알려져 있다.^{4,6} 이러한 이유로 인하여 실리콘을 함유하고 있는 모노머를 사용한 코팅은 전자제품, 광섬유 외피, 유리, 금속 그리고 나무나 플라스틱 등에 널리 쓰이고 있다. 실리콘 화합물은 이를 소량 첨가한 경우 역시 경화된 박막의 성질에 영향을 주는 것으로 알려져 있으나 소량으로 첨가된 실리콘 화합물의 구체적인 영향에 관한 연구는 많지 않다.⁷

조건에 따른 광 경화 진행정도를 이해하기 위하여 가장 일반적으로 쓰이는 방법으로 FT-IR 분광법을 들 수 있다.³ IR 분광법은 반응이 진행됨에 따라 반응 작용기로 작용하는 C=C 이중 결합이 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. 그러므로 IR 분광법을 사용하여 중합 반응 속도, 중합된 정도, 산소에 의한 중합 억제, 중합 반응 메커니즘 등 다양한 연구가 이루어지고 있다. 또한 ATR (attenuated total reflectance spectroscopy)를 사용하여 광중합 된 박막의 표면으로부터 내부로 들어감에 따라 나타나는 반응정도의 변화를 관찰 할 수 있어 시료 깊이에 따른 스펙트럼 (depth profile)을 얻을 수 있다. 그러나 광중합 반응과 직접 관련되는 C=C 이중 결합의 신축 진동 띠는 1900-1400 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.⁸ 반면 C=C 이중 결합의 신축 진동은 강한 라만 흡수 띠를 보이므로 시료 표면으로부터 초점의 위치를 움직여 측정할 수 있는 마이크로 라만 분광법을 사용하면 시료 깊이에 따른 스펙트럼 관찰이 매우 용이하다.

본 논문은 양쪽 말단부분 (α와ω위치)에 아크릴기를 지니고 있는 실리콘 아크릴레이트를 첨가제로 사용하여 실리콘 화합물이 경화에 미치는 영향을 마이크로 라만 분광법을 사용하여 연구하였다. 경화 수지로는 폴리에스테르 아크릴레이트(Ebecry 830)와 반응성 아크릴레이트기가 2-3개인 모노머, 그리고 Darocur 1173 (2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one)를 광 개시제로 사용하였으며 실리콘 아크릴레이트는 약 0-3 wt% 첨가하였다. 소량 첨가된 실리콘 화합물이 미치는 영향은 일정시간 경화시킨 박막의 공기-박막과 기관-박막 경계면으로부터 심도에 따른 스펙트럼 (depth profile)을 관찰하여 알아보았다.

2. 실험

2.1. 시약

올리고머로는 폴리에스터 아크릴레이트 (Ebecry 830: UBC chemical)를 사용하였으며 모노머로는 TMPTA (trimethylol propane triacrylate; 미원상사)와 TPGDA (tripropylene glycol diacrylate; 미원상사) 그리고 HDDA (1,6-hexandial diacrylate; BASF)를 사용하였다. 광 개시제로는 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propan-1-one (Darocur 1173 : Ciba-Geigy)를 사용하였으며, 첨가제로 쓰인 실리콘 아크릴레이트 (Goldschmidt 사)의 구조는 Fig. 1에 나타나 있다.

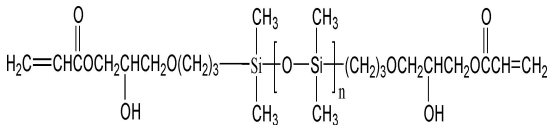


Fig. 1. The structure of the silicon acrylate.

2.2. 배합과 박막제조

사용된 경화수지의 배합 비를 Table 1에 나타내었다. 배합된 액체 시료는 슬라이드 글라스 (Superior: Marienfeld) 위에 바코더 (No. 7)를 사용하여 약 20 μm 두께의 박막을 이루도록 한 후 수은 램프를 (80 W/cm²) 사용하여 광중합 반응하였다.

Table 1. Composition of the tested formulations (wt %)

Sample name	Film forming components		
	UVOE	UVOE 1	UVOE 3
Polyester Acrylate (EB830)	40	40	40
TMPTA	35	35	35
TPGDA	20	19	17
HDDA	5	5	5
DC 1173	4	4	4
Silicon acrylate	0	1	3

TMPTA, TPGDA and HDDA are reactive diluents; DC1173 and silicon acrylate are a photoinitiator and a photoreactive additive, respectively.

TMPTA: Trimethylol propane triacrylate.

TPGDA: Tripropylene glycol diacrylate

HDDA: 1,6-Hexandial diacrylate

DC1173: 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenyl-propane-1-one

2.3. 기기

마이크로 라만은 He-Ne 레이저 (632.8 nm, 3 mW)가 장착된 라만 분광기 (Renishow 1000 Raman microscope, UK)를 사용하였으며, 대물렌즈 (Olympus)의 배율은 X50를 사용하였다. 라만 데이터는 한 시료에 대하여 서로 다른 여러 지점에서 관찰하였으며, 이때 각 지점에서 얻은 스펙트럼은 약 5회 측정된 값이며 최종 스펙트럼은 각 지점에서 얻은 결과를 평균 하였다. 시료 깊이에 따른 스펙트럼은 초점을 고정시켜둔 상태에서 시료를 위 아래로 움직여 측정하였으며, 공기 박막과 기관-박막 경계면으로부터 각각 0, 1, 2, 4 μm 지점에서 관찰하였다. 기관-박막 경계면의 측정은 광중합 반응을 시킨 후 박막을 기관으로부터 분리한 후 관찰한 것이다. 모든 스펙트럼은 521 cm⁻¹에서 나타나는 실리콘 띠에 대하여 보정한 값이다.

3. 결과 및 고찰

광중합 반응이 진행되면 반응 작용기로 작용하는 C=C 이중 결합이 깨어지고 여기에 첨가 반응이 일어나, C-C 단일 결합으로 바뀌므로 C=C 결합의 진동 띠가 사라진다. 그러므로 반응기로 작용하는 -C=C- 이중 결합이 광중합 반응한 정도를 알기 위하여, UV를 조사하여 반응시킨 후 1300-1700 cm⁻¹에서 나타나는 -C=C- 이중 결합과 관련된 띠를 관찰하였다. Fig. 2는 광중합 반응이 일어나기 이전의 액체 시료와 중합반응에 의하여 형성된 박막의 심도에 따른 마이크로 라만 스펙트럼을 1300-1700 cm⁻¹ 영역에서 관찰한 결과를 도시한 것으로 시료는 실리콘 화합물을 함유하지 않은 UVOE이다. 두께에 따른 빛의 투과 정도와 초점 이동에 따른 공초점 부피 (confocal volume)를 보정하기 위하여 모든 스펙트럼은 광 경화와 무관한 -CH₂- 진동 띠 (1450 cm⁻¹) 세기를 1로 두고 나머지 띠 세기를 1450 cm⁻¹ 띠에 대한 상대적인 세기로 나타내었다. 스펙트럼 상에서 볼 수 있는 바와 같이 아크릴기의 이중 결합과 관련된 흡수 띠는 상대적으로 센 띠 세기를 보이고 있어 반응의 진행 정도를 관찰하기 용이함을 알 수 있다. 화살표로 표시한 1410과 1635 cm⁻¹ 띠는 각각 말단 이중 결합 (R-CH=CH₂)의 CH₂ 굽힘 진동과 C=C 신축 진동 띠로 경화전의 액체 시료와 경화 후 박막을 비교하면 이들 띠 세기가 급격히 감소함을 볼 수 있다.

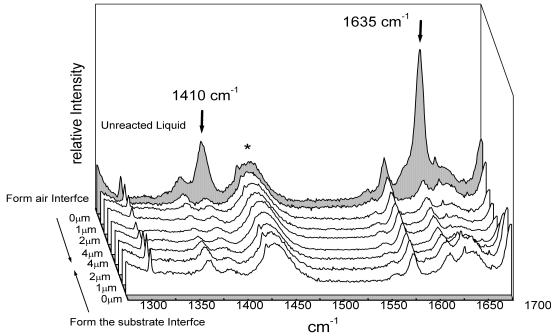


Fig. 2. Depth profiles of UV-curing of polyester acrylate, UVOE, the reactive acrylate groups are marked by arrows. All spectra were normalized to C-H band at 1450 cm^{-1} (marked as*) that was not affected by the photo-polymerization.

표면으로부터 시료 깊이에 따른 중합 반응의 진행 정도는 그 척도가 되는 아크릴 이중결합의 전환율로 나타낼 수 있다. -C=C- 이중 결합의 전환율은 UV 조사 후 중합반응에 의하여 형성된 공기-박막과 기판 박막 경계면으로부터 각각 0, 1, 2, 4 μm 에서 관찰한 심도스펙트럼에 나타난 이중 결합 (-C=C-)과 관련된 띠 (1410 cm^{-1} 와 1635 cm^{-1})의 세기 변화를 관찰한 후, 다음 식을 이용하여 구하였다.^{2,9}

$$\text{전환율 } \alpha(\%) = \frac{[I]_L - [I]_d}{[I]_L} \times 100$$

여기서 $[I]_L$ 은 UV 조사 전 액체 시료의 1410 cm^{-1} 혹은 1635 cm^{-1} 띠 세기 이고 $[I]_d$ 는 UV를 조사하여 중합 반응을 시킨 후 얻어진 박막의 표면으로부터 거리 d 인 지점의 띠 세기를 나타낸다.

Fig. 3에 UV를 시료에 조사한 후 관찰한 1635 cm^{-1} 띠로부터 구한 아크릴 모노머의 -C=C- 이중결합 전환율(α)을 공기 박막 표면으로부터 거리에 대하여 나타내었다. Fig. 3에 나타낸 바와 같이 실리콘 화합물 유무와 무관하게 빛이 직접 조사되는 표면인 공기-박막 경계면의 탄소-탄소 이중 결합 전환율이 실험 오차 범위 내에서 기판-박막 경계면의 전환율 보다 작거나 비슷함을 볼 수 있다. 또한, 실리콘 화합물의 조성이 0%에서 3%로 증가함에 따라 공기-박막 경계면 근처에서의 전환율은 감소하고, 주어진 실리콘 조성에서 살펴보면 1%를 제외한 0%와 3%의 경우, 전환율은 공기 박막 경계

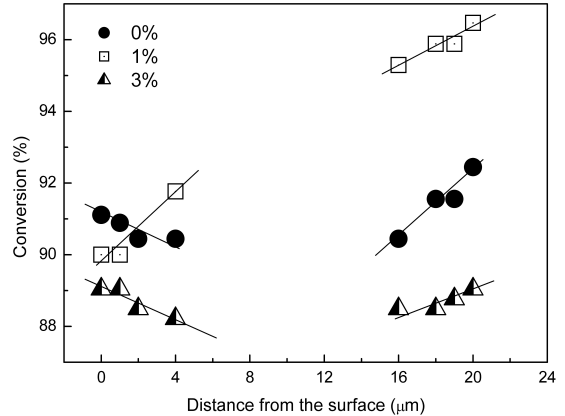


Fig. 3. Conversion of UVOE containing ca.0-3 wt% silicon acrylate as a function of depth. The conversion(%) was calculated using the band at 1635 cm^{-1} .

면에서 멀어질수록 감소하다 기판 경계면에 가까워질수록 0-3% 모두 다시 증가함을 볼 수 있다

광반응에 사용된 빛의 세기는 공기-박막 경계면으로부터 멀어질수록 exponential로 감소한다. 그러므로 단순히 조사된 빛의 세기만 고려한다면 전환율은 오히려 표면에서 더 높아야 할 것이다. 조사되는 빛이 두께에 따라 감소함을 감안한다면, 공기 경계면의 광반응에 의한 중합 정도는 기판 경계면에 비하여 상당히 낮음을 의미한다. 이러한 결과는 광반응에서 흔히 관찰되는 공기 중 산소에 의한 중합 반응 저해현상으로 생각된다.¹⁰⁻¹¹ 즉, 공기 중의 산소가 경화수지 속으로 용해되고, 이 용해된 산소와 조사된 빛에 의하여 형성된 라디칼이 반응하여 과산화 라디칼 (peroxy radical)을 형성하여 중합 반응에 관여하여야 할 라디칼을 제거하므로써 중합반응을 방해한다. 그 결과 표면에 가까운 곳의 전환율이 상대적으로 낮아지는 것으로 생각할 수 있다.

발표된 연구 결과에 따르면 폴리우레탄 아크릴레이트 (polyurethane acrylate)계에서 산소저해 (oxygen inhibition) 현상은 박막의 두께가 30 μm 인 경우에도 나타나는 것으로 알려져 있다.¹² 본 연구에서 사용된 박막은 약 20 μm 두께를 갖는다. 그러므로 표면으로부터 기판-박막 경계면에 이르기까지 박막 전체가 산소의 영향 아래 있을 것이며 중합 반응이 진행되는 동안 경화 수지 속으로 확산하는 산소의 양은 공기-박막 경계면에서 멀어질수록 즉 두께가 두꺼워질수록 감소할 것이다. 따라서, 산소에 의한 영향만을 고려한다면 공기-박막 경계면으로부터 거리

가 멀어질수록 전환율은 증가해야 할 것이다. 중합하여 보면 두께에 따른 빛의 세기 감소는 전환율을 감소시키고 확산된 산소 양의 감소는 반대로 전환율을 증가시키는 역할을 한다. 그 결과 전환율이 공기 경계면에서 멀어질수록 감소하다 기관 경계면에 가까워질수록 다시 증가하는 것으로 생각된다. 한편, 발표된 연구 결과에 따르면 실리콘이 첨가되면 수지 속에 침투하는 산소의 양이 증가한다.¹² 그러므로 실리콘의 양이 증가하면 광반응에 의한 이중 결합의 전환율은 감소할 것으로 예상되고, 본 연구 결과에 따르면 표면 근처에서 중합 반응에 의한 전환율이 실리콘 화합물의 조성이 0%에서 3%로 증가함에 따라 감소하고 있어 용해된 산소 의한 광중합 반응 저해 현상을 뒷받침해주고 있다.

4. 결 론

UV 경화반응에 의하여 형성된 박막의 물성을 향상하기 위하여 첨가제로 첨가한 실리콘 아크릴레이트(약 0.3 wt%)가 광 경화 반응에 미치는 영향을 마이크로 라만 분광법을 사용하여 관찰하였다. UV 를 조사하여 중합 반응시킨 후 공기 박막 경계면으로부터 두께에 따른 라만 스펙트럼을 측정하였다 산소에 의한 광중합 반응 저해 현상이 관찰되었으며 이는 실리콘 화합물 함량이 3%일 때 가장 크고, 1%, 0% 순으로 감소하며 1%의 경우 나머지 시료와 다른 경향을 보여주었다. 이러한 결과에 따르면 마이크로 라만으로부터 얻은 심도스펙트럼은 두께에 따른 경화반응의 진행 정도를 관찰할 수 있을 뿐만 아니라 경화 반응에 미치는 여러 요인에 대한 이해를 돕는 중요한 방법이 될 수 있음을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 2003년도 조선대학교 연구보조비 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. U. Müller, S. Jockusch, H.-J. Timpe, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **30**, 2755(1992).
5. D. Kim, S. Lee, K. Doh, Y. Nam, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 2029(1999).
6. S. Paul, "Silicon resins in surface coating", p.200, Wiley, New York, U.S.A., 1985.
7. H. Liu, M. Chen, Z. Huang, K. Xu, X. Zhang, *Eur. Polymer J.*, **40**, 609(2004).
8. B. Schrader, "Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications", B. Schrader, VCH Weinheim Germany, 1995.; T. Scherzer, U. Decker, *Vibrational Spectroscopy* **19**, 383(1999).
9. J.-P. Fouassier, "Photoinitiation, photopolymerization and photocuring: Fundamentals and applications", Hanser/Gardner Pub., Inc., Ohio U.S.A., 1995.
10. M. Ohyanagi, H. Nishide, K. Suenaga, E. Tsuchida, *Polym. Bull.* **23**, 637(1990).
11. U. Müller, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem. A* **33**, 33(1996).
12. K. Moussa, C. Decker, *J. Polymer Sci. A: Polymer Chem.* **31(10)**, 42(1993).