

반응성 올리고머 및 메타아크릴레이트/SBS 블렌드의 광중합

최영선[†] · 류봉기^{*}

부산대학교 응용화학공학부, *부산대학교 재료공학부
(2003년 4월 14일 접수, 2003년 8월 16일 채택)

Photopolymerization of Reactive Oligomers and Methacrylate/SBS Blends

Youngson Choe[†] and Bong-ki Ryu^{*}

Department of Chemical Engineering, Pusan National University, 30, Jangjeon-dong, Kumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

*Department of Materials and Engineering, Pusan National University, 30, Jangjeon-dong, Kumjeong-gu, Busan 609-735, Korea

[†]e-mail : choe@pusan.ac.kr

(Received April 14, 2003; accepted August 16, 2003)

초록 : 반응성 올리고머 및 메타아크릴레이트/SBS 블렌드의 확산에 의해 제어되는 광중합 반응 특성을 ATR-FTIR을 이용하여 고찰하였다. 광중합 속도는 반응 초기 단계에서는 자가 가속 현상을 보이며 반응 속도가 급격하게 증가하여 반응이 진행함에 따라 확산에 의한 반응 지연 현상이 관찰된다. 확산 제어항이 도입된 반응 기구 속도식으로 반응 속도를 해석한 결과 전체 반응 구간에서 실험 결과와 잘 일치하였다. SBS의 도입을 위해 사용된 반응성 용매인 N-비닐피롤리돈 (NVP)의 첨가에 의해서 최종 전환율에 이르는 시간은 거의 일정하였으나 전환율은 NVP의 높은 반응성으로 인하여 증가하는 경향을 보였다. 중합 반응 속도도 NVP 첨가에 의하여 증가하는 경향을 보였다. SBS의 첨가시 NVP-SBS의 함량이 10 phr까지는 동일한 전환율 거동을 보이거나 NVP-SBS의 함량이 20 phr에서는 현저히 떨어지게 되는데 이는 NVP-SBS의 함량이 20 phr에서는 블렌드의 점도가 증가하여 반응에 영향을 주는 것으로 보인다. NVP-SBS의 함량이 증가함에 따라 중합 반응 속도는 점진적으로 감소함을 알 수 있었다. 메타아크릴레이트/SBS의 블렌드는 상온과 여러 높은 온도 범위에서 상분리가 관찰되지 않았으며 광중합 반응 후에도 투명한 준-IPN을 형성하여 성공적으로 필름 및 코팅에 적용할 수 있었다.

ABSTRACT : The kinetics of photoinitiated polymerization of reactive oligomer methacrylates and oligomer methacrylate/SBS blends have been studied to characterize the diffusion-controlled reaction using Fourier Transform Infrared Spectroscopy-Attenuated Total Reflectance (ATR-FTIR). The polymerization rates of reactive oligomer methacrylates and oligomer methacrylate/SBS blends were autocatalytic in nature at the initial stage and then a retardation of the reaction conversion occurred gradually as the polymer matrix became vitrified, and finally the reaction became diffusion controlled. Photopolymerization behavior of methacrylate/SBS blends was well predicted using the diffusion-controlled reaction model. N-Vinyl-2-pyrrolidinone (NVP) as a reactive solvent was used to incorporate SBS into methacrylate to form semi-IPN via photopolymerization. Due to the high reactivity of NVP, polymerization rate increased with the increase of NVP content. As the content of NVP-SBS in the blends increased up to 10 phr, the reaction conversion maintained almost constant. But above 20 phr of NVP-SBS in the blends, the reaction conversion gradually decreased since the increase of viscosity affected on the photopolymerization rate. The semi-IPN films of methacrylate/SBS blends were transparent at room temperature as well as at increased temperature and were able to be applied to surface coating.

Keywords : photopolymerization, methacrylate, semi-IPN, diffusion-controlled reaction, NVP.

1. 서론

자외선 조사에 의한 광중합은 중합 속도가 빠르고 다

양한 종류의 단량체 조합으로 최종 물성을 용도에 맞게 조절 가능하여 코팅, 특수 필름, 페인트, 접착제 등으로 그 적용 범위가 매우 넓다.^{1,4} 다양한 기능성 소재의 구

상이 가능하여 생체 재료에 적용하기 위한 연구도 활발하게 이루어지고 있다. 자외선 조사에 의해 광중합된 고분자는 그 구조가 조밀하고 가교도가 높은 특성을 보이며, 3 관능성 및 4 관능성 단량체의 첨가로 고분자의 구조 및 물성 조절이 용이하다. 3 관능성 및 4 관능성 단량체는 점도를 조절하는 역할을 할 수 있어 반응성 희석제와 함께 쓰인다. 자외선 조사에 의해 광중합된 고분자를 페인트 소재에서 첨단 기능성 코팅 재료 또는 필름 재료에 이르기까지 적절하게 적용하기 위해서 중합된 고분자 구조와 물성에 대한 이해와 적절한 조절이 필요하다. 단량체의 종류와 관능기도 광중합 속도와 고분자의 물성에 영향을 준다.²²⁻²⁸

최근에 자외선 조사에 의해 광중합된 고분자를 첨단 소재에 적용하기 위하여 광중합 속도에 대한 연구가 많은 관심을 보이고 있다.^{1,2,5-8} 광중합 반응 초기에 중합 속도는 빠르게 증가하여 자가 촉매 단계에 이르게 되며 이 단계에서 중합 속도는 자가 가속이 된다. 이 단계에서 확산 제어에 의한 중합 종결 반응이 지배적이므로 중합 성장 반응이 주로 관찰되어 반응 속도가 빠르다. 중합 반응이 진행됨에 따라 거대 구조의 라디칼의 수가 증가하게 되어 중합 종결 반응은 반응 확산 제어가 지배하게 된다. 긴 사슬의 라디칼은 점점 높은 점도에서 서로 얽힌 사슬구조가 되므로 중합 종결 반응이 서서히 늦어지게 된다. 반응 희석제처럼 작은 분자의 수가 많을수록 라디칼의 유동성을 증가시켜 중합 종결 반응이 쉽게 일어난다. 또한, 분자 크기가 작은 사슬 이동제의 첨가에 의해서도 중합 종결 반응을 유도할 수 있다.⁶ 거대 단량체는 분자 구조적인 유동성 제약에 의해 중합 반응 속도가 감소하는 경향을 보이며 전환율은 단분자 단량체의 경우보다 감소함을 보여준다.

반응 기구에 기초한 라디칼 중합 속도식은 반응의 개시, 성장, 종결을 기초로 하여 유도되었으며 일차 반응이다. 중합 속도 거동에서 자외선 조사에 의한 라디칼 광중합은 일반적인 라디칼 광중합과는 상이한 거동을 보인다. 반응 기구에 기초한 라디칼 중합 속도식은 반응 확산 제어에 의한 종결이 반응을 지배하여 일차 속도식이 유효점까지 만족하지만, 자외선 조사에 의한 라디칼 광중합은 반응 초기에 중합 반응이 자가 가속이 되며 바로 확산 제어에 의한 반응이 지배하게 된다. 따라서, 반응 기구에 기초한 라디칼 중합 속도식으로는 대부분의 반응 구간을 설명할 수 없게 된다. 실제로 실험에서 얻은 반응 속도 자료를 반응기구에 기초한 라디칼 중합 속도식에 대입하면 대부분의 구간에서 일치하지 않게 된다. 자외선 조사에 의한 라디칼 광중합에서 반응 초기의 자가 가속 반응을 해석하기 위한 여러 시도가 있었으며,

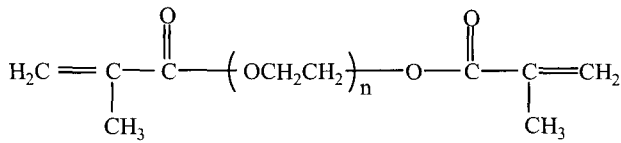
대부분이 에폭시 경화 반응에 나타나는 자가 가속 현상을 해석하기 위하여 현상학적인 측면에서 제안한 중합 반응 속도 모델을 자외선 조사에 의한 중합 반응 속도 해석에 그대로 적용하였다. 그러나, 자외선 조사에 의한 라디칼 광중합에서 확산 제어에 의한 중합 반응 속도를 해석한 시도는 아직 이루어지지 않았으며 확산 제어에 의한 중합 반응을 설명할 수 있는 새로운 모델 도입이 필요하다고 판단 되어진다. 또한, 현상학적인 측면에서 자외선 중합 반응 속도를 해석하려는 폭넓은 시도가 필요하다고 판단된다.

자외선 조사에 의한 광중합에서 고분자 구조와 물성 조절은 매우 다양한 수단으로 시도될 수 있는데 일반적인 방법은 단량체와 관능성을 가진 반응성 희석제의 선택적 적용에 의한 것이다. 단량체로는 아크릴레이트와 메타아크릴레이트로 구분되며 우레탄, 에폭시 등을 주사슬에 도입하여 아크릴레이트와 메타아크릴레이트의 유연성과 강도를 개선하고, 3 관능성 및 4 관능성 반응성 희석제의 도입으로 가교 정도를 조절한다. 빠른 중합 반응 속도로 인하여 충분한 강도를 유지하는 고분자 구조를 합성하기는 여러 가지 제약이 있다. 여러 취약성에도 불구하고 높은 유리 전이 온도와 강도를 나타내는 광중합 고분자를 합성하려는 연구가 점점 증가하고 있는 추세이다.²⁵⁻²⁸

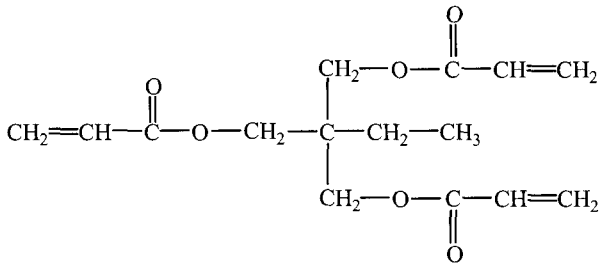
본 연구에서는 높은 강도를 보이는 반응성 단량체를 도입하여 강도를 개선하고 고탄성 공중합 고분자를 직접 고분자 기질에 도입하여 준-IPN을 합성함으로써 강도와 탄성을 동시에 개선하고자 하였다. 고탄성 공중합 고분자를 직접 고분자 기질에 도입하기 위해서 반응성 용매가 필요하며 반응전 단량체와 공중합 고분자 혼합물의 상분리 여부에 대한 관찰이 선행되어진다. 단량체의 종류와 고탄성 공중합 고분자의 직접 고분자 기질 내 도입이 반응 속도에 미치는 영향을 본 연구에서 고찰하고, 확산 제어를 도입한 반응 속도식을 제시하고자 하였다.

2. 실험

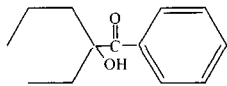
실험 재료. 2관능성 올리고머로서 분자량이 각각 330 ($n=4$), 550 ($n=9$), 875 ($n=16$), 1700 ($n=35$)인 poly(ethylene glycol) dimethacrylate을 Aldrich 시약을 구입하여 사용하였다. 반응성 희석제로서 3 관능성기인 trimethylolpropane triacrylate (TMPTA)도 Aldrich 시약을 사용하였으며, 광개시제는 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone (Irgacure 184C)으로 Ciba specialty사의 제품을 사용하였다. SBS 블록 공중합체 (LG 485, $M_w=180000$, SM/BD(%)=32:68)는 LG Chemical사의 제품을 사용하였다. 화학 구조식은 Figure 1에 나타내었다.



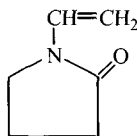
(a) Poly(ethylene glycol) dimethacrylate (n=4,9,16,35)



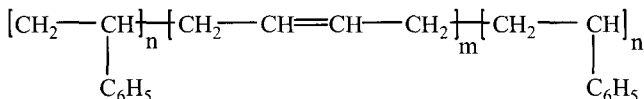
(b) Trimethylolpropane triacrylate (TMPTA)



(c) 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone (Irgacure 184C)



(d) 1-vinyl-2-pyrrolidinone (NVP)



(e) SBS (Styrene-Butadiene-Styrene copolymer, SM/BD=32:68)

Figure 1. Chemical structures of (a) poly(ethylene glycol) dimethacrylate (n=4,9,16,35), (b) trimethylol propane triacrylate (TMPTA), (c) 1-hydroxy cyclohexyl phenyl ketone (HCPK), (d) 1-vinyl-2-pyrrolidinone (NVP), and (e) styrene-butadiene-styrene copolymer (SBS, SM/BD = 32:68).

광중합 조사 장치. 광중합 조사 장치에는 80 W/cm의 고압 수은 램프를 사용하였으며 차폐 장치가 되어있어 시간에 따른 자외선 조사가 가능하며, 밀봉된 시편 용기에 산소에 의한 중합 방해로 방지하기 위해 질소 가스를 충전할 수 있도록 하였다. 또한, 광 조사기와 시편 용기사이의 거리는 15 cm를 유지하였다.

시편 제조. 메타아크릴레이트 100 phr과 점도를 조절하기 위해서 반응성 희석제인 단량체 10 phr을 혼합한 후 교반기를 이용하여 상온에서 1시간 동안 교반시킨

후 광개시제 3 phr을 첨가하여 1시간 동안 교반하였다. 교반후 2시간 동안 정치시킨 후 시료를 두 장의 유리판 사이에 놓고 막두께를 위치에 따라 균일한 반응을 유도하기 위해 50 μm 이하로 고정하였고 산소에 의한 중합 방해를 방지하기 위해서 질소 가스 분위기에서 경화시켰다. 자외선 건조기의 조사 거리는 15 cm로 하였고 광중합 개시제의 자외선 흡수대인 300 nm를 이용하여 자외선을 조사하였다.

ATR-FTIR. ATR-FTIR (Attenuated Total Reflection Infrared Spectroscopy)은 코팅 소재의 일반적인 화학 구조 분석에 매우 유용하게 쓰인다. 코팅 소재가 시간에 따라 반응이 일어날 경우 반응 정도와 진행 여부를 판단하는데도 유용하게 쓰일 수 있다. 적외선 빔이 ATR 크리스탈의 한쪽 면으로 입사하면 크리스탈과 고분자 코팅제의 경계면에서 반사하여 다시 크리스탈 내부로 돌아오게 되는데 이 경로를 반복하여 반대 편의 크리스탈 입사면으로 적외선이 빠져 나오게 된다.^{12,15,16} 입사한 적외선 빔이 크리스탈과 고분자 코팅제의 경계면에서 반사를 반복하면서 고분자 사슬에 있는 특정 관능기의 결합이 적외선 빔을 차별적으로 흡수하여 각 주파수에서의 결과를 그래프로 나타내게 된다.

본 연구에서는 메타아크릴레이트의 관능성기인 탄소 이중 결합 (C=C)의 흡수띠 1638 cm⁻¹에서 신축 운동을 나타내므로 이를 이용한다. 반응하기 전의 흡수 강도와 비교하여 반응이 진행함에 따라 1638 cm⁻¹에서 흡수 강도가 반응이 진행된 만큼 줄어들게 된다. 즉, 중합 반응이 일어 나면서 메타아크릴레이트의 탄소 이중 결합이 깨지기 때문에 1638 cm⁻¹에서 흡수 강도가 줄어들게 되는 것이다. 반응이 종결한 후에도 1638 cm⁻¹에서 흡수 강도가 조금이라도 측정되면 반응에 참여하지 않은 탄소 이중 결합이 존재한다는 뜻이다.

3. 결과 및 토론

전환율. 반응이 진행함에 따라 1638 cm⁻¹에서 흡수 강도가 반응이 진행된 만큼 줄어들게 된다. 즉, 중합 반응이 일어나면서 반응성 올리고머 메타아크릴레이트의 탄소 이중 결합이 절단되기 때문에 1638 cm⁻¹에서 흡수 강도가 줄어들게 되는 것이다. 반응이 종결한 후에도 1638 cm⁻¹에서 흡수 강도가 조금이라도 측정되면 반응에 참여하지 않은 탄소 이중 결합이 존재한다는 뜻이다. 전환율을 IR 흡수 강도 차이를 이용하여 나타내면 아래와 같다.

$$\alpha_{c=c(t)} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

식에서는 반응 시간에 따른 반응성기의 전환율을 나타내고 A_0 는 초기의 IR 흡수 강도, A_t 는 일정 시간 (t)이 경과한 뒤의 IR 흡수 강도를 나타낸다. Figure 2는 반응 시간에 따른 전형적인 IR 흡수 강도 변화를 나타내었다. 반응이 진행함에 따라 반응에 참여하여 다른 구조로 변하는 관능기는 IR 흡수 강도 세기가 점진적으로 작아지며 반면 새로 생성되는 관능기는 IR 흡수 강도 세기가 점진적으로 커지게 된다. UV 광중합 반응은 매우 빠르게 진행될 수 있도록 반응 조건이 조절되었으며 대부분의 반응성 관능기가 약 1분 안에 전환된 것으로 판단된다.

단량체의 분자량에 따른 광중합 반응 속도. 본 실험에서 사용된 메타아크릴레이트는 동일한 화학 구조로 되어 있어 동일한 화학 구조로 된 메타아크릴레이트의 주사슬 길이에 대한 영향을 관찰할 수 있었다. 본 실험에 사용된 반응성 올리고머 메타아크릴레이트의 분자량은 각각 330, 550, 875 및 1700이었다. 분자량이 낮을수록 즉, 주사슬 길이가 짧을수록 반응은 빠르게 진행되었으며, 상대적으로 분자량이 큰 경우보다 높은 최종 전환율을 보였다. 광중합 반응은 반응 조건 조절에 의하여 매우 빠르게 진행되었으며 약 1분 안에 반응의 90% 이상이 진행되는 것으로 판단되었다. Figure 3은 메타아크릴레이트의 분자량에 따른 광중합 반응 속도를 나타내었다. 주사슬 길이가 짧을수록 중합 반응에 참여할 수 있는 라디칼의 유동성이 확보되어 반응 속도는 상대적으로 빨랐으며 전환율도 높은 경향을 보였다. 본 실험 결과로부터 높은 전환율과 빠른 반응 속도를 유지하기 위해서는 분자량이 작은 또는 주사슬 길이가 짧은 메타아크릴레이트의 선택이 선호되었다. 그러나 일반적으로 강도 측면에서는 주사슬 길이가 긴 메타아크릴레이트의 선택이 선호되어지며 분자량에 의존하여 약 5~15%의 강도가 상승하

는 효과가 있다.

확산 제어 광중합 속도. 반응 기구에 기초한 라디칼 중합 속도식은 반응의 개시, 성장, 종결을 기초로 하여 유도되었으며 일차 반응이다. 반응 기구에 기초한 광중합 반응기구 모델식은 식 (2)와 같이 표현되며, 이 식에서 $\frac{k_p}{k_t^{1/2}} \left(\frac{R_i}{2}\right)^{0.5}$ 은 상수이므로 식 (3)으로 간략화 되어 표현된다.

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [M] \left(\frac{R_i}{2}\right)^{0.5} \tag{2}$$

$$R_p = k[M] \tag{3}$$

여기에서, R_i , R_p 는 각각 초기 속도와 성장 속도이고 $[M]$ 은 올리고머의 농도, k_p , k_t 는 각각 성장 속도 상수와 종결 속도 상수이다. 간략화된 식 (3)은 아래의 식 (4)와 같이 주어지며, $\frac{d\alpha}{dt}$ 은 반응 속도, α 는 전환율, k 는 반응 속도 상수를 나타낸다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha) \tag{4}$$

메타아크릴레이트의 분자량에 따른 전환율을 대입시켜 그림으로 앞에서 나타내면 Figure 5와 같다. 반응 시간에 따른 전환율의 그림에서 분자량이 높을수록 느리게 반응하였고 분자량이 낮은 올리고머보다 상대적으로 최종 전환율이 낮아짐을 보였다. 짧은 시간에서 분자량이 낮을수록 최대 중합 반응 속도가 최대값을 나타내었으며 전환율 또한 높게 나타났다. 반응 전환율을 속도 모델식

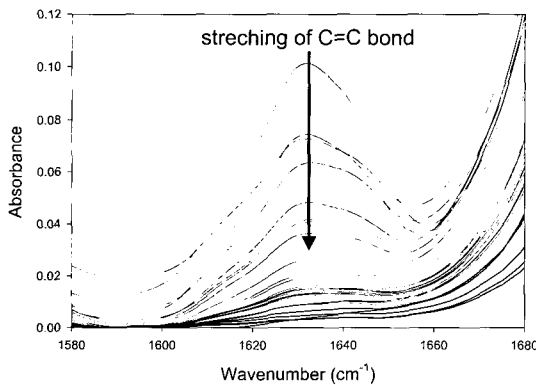


Figure 2. Decay of the stretching vibration bands of methacrylate double bond at 1638 cm⁻¹ (time interval = 0.2 sec from top to bottom).

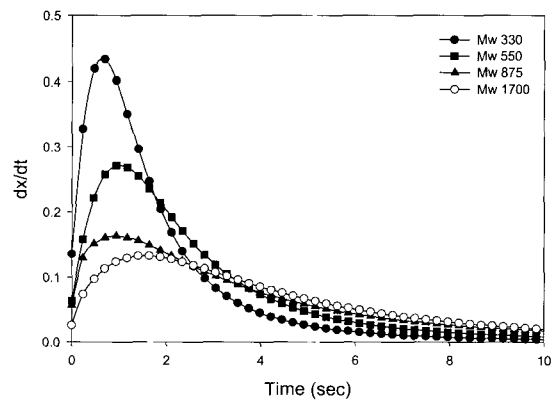


Figure 3. Polymerization rate versus reaction time with various molecular weights.

(4)에 대입하여 실험 결과와 비교하면 Figure 4와 같다. 반응 초기에는 실험 결과와 일치하였으나 반응이 진행됨에 따라 일치하지 않는 것을 알 수 있다.

분자량이 다른 메타아크릴레이트의 반응 전환율 그림에서 특이한 점은 광중합 반응의 초기 단계에서 자가 촉매 또는 자가 가속 현상이 발견되는 것이며 이것은 기존의 라디칼 중합 반응에서는 찾아 보기 어려운 현상이다. 기존의 라디칼 중합 반응을 기초로 한 중합 반응 기구적 속도 모델은 광중합 반응의 초기 단계에서 자가 촉매 또는 자가 가속 현상이 발견되는 전단계에서는 전환율 거동을 잘 예측하여 해석 가능하나 자가 촉매 단계 및 그 이후 단계에서는 실험 결과와 모델에 의한 해석 편차가 반응이 진행함에 따라 점진적으로 커진다. 따라서, 이러한 초기 전환율 거동 측면과 실험 결과와 모델에 의한 해석 편차 측면에서 볼 때에 광중합 반응은 기존의 반응 기구학적인 해석으로는 설명할 수 없는 부분이 존재함을 의미한다.

광중합 반응 초기에 중합 속도는 빠르게 증가하여 자가 촉매 단계에 이르게 되며 이 단계에서 중합 속도는 자가 가속이 된다. 이 단계에서 확산 제어에 의한 중합 종결 반응이 지배적이므로 중합 성장 반응이 주로 관찰되어 반응 속도가 빠르다. 중합 반응이 진행됨에 따라 거대 구조의 라디칼의 수가 증가하게 되어 중합 종결 반응은 반응 확산 제어가 지배하게 된다. 긴 사슬의 라디칼은 점점 높은 점도에서 서로 얽힌 사슬 구조가 되므로 중합 종결 반응이 서서히 늦어지게 된다. 반응 희석제처럼 작은 분자의 수가 많을수록 라디칼의 유동성을 증가시켜 중합 종결 반응이 쉽게 일어난다. 반응 기구에 기초한 라디칼 중합 속도식은 반응 확산 제어에 의한 종결이 반응을 지배하여 일차 속도식이 유효점까지 만족하지만, 자외선 조사에 의한 라디칼 광중합은 반

응 초기에 중합 반응이 자가 가속이 되며 바로 확산 제어에 의한 반응이 지배하게 된다. 중합 반응이 진행됨에 따라 거대 구조의 라디칼의 수가 증가하게 되어 점도는 서서히 증가하여 긴 사슬의 라디칼은 서로 얽힌 사슬 구조로 진행되어 결국 중합 종결 반응은 반응 확산 제어가 지배하게 되는데 이렇게 자외선 조사에 의한 라디칼 광중합에서 확산 제어 의한 중합 반응 속도를 해석한 시도는 아직 이루어지지 않았으며 확산 제어에 의한 중합 반응을 설명할 수 있는 새로운 모델 도입이 필요하다고 판단되어 진다.

반응 후반부에서의 반응 지연을 확산 제어항을 도입하여 분자 거동의 자유 부피를 고려한 준경험식을 본 실험에 적용시켜 본다. 반응물이 젤화되므로 인해서 반응은 확산에 의해 지배적으로 영향을 받게 되는데 이 때 확산 제어에 의한 반응 속도 상수는 다음 식으로 표현될 수 있다.²⁸

$$k_d = k_c \exp[-C(\alpha - \alpha_c)] \quad (5)$$

이 식에서 k 는 반응 기구적인 속도 상수, C 는 확산 제어 상수, α_c 는 전환율의 임계값이다. 전환율이 임계값으로 접근할수록 반응은 확산에 의해 제어된다. 여기에서 확산 제어 항을 정의하면 아래 식과 같다.

$$f(\alpha) = \frac{k_c}{k_d} = \frac{1}{1 + \exp[c(\alpha - \alpha_c)]} \quad (6)$$

이 식에서 k_e 는 유효 속도 상수이고 다음 식으로 주어진다.

$$\frac{1}{k_e} = \frac{1}{k_d} + \frac{1}{k_c} \quad (7)$$

최종 식은 아래 식으로 정리되며 본 실험값을 대입하여 전환율을 예측하고 유효 속도 상수를 구하여 전환율에 따른 유효 속도 상수의 변화를 관찰하였다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_e(1 - \alpha) \quad (8)$$

$$k_e = k \cdot f(\alpha) \quad (9)$$

분자량이 다른 메타아크릴레이트의 반응 전환율을 확산 제어 항이 도입된 반응 기구 속도식으로 해석하여 결

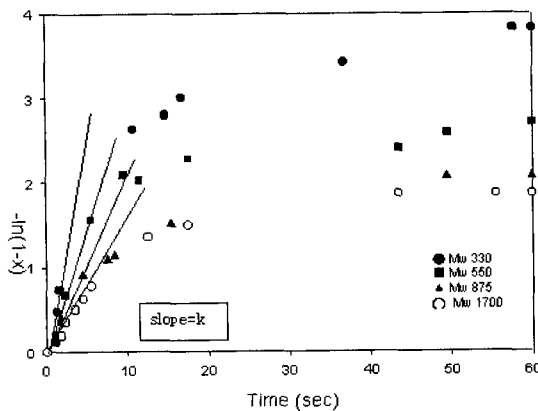


Figure 4. Model predictions using mechanistic model.

과를 Figure 5에 도시하였다. 확산항이 고려된 반응 속도 식으로 해석한 결과 전환율의 전체 구간에서 실험 결과와 예측 결과가 잘 일치하였으며, 또한 속도식으로부터 유효 속도 상수를 구하여 임계 전환율 전후에서의 유효 속도 상수 값의 변화를 관찰할 수 있다. 임계 전환율은 젤화점 이후에 위치하여 젤화가 겔보기 반응 속도를 감소시킴을 보여 주고 있다. 반응 속도식의 상수 값을 Table 1에 열거하였다. 임계 전환율 (α_c) 값은 메타아크릴레이트의 분자량이 증가할수록 작아지는 경향을 보여주는데 이것은 분자량이 클수록 확산 제어에 의한 중합 반응으로 전환하는 시점이 빨라지기 때문이며 실험 관찰 결과에서도 같은 경향을 보임을 알 수 있다.

자가 촉매 광중합 속도. 광중합 반응 전환율은 일반적인 메타아크릴레이트의 광중합 반응의 초기 단계에서 자가 촉매 또는 자가 가속 현상이 발견되고 있다. 이러한 독특한 거동으로 인하여 광중합 반응의 속도 해석을 어렵게 하고 있다. 일반적으로 에폭시 경화 반응에서 자가 촉매 또는 자가 가속 현상이 많이 발견되고 있으며 자가 가속을 고려한 중합 반응 속도 모델이 최근에 제시되었으며, 이 모델식을 이용하여 메타아크릴레이트의 광

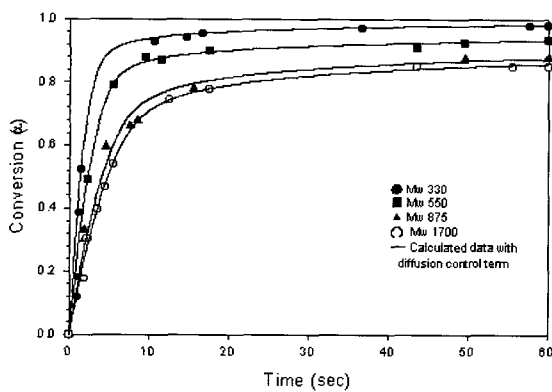


Figure 5. Model predictions using mechanistic model with diffusion control factor.

Table 1. Kinetic Parameters of the Mechanistic Model

	molecular weight			
	M_w 330	M_w 550	M_w 875	M_w 1700
	mechanistic model			
k	0.62	0.34	0.186	0.15
	mechanistic model with diffusion control factor			
k	0.52	0.3	0.17	0.145
C	35.485	33.761	20.361	19.094
α_c	0.8808	0.8173	0.7127	0.6919

k = Reaction constant. C = Diffusion control constant.
 α_c = Critical conversion.

중합 반응을 해석하려는 시도가 최근야 L. Lecamp에 의해 이루어졌다.^{1,8}

일반적으로 자가 촉매 모델은 현상학적인 접근에 바탕을 두고 에폭시 등의 경화 반응에 적용되어 왔으며 수식으로는 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k\alpha^m(1-\alpha)^n \quad (10)$$

여기에서 $\frac{d\alpha}{dt}$ 은 반응 속도, α 는 전환율, k 는 반응 속도 상수, m 은 자가촉매 지수, n 은 반응 차수를 각각 나타낸다. 반응식의 변수를 구하기 위하여 식을 변형하면 아래 식으로 주어진다.

$$\log \frac{d\alpha}{dt} = \log k + n \log[\alpha^{m/n}(1-\alpha)] \quad (11)$$

실험값을 대입하여 $\frac{m}{n}$ 값을 최적화하면 선형식을 얻을 수 있다. 이 때 구한 각 변수 값과 선형화된 결과를 반응성 올리고며 메타아크릴레이트의 분자량에 따라서 각각 Table 2, Figure 6에 나타내었다. 반응 기구 모델식 (2)는 Figure 4에서와 같이 반응 초기에는 실험 결과와 일치하였으나 반응이 진행됨에 따라 일치하지 않는 것을 알 수 있다. 반면, 자가 촉매 모델은 선형화 절차를 거친 후 각 그림에서 보여 주듯이 대체로 전체 전환율 구간에서 실험 결과와 잘 일치함을 보여 준다.

SBS 블록 공중합체 첨가가 광중합 속도에 미치는 영향. 메타아크릴레이트/SBS 블렌드는 광중합 반응에 의해 준-IPN을 형성하여 IPN이 가지고 있는 특성을 UV 고분자에서도 기대할 수 있도록 시도되었다. 준-IPN은 특히 기존 고분자 기질의 강인화와 탄성 증가를 위하여 많이 시도되어 왔다. SBS의 첨가에 사용된 반응성 용매인 NVP가 반응 속도에 미치는 영향을 먼저 고찰하였다. Figure 7은 반응 시간에 따른 전환율을 나타내었다. NVP의 첨가에 의해서 최종 전환율에 이르는 시간은 거의 일

Table 2. Kinetic Parameters of the Phenomenological Model

	molecular weight			
	M_w 330	M_w 550	M_w 875	M_w 1700
n	1.84	1.88	2.52	2.6
m	0.4048	0.4136	0.5544	0.572
k	1.284	0.8187	0.6188	0.5434

n = Reaction order, m = Autocatalytic reaction order.

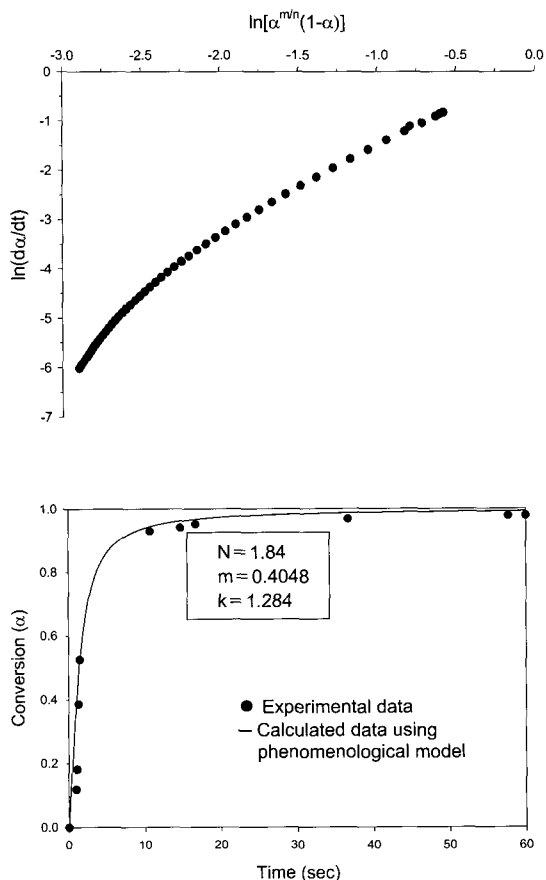


Figure 6. Determination of m , n , and k values using phenomenological model (M_w 330).

정하였으나 전환율은 NVP의 높은 반응성으로 인하여 증가하는 경향을 보였다. 중합 반응 속도도 NVP 첨가에 의하여 증가하는 경향을 보였다.

SBS의 첨가로 인한 전환율 변화는 Figure 8에서 잘 나타나는데 NVP-SBS (NVP/SBS(%) = 70:30)의 함량이 10 phr까지는 동일한 전환율 거동을 보이고 있으나 NVP-SBS의 함량이 20 phr에서는 현저히 떨어지게 되는데 이는 NVP-SBS의 함량이 20 phr에서는 블렌드의 점도의 증가가 반응에 영향을 주는 것으로 보인다. 반응 시간에 따른 중합 반응 속도는 점진적으로 감소함을 알 수 있다.

4. 결론

본 연구에서 사용된 메타아크릴레이트는 동일한 화학 구조로 되어 있어 주사슬 길이에 대한 영향을 관찰할 수 있었다. 분자량이 낮을수록 즉, 주사슬 길이가 짧을수록 반응은 빠르게 진행되었으며, 상대적으로 분자량이 큰 경우보다 높은 최종 전환율을 보였으며 광중합 반응

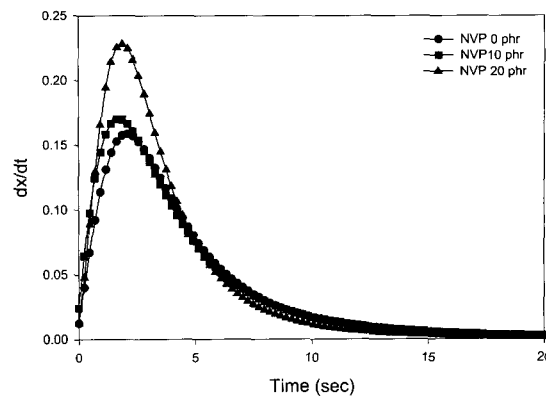


Figure 7. Polymerization rate versus reaction time with various contents of 1-vinyl-2-pyrrolidinone.

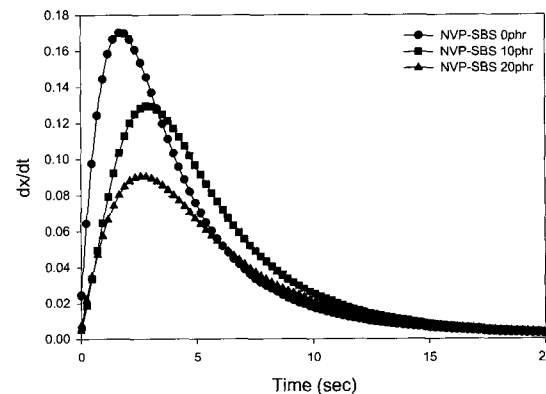


Figure 8. Polymerization rate versus reaction time with various contents of NVP-SBS.

은 약 1분 안에 반응의 90% 이상이 진행되는 것으로 나타났다. 분자량이 다른 메타아크릴레이트의 반응 전환율을 확산 제어 항이 도입된 반응 기구 속도식으로 해석한 결과 전환율 전체 구간에서 실험 결과와 예측 결과가 잘 일치하였으며, 또한 속도식으로부터 유효 속도 상수를 구하여 임계 전환율 전후에서의 유효 속도 상수값의 변화를 관찰할 수 있었다.

메타아크릴레이트/SBS 블렌드는 광중합 반응에 의해 준-IPN을 형성하여 IPN이 가지고 있는 특성을 광중합 고분자에서도 기대할 수 있도록 시도되었다. SBS의 도입을 위해 사용된 반응성 용매인 *N*-비닐피롤리돈 (NVP)의 첨가에 의해서 최종 전환율에 이르는 시간은 거의 일정하였으나 전환율은 NVP의 높은 반응성으로 인하여 증가하는 경향을 보였다. 그리고, 중합 반응 속도도 NVP 첨가에 의하여 증가하는 경향을 보였다. SBS의 첨가시 NVP-SBS의 함량이 10 phr까지는 동일한 전환율 거동을

나타내며 NVP-SBS의 함량이 20 phr에서는 현저히 떨어지게 되는데 이는 NVP-SBS의 함량이 20 phr에서는 블렌드의 점도 증가가 반응에 영향을 주는 것으로 보인다. 또한, 반응 시간에 따라 중합 반응 속도는 점진적으로 감소함을 알 수 있었다.

메타아크릴레이트/SBS의 블렌드는 상온과 여러 높은 온도범위에서 상분리가 관찰되지 않았으며 메타아크릴레이트와 SBS의 사슬이 서로 얽혀 준-IPN을 형성하여 경화 후에도 투명한 준-IPN의 구조를 그대로 유지할 수 있었고 SBS가 포함된 준-IPN을 성공적으로 필름 및 코팅에 적용할 수 있었다.

감사의 글 : 본 연구는 과학기술부 지정 부산광역시 지원 지역협력연구센터인 동의대학교 전자세라믹연구센터의 지원에 의한 것입니다.

References

1. L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel, and P. Lebaudy, *Polymer*, **38**, 6089 (1997).
2. W. D. Cook, *Polymer*, **33**, 2152 (1992).
3. G. P. Simon, P. E. M. Allen., D.J. Bennet, D. G. R. Williams, and E. H. Williams, *Macromolecules*, **22**, 3555 (1989).
4. P. E. M. Allen, D. J. Bennet, S. Hagias, A. M. Hornsloew, G. S. Ross, G. P. Simon, D. R. G. Williams, and E. H. Williams, *Europ. Polym. J.*, **25**, 785 (1989).
5. W. D. Cook, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, **31**, 1053 (1993).
6. K. A. Berchtold, L. G. Lovell, J. Nie, B. Hacıoğlu, and C.N. Bowman, *Polymer*, **42**, 4925 (2001).
7. M. S. Lin and M. W. Wang, *Polym. Int.*, **48**, 1237 (1999).
8. L. Lecamp, B. Youssef, C. Bunel, and P. Lebaudy, *Polymer*, **40**, 1403 (1999).
9. D. L. Kurdikar and N. A. Peppas, *Macromolecules*, **27**, 4084 (1994).
10. F. Masson, C. Decker, T. Jaworek, and R. Schwalm, *Prog. Org. Coat.*, **39**, 115 (2000).
11. D. L. Kurdikar and N. A. Peppas, *Macromolecules*, **27**, 733 (1994).
12. K. S. Anseth, C. M. Wang, and C. N. Bowman, *Polymer*, **35**, 3243 (1994).
13. T. J. Tulig and M. Tirrell, *Macromolecules*, **14**, 1501 (1981).
14. G. T. Russel, D. H. Napper, and R. G. Gilbert, *Macromolecules*, **21**, 2133 (1988).
15. K. S. Anseth, C. N. Bowman, and N. A. Peppas, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **32**, 139 (1994).
16. K. S. Anseth, L. M. Kline, T. A. Walker, K. J. Anderson, and C. N. Bowman, *Macromolecules*, **28**, 2491 (1995).
17. L. Lecamp, F. Houllier, B. Youssef, and C. Bunel, *Polymer*, **42**, 2727 (2001).
18. T. Scherzer and U. Decker, *Vibrational Spectroscopy*, **19**, 385 (1999).
19. T. Scherzer and U. Decker, *Radiat. Phys. Chem.*, **55**, 615 (1999).
20. S. Li, R. Vatanparast, and H. Lemmetyinen, *Polymer*, **41**, 5571 (2000).
21. S. Oprea, S. Vlad, A. Stanciu, and M. Macoveanu, *Eur. Polym. J.*, **36**, 373 (2000).
22. T. Yilmaz, O. Ozarslan, E. Yildiz, A. Kuyulu, E. Ekinci, and A. Gungor, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 1837 (1998).
23. K.M.I. Ali and T. Sasaki, *Radiat. Phys. Chem.*, **46**, 383 (1995).
24. J. M. Sands, R. E. Jensen, B. K. Fink, and S. H. Mcknight, *J. Appl. Polym. Sci.*, **81**, 530 (2001).
25. F. J. Hua and C. P. Hu, *Eur. Polym. J.*, **35**, 103 (1999).
26. C. Decker, T.N.T. Viet, D. Decker, and E. Weber-Koehl, *Polymer*, **42**, 5531 (2001).
27. T. Jaworek, H. H. Bankowsky, R. Koniger, W. Reich, W. Schrof, and R. Schwalm, *Macromol. Symp.*, **159**, 197 (2000).
28. C. S. Chern and G. W. Poehlein, *Polym. Eng. Sci.*, **27**, 1782 (1987).