

접착소재를 위한 양이온 광개시제와 광중합 모노머

박진희 · 조윤경 · 김현중[†]

서울대학교 농업생명과학대학 산림과학부 환경재료과학전공 바이오복합재료 및 접착과학 연구실
(2007년 8월 27일 접수)

Cationic Photo-initiators and Monomers for Adhesives

Jin-Hee Park, Yoon-Gyung Cho, and Hyun-Joong Kim[†]

Lab. of Adhesion and Bio-Composites, Program in Environmental Materials Science, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea
(Received August 27, 2007)

1. 서 론

광경화형 접착제라고 하면 일반적으로 광 조사에 의해 라디칼 중합이 개시되어 경화되는 접착제로 알려져 왔다. 광경화형 접착제는 무용제이므로 화재의 위험성이 낮고, 작업환경의 보전이 용이하며, 용제설비 및 처리문제가 없다. 대부분 일액형 타입이므로 빛을 조사하기까지는 경화하지 않기 때문에 시스템이 자유롭고 작업이 용이하다. 또한 열 경화에 비해 반응이 빠르게 일어나서 초단위로 경화가 가능하고 생산라인의 자동화로 인건비의 절약, 생산성 증가 및 제품의 품질 향상에 의한 경제 효과를 얻을 수 있다. 이와 같은 장점들로 인해 광경화형 접착제는 유리나 투명 플라스틱 및 냉장고, 세탁기 등의 가전제품과 자동차 부품의 코일 코팅, 도색, 접착제, 특수코팅재료 등 다양한 분야에 이용되면서 산업에서 중요한 자리를 차지하고 있다. 하지만 라디칼 광반응 접착제는 높은 수축률, 산소에 의한 반응 저감 그리고 낮은 점도의 아크릴 단량체에 의한 피부자극 등의 문제점을 가지고 있다. 최근에 이러한 라디칼 광반응 접착제의 장점을 살리면서 단점을 보완할 수 있는 방법으로 양이온 광반응 접착제에 대한 연구가 진행되고 있다. 효율적인 양이온 광개시제들의 등장과 다양한 양이온 광중합 모노머들의 발견으로 라디칼 광반응 접착제와 차별화된 독특한 물성을 효과적으로 구현할 수 있게 되었다. 양이온 광반응은 리빙(living) 반응으로 무한한 라이프 타임을 가지며 광 조사 후, 열에 의해 후 경화 반응을 일으켜 라디칼 반응과 비교하였을 때 높은 전환율을 얻을 수 있다. 또한 양이온 반응은 산소 저항성이 있

어 산소에 의한 경화 저해가 없기 때문에 표면 경화성이 뛰어나다. 그리고 양이온 광경화 접착제의 경우 초박막이 가능하며 열경화와 거의 같은 경화물의 특성을 가진다. 본고에서는 양이온 광반응 접착제를 위한 양이온 광개시제와 광중합 모노머의 이상적인 조건과 종류에 대해 알아보고, 각각의 특성에 대해 살펴 보았다.

2. 양이온 광개시제 종류

비닐(vinyl)이나 헤테로사이클릭(heterocyclic) 모노머를 가지고 양이온 중합을 할 때 브린스태드-루이스산, 카르베니움(carbenium), 트리알킬옥소니움 염(trialkylxonium salt)과 같은 작용제에 의해 개시가 일어난다[1]. 대부분의 경우에 모노모와 개시제를 섞어주면 바로 발열을 하면서 중합이 시작된다. 이러한 높은 반응성으로 인해 중합 전에 균일한 상태의 조건을 얻기가 힘들다. 이는 어느 정도의 작업시간과 중합속도조절을 요구하는 접착, 잉크, 코팅, 몰딩과 같은 분야에 양이온 중합을 적용하기 어렵게 하였다. 그러나 양이온 중합을 위한 광개시제 시스템의 경우 잠재성을 유지할 수 있어 저장성이 뛰어나며, UV나 전자선에 의해서 높은 반응성을 나타낸다[2]. 이들은 UV나 전자선 조사를 받으면 높은 양자효율을 가지면서 효과적으로 산을 만들어내는 특성이 있다. 또한 일반적으로 열적 안정성을 지니고 있어 열에 의해 개시반응이 일어나지 않는다.

이상적인 양이온 광개시제의 조건으로 다음의 것들을 들 수 있다[3].

- ① UV나 가시광선, 전자선에서 나오는 파장의 빛을

[†]Corresponding author: e-mail: hjokim@snu.ac.kr

흡수하는 발색단을 가지고 있어야 한다.

② 들뜬 상태에서 광화학적 변화를 통해 양이온 중합을 효율적으로 개시할 수 있는 종을 생성해야 한다.

③ 광반응에서 높은 양자효율을 가져야 하고, 부산물에 의해 중합이 금지되거나 방해되지 말아야 한다.

④ 광원이 없을 때 안정성이 좋아야 하고, 빛의 조사를 받은 후에는 높은 반응성을 보여야 한다.

⑤ 광개시제는 다루기 쉬워야 하고, 모노머와 용매에 충분히 용해될 수 있어야 한다.

⑥ 광개시제와 광분해 생성물은 냄새가 없는 것이 좋으며, 인체에 무해해야 한다.

⑦ 반응 후 잔여물이 고분자 물성에 치명적인 영향을 주면 안 된다.

⑧ 무색이어야 한다.

⑨ 합성하기 쉬워야 한다.

하지만 실제로 위와 같은 이상적인 조건을 모두 만족시키는 어렵다. 적용 분야에 따라 요구되는 물성에 중요도를 매겨서 가장 적합한 광개시제를 선택해야 한다. 넓은 범위의 상이한 파장에 대해 광개시제의 반응성을 증진시키기 위해서 혼합물에 다른 흡수 파장대를 가지는 광개시제를 배합하기도 한다[4].

양이온 광개시제를 여러 기준에 따라 분류할 수 있지만 화합물의 구조적 성질과 광화학 반응에 따라 나누는 것이 보편적이다[3,5].

- ① 이온화 양이온 광개시제(ionic cationic photoinitiators)
 - (a) 오니움 염(onium salt)
 - (b) 유기금속 염(organometallic salt)
- ② 비이온화 양이온 광개시제(non-ionic cationic photoinitiators)
 - (a) 유기실란(organosilanes)
 - (b) 잠재성 황산(latent sulfonic acids)
 - (c) 그 외 비이온화 화합물(miscellaneous non-ionic compounds)

2.1. 이온화 양이온 광개시제(Ionic Cationic Photoinitiators)

2.1.1. 오니움 염(Onium Salt)

오니움 염은 유기양이온으로 구성되어 있는 이온화 화합물로서 무기음이온을 짝이온으로 가진다. 양이온 광개시제의 구조에서 먼저 고려해야 할 것은 감광성이다. 대부분의 오니움 염은 방향족 기나 아릴 케톤(aryl ketone)기와 같은 발색단을 가짐으로 빛을 흡수하는 성질을 띠게 된다. 빛의 흡수에 의한 에너지는 1차 화학 결합을 쪼개으로써 광반응을 일으키게 한다. 또한 빛의 흡수 정도와 파장대는 치환기를 다양하게

바꿈으로써 조절이 가능하다. 예를 들어 전자를 방출하는 치환기를 방향족 고리의 ortho와 para 위치에 도입하면 오니움 염의 흡수 파장대는 장파색 이동을 하게 되고 반대로 전자를 당기는 치환기를 도입하면 단파색 이동이 일어난다[5,6].

오니움 염 광개시제는 비가역적 광분해 반응과 가역적 광분해 반응에 따라 두 부류로 나눌 수 있다.

a) 비가역적 반응에 의한 산 생성

대부분의 알려져 있는 오니움 염 양이온 광개시제는 비가역적 반응을 한다. 이 광개시제에 의해 생성된, 중합을 개시하는 종은 염기나 친핵성 물질이 없는 경우에는 안정화 상태에 있다. 이 종들은 경화가 끝난 다음에도 계속 존재하게 된다. 따라서 한번 생성이 되면 계속해서 중합을 개시할 수 있는 리빙 중합을 하여 광 조사가 끝난 다음에도 반응을 진행시킬 수 있다. 이러한 특성은 광원이 없으면 즉시 중합반응이 끝나는 라디칼 중합과 큰 차이를 보인다.

비가역 광분해 반응을 하는 대표적인 것으로 디아릴할로늄 염(diarylhalonium salt)과 트리아릴설포늄 염(triarylsulfonium salt)이 있다. 비가역적 반응을 일으키는 오니움 염은 양이온 광중합의 개시제로서 보다 효과적이고, 넓은 범위에 적용할 수 있다.

b) 가역적 반응에 의한 산 생성

가역적으로 반응하는 개시제에 의한 경화거동은 비가역적으로 분해하는 개시제에 의한 것과는 다른 양상을 보인다. 이는 산이 적은 농도로 생산되기 때문이다. 이 반응은 빛이 없어진 후에 금방 멈추고 열에 의해 산이 중성화된다. 그러므로 이 개시제를 사용하면 리빙 중합의 거동을 보이지 않는다. 이러한 개시제는 후반응이 일어나면 곤란한 경우에 사용된다. 또한 산에 의한 영향을 받을 때도 이 개시제를 사용한다. 가역적 광분해를 일으키는 것으로는 디알킬페닐아실설포늄염(dialkylphenacylsulfonium salt)과 디알킬-1-4-하이드록시페닐설포늄 염(dialkyl-1-4-hydroxyphenylsulfonium salt) 등이 있다[3].

오니움 염의 음이온은 광분해 반응에 직접적으로 참여하지는 않지만, 개시와 성장반응을 일으키는 종의 반응성과 정지반응에 많은 영향을 미친다. 대부분의 오니움 염은 BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻와 같이 친핵성이 낮은 음이온으로 구성되어 있기 때문에 성장반응이 효과적으로 일어나고 정지반응이 느리다.

다음과 같은 음이온의 순서로 반응성이 증가된다.



이는 이온쌍 간의 공간 개념으로 이해할 수 있다. 음이온과의 결합이 느슨할수록 그 사이에 모노머가

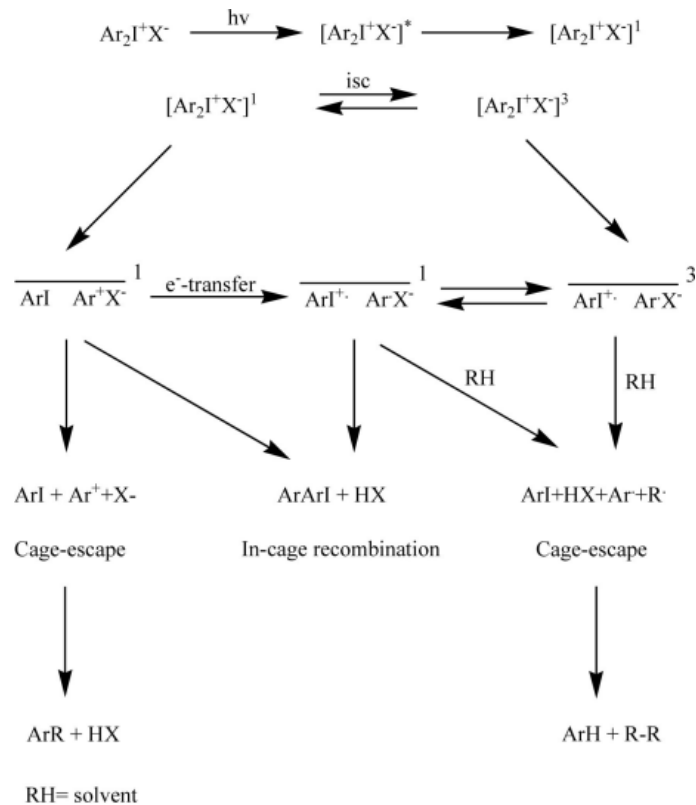


Figure 1. Mechanism for the photolysis of diaryliodonium salts [5].

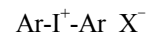
쉽게 삽입되기 때문에 성장반응이 더 효과적으로 일어난다. SbF_6^- 은 크기가 큰 이온이므로 양이온과의 이온 결합이 약하여 반응성이 높은 반면에 BF_4^- 는 크기가 작은 이온이므로 강한 결합력을 가지기 때문에 반응성이 낮아진다[7].

광개시제를 선택하는데 있어서 고려해야 할 것 중 하나는 중합에 참여하는 모노머의 반응성이다. 비닐 에테르(vinyl ether)와 같이 반응성이 큰 모노머는 트리플루로메탄설포네이트(trifluoromethanesulfonate)나 퍼클로레이트(perchlorate)와 같이 상대적으로 반응성이 낮은 오니움 염을 광개시제로 사용한다. 그러나 같은 염을 에폭시나 다른 헤테로사이클릭 모노머의 중합에 광개시제로 사용하면 반응이 느리게 일어난다.

오니움염 중에서 디아릴이오도니움(diaryliodonium), 트리아릴설포니움(triarylsulfonium) 등은 상업적으로 사용하기에 적당하다. 이들은 저장성이 좋고 양자효율이 높아 코팅, 프린트 잉크, 접착제 등에 적용되고 있다.

① 디아릴이오도니움 염 (diaryliodonium salt)

디아릴이오도니움 염은 아래와 같은 일반적 구조를 가지고 있다. 이 염은 안정성, 무색, 결정성 등의 장점을 가지고 있다.



특히 많은 종류의 유기용제와 양이온 중합을 일으키는 모노머에서의 용해성이 뛰어나서 널리 사용되고 있다. 모든 디아릴할로니움염(diarylhalonium salt)은 광광성을 지니고 있고 양이온 중합을 개시하는데 사용할 수 있다. 디아릴이오도니움 염(diaryliodonium salt)의 광분해 메커니즘을 Figure 1에 나타내었다[5].

광분해에 의해 생성되는 물질은 위의 Figure 1에서 처럼 다단계의 메커니즘들을 통해 나누어 볼 수 있다. 빛을 조사하면 들뜬 단일항 상태의 디아릴할로니움이 생성된다. 일차적으로 빛에 의해 불균형하게 쪼개짐이 일어나면 이온과 라디칼들은 용매에 의해 간헐 움직임에 제한을 받게 된다. 이러한 간헐에서 벗어나는지 아닌지에 따라서 바닥 상태의 최종 물질이 달라지고, 이는 반응에 영향을 준다. 또한 활성을 띠는 물질들 사이에는 평형과 전이동에 의해 상호 전환이 일어난다. 그러므로 디아릴할로니움 염의 광분해에 의한 생산물은 라디칼, 양이온-라디칼, 양이온들로 탄소와 할로겐 결합의 균형, 불균형 쪼개짐에 의해 여러 단계를 걸쳐 생성된다.

디아릴이오도니움 염의 광분해 과정에서 생성된 양

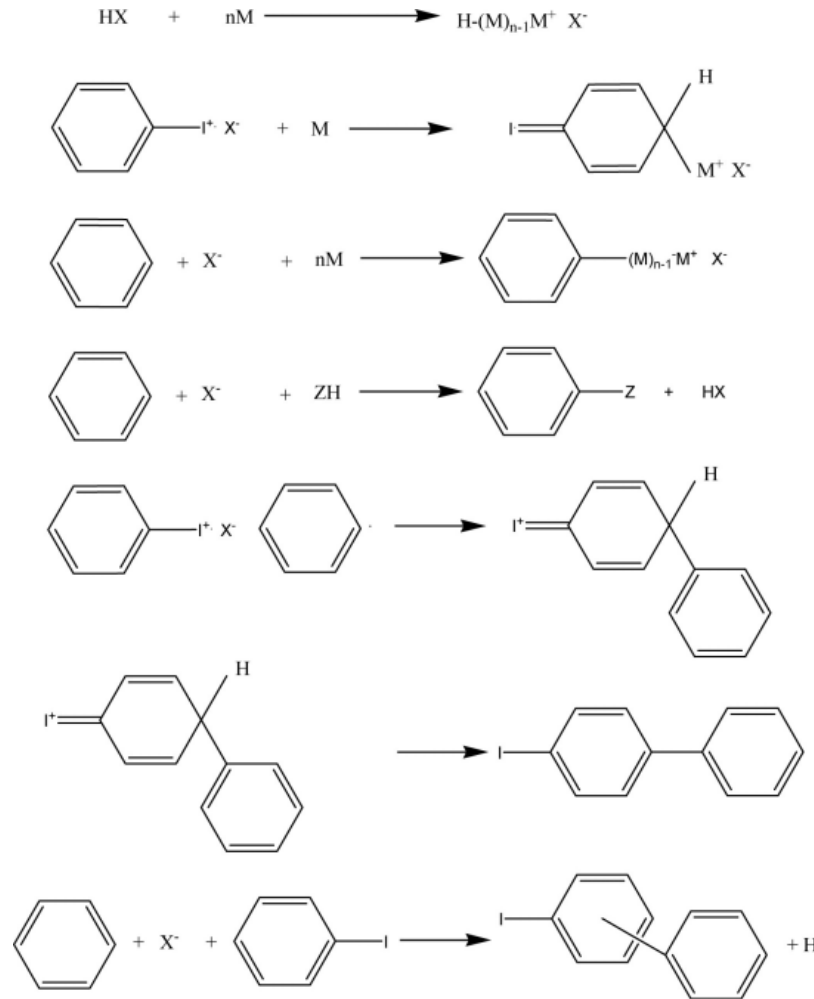


Figure 2. Processes involved initiation of the polymerization of hypothetical monomer M [9].

성자산에 의해 대부분의 중합이 개시된다. 이 양성자산의 양은 광생성물을 포함하는 요오드의 전체량과 연계한다[7].

디아릴이오도늄 염의 광분해에 의한 양자효율은 생성된 브뢴스테드 산의 양을 기준으로 하여 보았을 때 0.7 정도로 높다[8].

Figure 2에서 볼 수 있는 것처럼 양성자산 이외에도 아릴 양이온(aryl cation)이나 아릴 할로늄 양이온-라디칼(aryl halonium cation-radical) 등에 의해서도 양이온 중합이 개시될 수 있다[9]. 이들은 중합 가능한 모노머들을 직접적으로 친전자성 공격을 하여 중합을 개시한다.

디아릴이오도늄 염에 의해 만들어진 고분자 중에서 매우 적은 양의 고분자만이 광개시제의 잔재물을 사슬의 말단기로 가지고 있다. 이는 브뢴스테드 산을 개시 중으로 하여 중합하는 경우가 지배적임을 의미한다[10].

② 트리아릴설포니움 염(triarylsulfonium salts)
양이온 중합의 광개시제로서 트리아릴설포니움 염(triarylsulfonium salt)은 이상적인 특성을 보인다.



약 0.5~0.7 정도의 양자효율과 함께 감광성이 뛰어난 것 뿐만 아니라 열적 안정성도 높다. 이러한 장점 때문에 트리아릴설포니움 염은 많은 분야에서 효과적으로 사용되고 있으며, 상업적으로도 높은 이용가치를 가진다[11].

광화학 메커니즘은 디아릴이오도늄 염(diaryliodonium salt)과 비슷하다. 빛의 조사를 받으면 들뜬 단일항 상태가 된다. 그 후 용매에 의해 간혀 있는 상태에서 탄소와 황 결합에 불균형조개짐이 일어나고 아릴 양이온과 디아릴설파이드 쌍(diarylsulfide pair)이 생성된다. Figure 3에서처럼 이 활성종은 두 가지 경로를

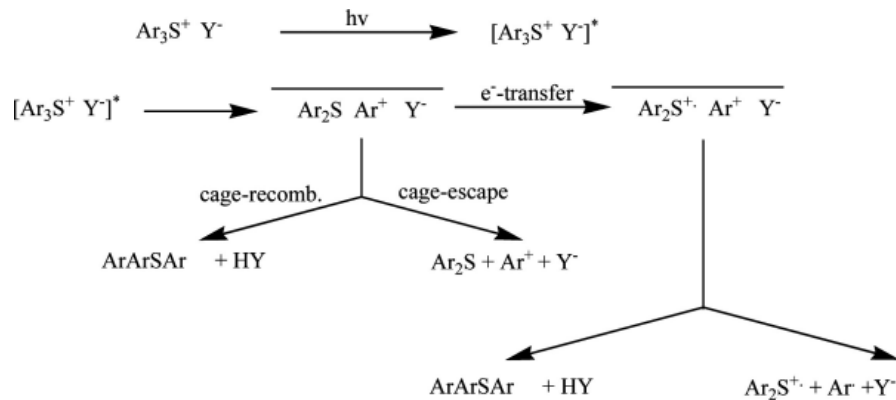


Figure 3. Mechanism for the photolysis of triarylsulfonium salts [12].

통해 안정화되는데 하나는 아릴 양이온이 디아릴설퍼이드의 방향족 고리 중의 하나에 친전자성 공격을 하여 재결합을 이루는 것이다. 다른 하나는 용매의 간힘에서 벗어나서 높은 반응성을 지닌 아릴 양이온이 수소 탈환을 하거나 다른 반응물들과 반응하는 것이다 [12]. 이 두 가지 과정의 결과 양성자산이 만들어진다. 또한 초기의 들뜬 단일항 상태에서 전자 이동에 의해 아릴 자유라디칼과 양이온-라디칼을 얻을 수 있다.

디아릴이오도니움 염에서와 마찬가지로, 중합의 개시는 트리아릴설퍼니움 염의 주요 생산물에 의해서만 일어나는 것이 아니다. 광개시제에 의해 만들어진 활성종이 용매, 모노머, 광개시제 광분해 부생성물 등과 반응하여 생성된 부산물에 의해서도 중합이 일어날 수 있다. 따라서 주요 개시종은 양성자산이지만 아릴 양이온이나 디아릴설퍼니움 양이온-라디칼의 공격에 의해서도 혼합물의 개시반응이 진행될 수 있다.

Figure 1과 Figure 3을 통해 디아릴할로니움(diarylhalonium)과 트리아릴설퍼니움 염의 광분해 반응에서 많은 자유라디칼 종이 생성되는 것을 알 수 있다. 이는 이들 광개시제를 사용하면 양이온 중합과 자유라디칼 중합이 함께 일어난다는 것을 시사한다[13]. 이것을 소위 “하이브리드(hybrid)” 시스템이라고 하며 이를 이용하여 요구하는 물리적·화학적 성질을 조절할 수 있다.

디아릴이오도니움 염과 함께 높은 몰흡광계수와 장파장 흡수대를 가지고 있는 트리아릴설퍼니움 염 광개시제에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 이러한 연구의 목적은 가장 높은 효율성을 가지는 양이온 중합 광개시제를 만드는 것이다. 이 중에서 디페닐-4-티오펜옥시페닐 설퍼니움염(diphenyl-4-thiophenoxyphenyl sulfonium salt)은 티오펜옥시 그룹(thiophenoxy group)에 의해 300 nm의 UV 흡수 파장대를 가지고 있어 많은 관심을 받고 있다. 이 흡수 파장대는 보편

적으로 사용되고 있는 수은램프를 광원으로 하였을 때 높은 효율을 가지기 때문에 보통 230~250 nm의 흡수 파장대를 가지고 있는 다른 트리아릴설퍼니움 염 광개시제보다 성능이 우월하다.

③ 아릴디아조니움 염(aryldiazonium salt)

아릴디아조니움 염(aryldiazonium salt)은 양이온 광개시제로 사용한 첫 번째 오니움 염이다[14]. 이 물질은 광분해를 할 때 슈리만(Schiemann)반응에 의해 아릴 할로젠화물을 만든다. 그리고 이 때 생성된 루이스 산에 의해 중합반응이 개시된다. Figure 4에서처럼 아릴디아조니움 염은 보통 에폭시 수지를 중합하는데 사용한다[15]. 사슬의 개시는 다른 양이온이나 루이스 산, 브룬스테드 산과 같은 강한 친전자성 물질에 의해 진행된다. 성장반응은 탄소양이온이 음의 값으로 극성화된 옥실란 산소를 공격하면서 일어난다. 빠른 성장반응은 양이온과 극성화된 에테르 산소 간의 쿨롱 상호작용에 의해 가능하다.

일반적으로 금속 기재에서 접착물성을 얻기 위해서는 후열처리가 필요하다. 그리고 아조 화합물의 벤젠 고리에 전자를 당기는 치환기가 붙어있는 것이 효율성이 더 높다. 반응이 진행되면서 질소 가스가 발생하여 버블과 편황 현상이 발생할 수 있기 때문에 코팅 두께는 약 15 μm 이하가 적당하다. 그러나 아릴디아조니움 염은 디아릴이오도니움염이나 트리아릴설퍼니움염과 비교하였을 때 열 안정성이 떨어진대[16].

2.1.2. 유기금속 염(Organometallic Salt)

철-아렌 복합체(iron arene complexes)는 이온 경화반응에서 오니움 염을 대신하여 자주 사용되고 있다. 방향족 분자를 포함하고 있는 유기이온 화합물은 에폭시 경화의 광개시제로 쓰인다[17,18]. 이 광개시제들은 빛 흡수성이 뛰어나고 용해도가 좋은 것 이외에도 다음과 같은 여러 이점들을 가지고 있어 상업적으로도

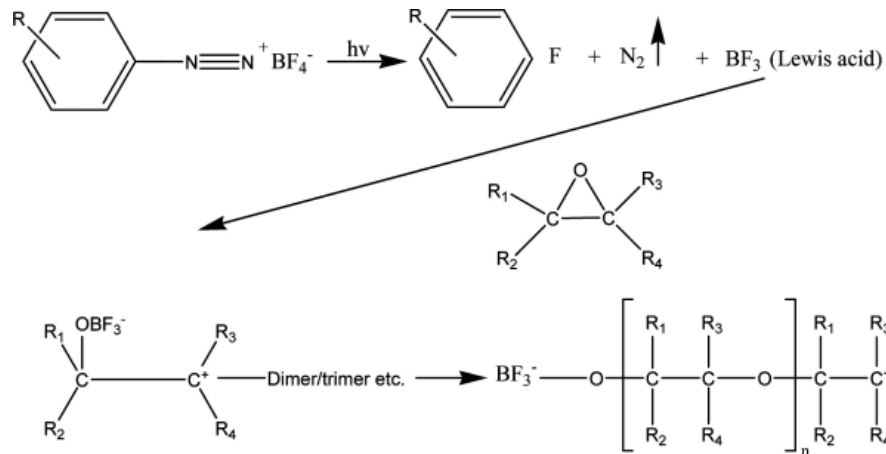


Figure 4. Mechanism for the cationic polymerization initiated by aryldiazonium salts [15].

쓰이고 있다.

- ① 높은 수율로 쉽게 제조할 수 있다.
- ② 열적, 역학적으로 매우 안정하다.
- ③ UV 빛에 대한 흡수가 강하게 일어나며, 가시광선의 특정 부분에 대해서는 약한 광 흡수가 일어난다.
- ④ 철-아렌(iron arene) 복합체의 광 흡수 성질은 아렌 리간드를 변화시킴으로써 조절할 수 있다. 예를 들어 쿠멘(cumene)에서부터 나프탈렌, 안트라센으로 아렌을 변형시킴으로써 가시광선 영역의 장파장대로 흡수 파장대를 옮길 수 있다[19].
- ⑤ 장파장 흡수대의 bleaching 효과가 두꺼운 층에서도 지속적인 빛의 투과를 가능하게 하기 때문에 두꺼운 필름의 경화도 효율적으로 이루어진다.

철-아렌(iron arene) 복합체는 300°C까지 열적으로 안정하다. 그러나 높은 반응성을 지닌 사이클로알리파틱 에폭사이드(cycloaliphatic epoxide) 존재 하에서는 210°C에서 중합반응이 일어난다. 쿠멘 퍼옥사이드(cumene peroxide)와 같은 활성제를 사용하면 강한 루이스 산이 형성되어 에폭사이드 중합의 반응성을 높여준다. 특히, 철-아렌 복합체에 안트라센을 감광제로, 쿠멘 퍼옥사이드를 활성제로 함께 넣어주면 설포니움염(sulfonium) 광개시제를 능가하는 반응성을 지니게 된다[20].

2.2. 비이온화 양이온 광개시제(Non-ionic Cationic Photoinitiators)

2.2.1. 유기실란(Organosilanes)

이것은 o-니트로벤질 트리아릴 실리 에테르(o-nitrobenzyl triaryl silyl ethers), 트리아릴 실리 퍼옥사이드(triaryl silyl peroxides), 액실실란(acylsilanes) 등을 포함한다. 이들은 알루미늄 복합체와 섞어서 사용된다. 조

사를 받으면 궁극적으로 개시역할을 하는 브뢴스테드 산이 만들어진다.

2.2.2. 잠재성 황산(Latent Sulfonic Acids)

- ① α-설포닐옥시 케톤(α-sulfonyloxyketones)
벤조인 토실레이트(benzoin tosylate)는 UV 조사를 받으면 황산을 생성해 내는 중요한 물질이다[21,22]. α-설포닐옥시케톤(α-sulfonyloxyketones)는 아미노플라스트(aminoplast) 경화의 두 가지 과정에서 사용된다.
 - (a) 광화학 반응에 의해 생성된 황산이 경화를 유발한다.
 - (b) 온도를 높이면 가교가 일어난다.
- ② α-하이드록시메틸벤조인 설포네이트(α-hydroxymethylbenzoin Sulfonates)
α-하이드록시메틸벤조인 설포네이트는 산 경화(acid-hardening) 시스템을 위한 광개시제로서 메탄 설포네이트(methan sulfonate)와 ρ-톨루엔 설포네이트(ρ-toluene sulfonate)를 만든다[7]. 삼중항 상태에서 α-Cleavage는 α-설포닐옥시메틸벤질(α-sulfonyloxymethylbenzyl) 라디칼을 생성한다. 이것은 다시 ρ-톨루엔 설포닉 산(ρ-toluene sulfonic acid)과 벤조일메틸(benzoylmethyl) 라디칼로 나누어진다.

3. 양이온 광중합 모노머

양이온 광중합은 중합 가능한 모노머의 종류가 많고 다양하기 때문에 여러 분야에 적용할 수 있으며, 따라서 산업적으로 매우 매력적인 중합 방법이다[1, 23]. Figure 5에서 양이온 광중합 가능한 모노머들을 보여주고 있다[16]. 여러 모노머 중에서도 에폭사이드와 아킬 비닐 에테르가 산업적으로 많이 이용되고 있으며, 브뢴스테드산과 카르보케이티온의 광화학반응에

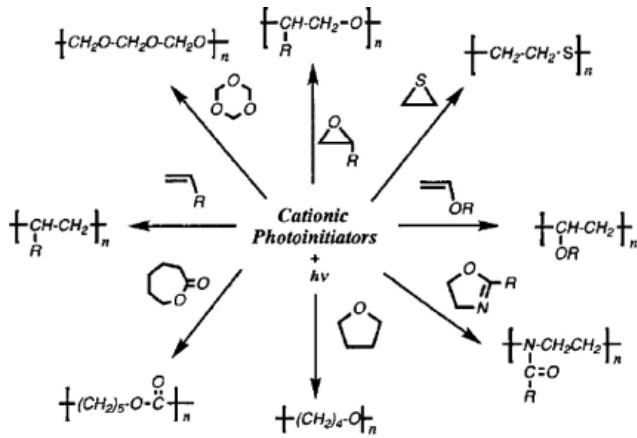


Figure 5. Monomers that are polymerizable with cationic photoinitiators [16].

의해 중합을 일으킨다.

3.1. 사이클릭에테르 양이온 광중합

3.1.1. 에폭사이드(Epoxyde)

다관능성 에폭시 수지는 양이온 UV 경화에서 가장 중요한 모노머이다. 전형적인 UV 개시 자유라디칼 아크릴레이트 시스템보다는 상용화 정도가 작지만 다음과 같은 독특한 성질들로 인해 특정 분야의 적용에 선호되고 있다.

- ① 경화시 아크릴레이트 시스템보다 수축률이 작다.
- ② 기재 접착력이 우수하다. 이는 일부 낮은 수축률에 기인한 것이다.
- ③ 화학적 저항성이 높다
- ④ 유연성과 내충격성이 좋다.
- ⑤ 코팅을 할 경우 광택이 높다.
- ⑥ 독성이 적다.

강한 브뢴스테드 산 존재 하에서 에폭사이드의 중합은 Figure 6에서처럼 진행된다[3]. 개시반응은 에폭사이드의 양성자화를 통해 일어난다. 양성자화된 에폭사이드가 고리 개화 반응을 일으키면서 카르보늄이온을 만들어 낸다. 이때 카르보늄이온은 사이클릭 옥소니움 이온(cyclic oxonium ion)보다 더 반응성이 높다. 중합반응은 양성자화된 에폭사이드나 카르보늄이온에 다른 에폭사이드가 첨가되면서 진행된다.

정지반응은 PF₆⁻과 같은 금속할로젠화물 이온에 의해 일어나고, 이 반응에서 새로운 루이스 산을 생성된다. 이 루이스 산이 새로운 개시반응을 진행시키기 때문에 궁극적으로는 사슬이동반응으로 분류된다. 따라서 Cl⁻나 아민과 같이 친핵성 물질이 없다면 광 조사 후에도 중합반응이 계속 진행된다.

Table 1. Reactivity of epoxy monomers in photoinitiated cationic polymerization using (C₆H₅)₃S⁺AsF₆⁻ [25]

Monomer	Cure time* (sec.)
	3
	5
	12
	15
	20
	20

Solutions contain 1 mol % photoinitiator

* Cure times determined using 1 GE H 3T7 lamp at 4 inches on 75 μm films

양이온 중합과 라디칼 중합의 주요 차이점은 경화가 일어나는 동안의 수축 정도에 있다. 양이온 고리 개화 중합은 수축률이 1~2%이지만, 이중 결합에 의해 자유라디칼 중합이 진행되는 경우에는 5~20%의 수축률이 발생한다[24]. 이러한 에폭시 수지의 낮은 수축률은 우수한 접착 특성으로 발현되는데, 특히 금속에 대한 접착력이 뛰어나다. Figure 7에 양이온 광중합을 할 수 있는 다양한 에폭시 수지를 나타내었다[25]. 다음의 3가지 에폭시 수지가 양이온 광중합에 사용되는 주요 종류이다.

- ① 사이클로알리파틱 에폭시 수지(cycloaliphatic epoxy resins)
- ② 글리시딜 에테르 수지(glycidyl ether resins)
- ③ 에폭시화 오일(epoxidised oils)

이 중에서도 사이클로알리파틱 에폭시 수지(cycloaliphatic epoxy resins)와 에폭사이드즈 알켄(epoxidised alkenes)은 산에 대해 높은 반응성을 가지고 있다. 따라서 이들 에폭시 수지에 충분한 광개시제를 공급하여 준다면 상온에서도 우수한 경화반응을 보인다. 사이클로알리파틱 에폭사이드는 두 고리식(bicyclic) 시스템의 고리용력으로 인해 높은 반응성을 가지고 있어 빠른 양이온 경화 시에 사용된다. Table 1에 이관능성 에폭시 수지의 종류에 따른 경화를 비교하였다[25].

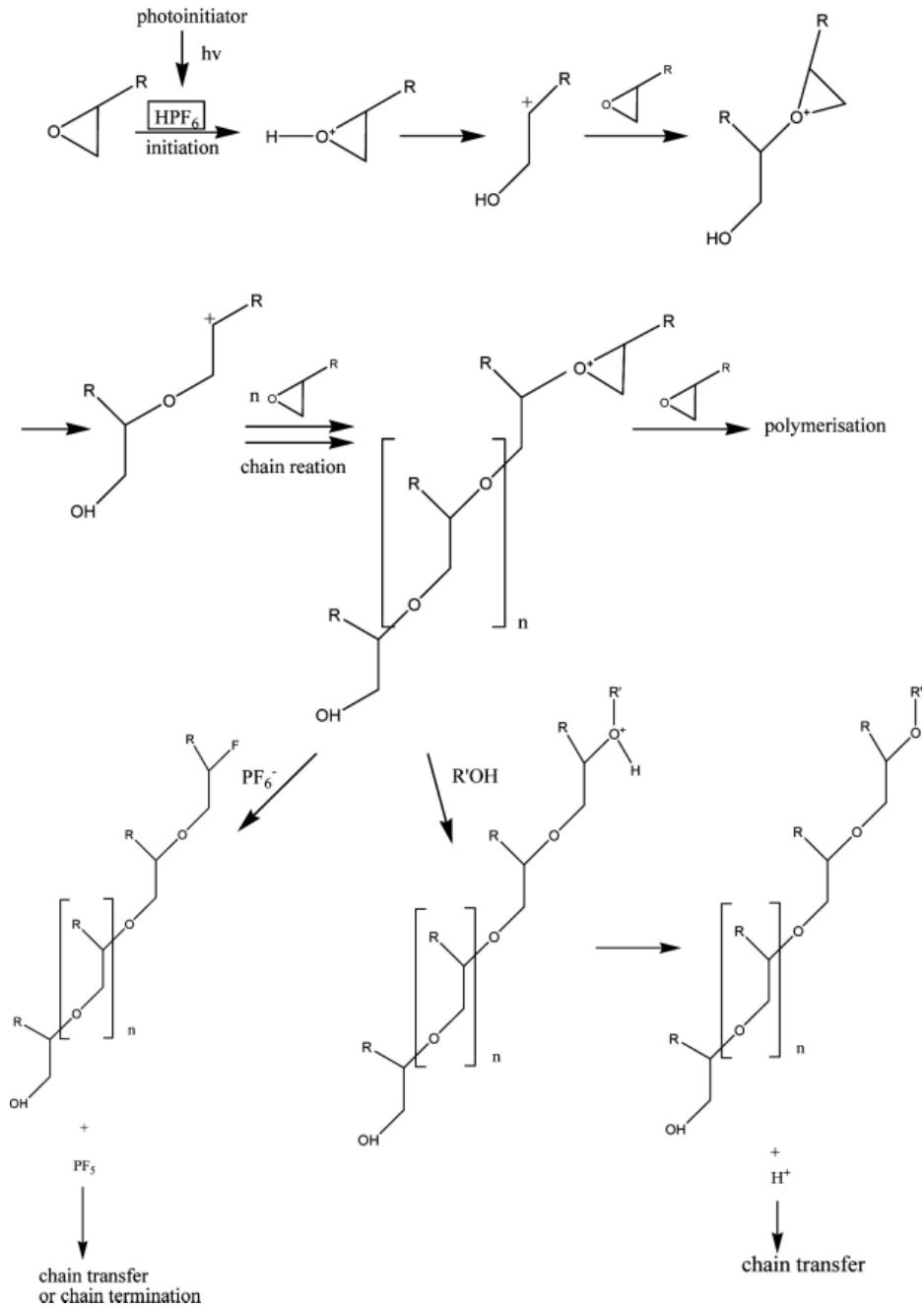


Figure 6. Acid-catalysed polymerization of epoxides [3].

비스페놀 A 디글리시딜 에테르(bisphenol 'A' diglycidyl ether)와 같이 반응성이 떨어지는 에폭시 수지의 경우에는 사이클로알리파틱 디에폭사이드(cycloaliphatic diepoxide)를 15%까지 넣어줌으로써 반응 속도를 빠르게 하고, 도막의 경우에는 경도를 향상시킬 수 있다. 이 효과는 반응성을 좋게 하고 가교 밀도를 높이며, 고분자간의 네트워크를 변화시킴으로써 얻어진다. 동시에 사이클로알리파틱 디에폭사이드(cycloaliphatic di-

epoxide)를 첨가함으로써 점도도 상당히 낮출 수 있다 [2,7].

또한 양이온 중합에서 반응성이 작은 에폭사이드는 단순히 온도를 올려줌으로써 반응성을 개선시킬 수 있다. 최적의 경화는 80~120°C 범위에서 나타난다. 그러나 이보다 높은 온도에서는 해중합이 일어나기 쉽다[26]. 이 후열처리 반응은 똑같은 메커니즘으로 일어나기 때문에 앞에서와 같이 산에 의해 반응이 촉

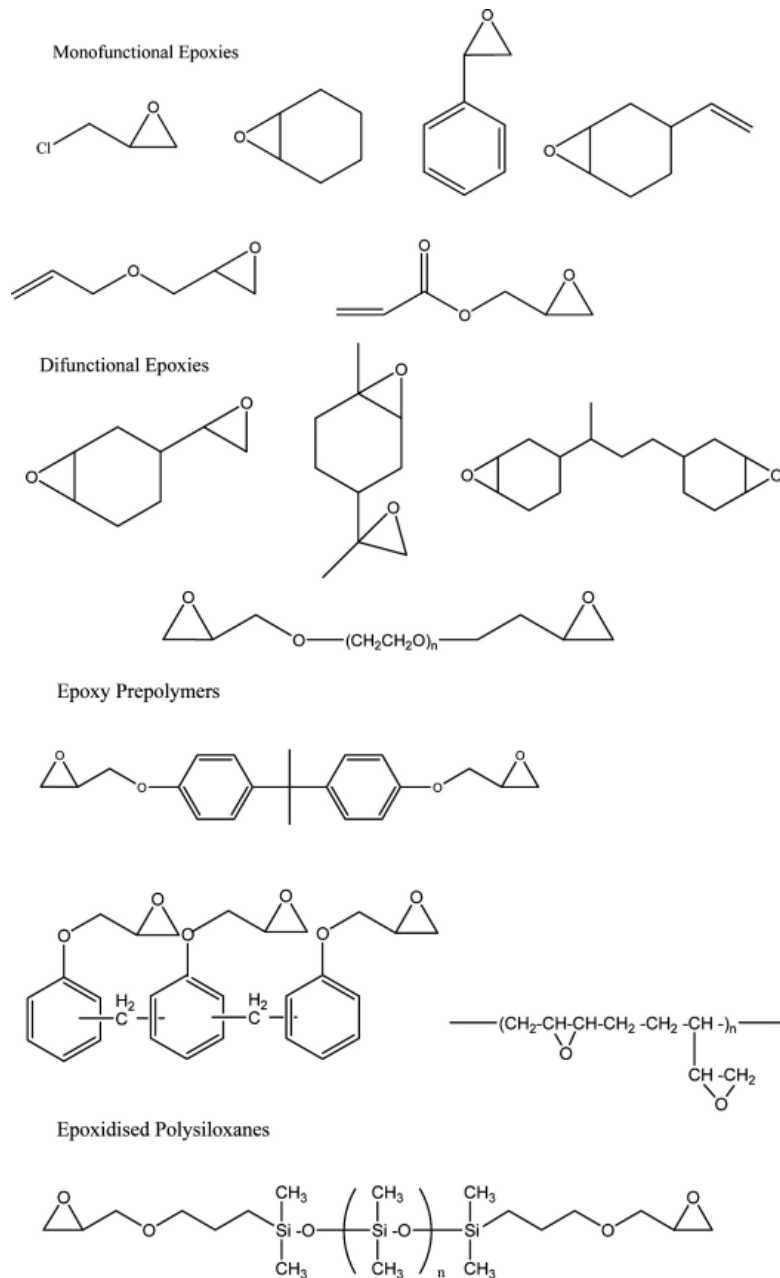


Figure 7. Photopolymerizable epoxy resins [25].

진된다. Figure 6에서처럼 성장하는 고분자 사슬에 알코올을 참가해 주면 당량의 산이 만들어지면서 사슬 이동반응이 일어난다. 이때 다관능성 알코올(polyfunctional alcohol)을 사용하게 되면 고분자의 네트워크에 참여하게 되고, 동시에 폴리올(polyol)을 더해주면 경화가 상당히 향상된다[27].

중합을 형성하는 네트워크에서 양이온을 지닌 사슬이 사슬이동반응을 진행하기 위해서는 유동성이 요구된다. 그러나 이것은 3차원 수지 매트릭스에 의해 방

해(간힘 현상)를 받을 수 있다. 그러므로 높은 중합 속도를 내기 위해서는 확산을 방해하는 요인들을 제거하고 평균 가교 밀도도 줄여야 한다.

최적의 경화특성을 얻기 위해서는 여러 요소들을 참가할 수 있다. 예를 들어 폴리 알킬렌 옥사이드(polyalkylene oxides)의 글리시딜 에테르(glycidyl ether)를 매우 반응성이 높은 구성물에 섞어주어 고정제로 사용할 수 있다. 고정제는 UV 노출 아래에서 UV 경화형 에폭시 수지의 가교 시간을 늦춰주는 역할을 한

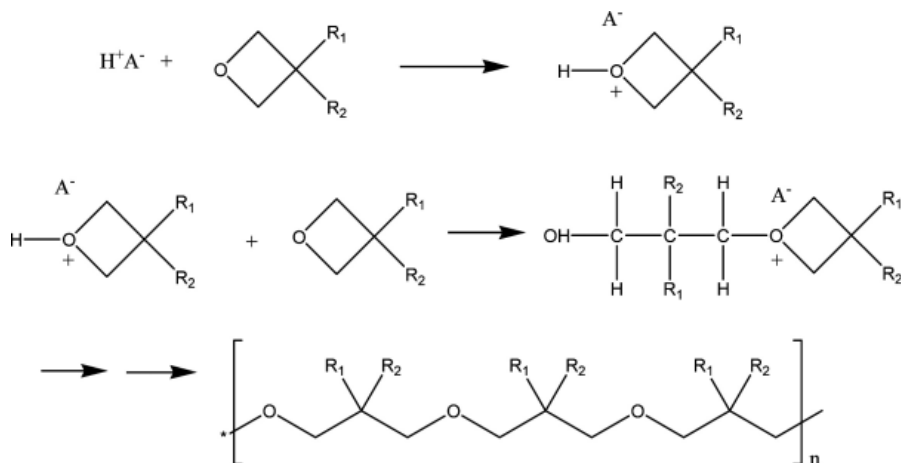


Figure 8. Polymerization of oxetanes [30,31].

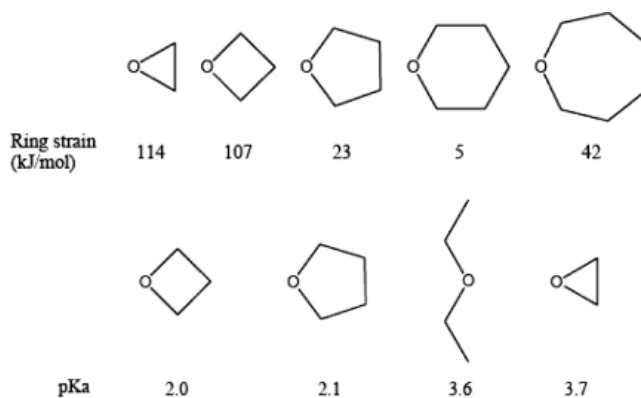


Figure 9. Ring-strains and basicities of cyclic ethers [36].

다. 이 고정제의 양을 조절하여 조사 후 특정 시간 동안 가교 반응을 지연시킬 수 있다. 이것은 양이온 광중합만의 성질로 라디칼 중합에서는 얻을 수 없다 [28].

3.1.2. 옥세탄(Oxetanes)

옥세탄은 사각형의 사이클릭 에테르이며 UV 경화 시스템에서 양이온 모노머로 사용되고 있다. 옥세탄은 합성하기 쉽고, 설포늄 염(sulfonium salt), 아이오도늄 염(iodonium salt)와 같은 오니움 염이나 양성자산, 헥사플루오로포스파이트 등의 광개시제에 의해 Figure 8에서처럼 양이온 중합을 한다[29-31].

옥세탄은 산소 저항성이 크고 -OH가 생성되지 않아 수분의 영향을 거의 받지 않으며 전기적 성질이 좋다 [32-34].

고리의 반응성은 산소 고리의 염기성, 고리 응력, 입체 장애 등에 의해 결정된다. Figure 9에서처럼, 옥시란과 비교하였을 때 고리응력은 서로 유사하나 산

소 고리의 염기성에 있어서는 옥세탄이 더 높다[35, 36]. 따라서 옥세탄은 에폭시를 포함한 사이클릭 에테르 중에서 고리개화 중합이 가장 빠르다. 또한 높은 온도와 염기 조건에서도 우수한 안정성을 띤다

옥세탄은 에폭사이드와 비교하였을 때 중합 유도 기간이 더 길다. 그러나 앞에서 언급하였듯이 일단 개시가 일어나면 에폭사이드보다 더 빠른 속도와 높은 전환율로 중합한다. 따라서 사이클로알리파틱 디에폭사이드(cycloaliphatic diepoxide) 모노머에 옥세탄을 함께 배합해 주면, 초기 경화속도는 에폭사이드 단독으로 사용하였을 때만큼의 높은 수치를 유지하면서 중합도와 성장 속도는 높이고, 점도도 효과적으로 낮출 수 있다[36].

3.2. 비닐 에테르 양이온 광중합

다관능성 에폭시 모노머가 양이온 광중합을 하여 화학적·물리적으로 우수한 성질을 보여주는 하지만, 아크릴레이트 라디칼 광중합만큼의 반응 속도를

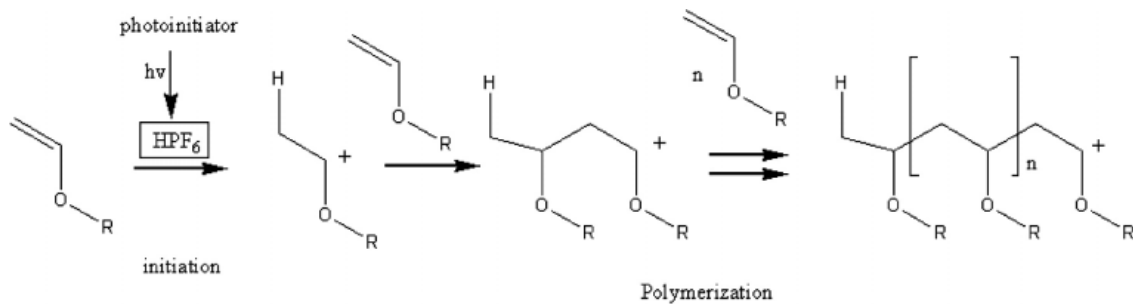


Figure 10. Acid catalyzed polymerization of vinyl ethers [3].

얻기는 힘들다. 광중합이 상업적으로 가치 있기 위해서는 빠른 생산 속도에 부합할 수 있을 만큼 그 반응이 빨라야 한다.

라디칼 중합의 단점을 보완하고 그 상업적 이용을 대처할 수 있는 양이온 중합 모노머로 반응성이 높은 비닐에테르를 들 수 있다. 비닐 에테르는 Figure 10과 같은 메커니즘으로 양이온 광중합을 한다[3]. 비닐 에테르 양이온 광중합은 고분자로의 변환율이 높고, 반응 속도가 빠르며, 무색이고 상온에서도 진행이 가능하다[37,38]. 비닐에테르 양이온 광중합은 매우 빠른 속도로 이루어지며, 심지어 -100°C 에서도 반응이 일어난다. 중합 속도가 온도에 독립적이기 때문에 따로 열처리가 필요 없다[39].

에폭사이드와는 대조적으로, 비닐에테르는 일반적으로 반응 속도가 빠르기 때문에 모노머의 구조적 차이에 의한 반응성 차이가 크게 나타나지 않는다[38]. 비닐에테르 그룹 사이의 거리가 짧은 모노머에서는 그 거리가 긴 경우보다 중합정도가 낮다. 유사한 효과가 UV 경화 다관능성 아크릴레이트에서도 찾아볼 수 있는데, 이것은 촘촘하게 혹은 느슨하게 가교된 매트릭스에서 반응 관능기의 유동성 차이 때문에 생겨나는 현상이다.

앞에서도 언급하였듯이, 비닐에테르 모노머의 경화에서 개시와 성장 반응의 속도는 매우 빠르다. 이러한 반응 속도는 에폭사이드와는 다르게 사용되는 광개시제의 광반응성에 의해 결정된다.

에폭사이드와 유사하게, 비닐에테르의 양이온 경화는 산소에 의해서는 영향을 받지 않는다. 그러나 아민이나 다른 친핵성 물질에 의해서는 영향을 받는다. 적은 양의 하이드록시 화합물이 존재하게 되면 경화 속도가 급격하게 줄어들게 된다. 그러므로 약 25% 정도의 낮은 상대습도 환경에서 경화를 시키는 것이 좋다[40].

다관능성 비닐 에테르는 아크릴레이트의 라디칼 중합과 유사한 속도로 중합을 하는 매우 반응성이 높은 물질이다[11]. 최근에는 열에 안정한 양이온 광개시제

를 사용하여 저장성이 높으면서도 높은 효율의 개시 반응을 하는 one-pack 시스템으로 상용화되고 있다[39].

저분자량 비닐에테르는 점도가 낮고 독성이 적기 때문에 에폭사이드의 반응성 희석제로 사용되고 있다. 저분자량 비닐에테르를 사이클로알리파틱 에폭사이드(cycloaliphatic epoxide)를 대신해서 반응성 희석제로 사용하면 에폭사이드 양이온 광중합의 반응속도를 높일 수 있고, 배합물의 점도도 낮출 수 있다[41,42].

양이온/자유 라디칼 중합(하이브리드 경화)은 양이온과 라디칼 광개시제를 비닐에테르 희석제와 함께 배합하여 진행시킬 수 있다.

4. 결 론

양이온 광반응 접착제 제조에서 많은 요인들이 양이온 반응파라미터에 영향을 미친다. 그 중에서도 위에서 살펴본 바와 같이 광개시제와 반응모노머의 종류, 이들 간의 적절한 배합, 광개시제의 농도 그리고 모노머의 반응성 등은 양이온 광반응 접착제의 원료를 선택하는데 있어서 우선적으로 고려해야 할 것들이다. 사용된 광개시제와 반응모노머에 따라 반응 속도, 반응 조건, 전환율 그리고 최종접착 물성 등이 결정되기 때문에 접착제의 사용용도를 고려하여 설계하는 것이 필요하다.

참 고 문 헌

1. J. P. Kennedy and E. Marechal, *Carbocationic Polymerization*, John Wiley & Sons, New York (1982).
2. J. V. Crivello, *Adv. in Polym. Sci.* **62**, 1.
3. J. V. Crivello and K. Dietliker, *Photoinitiators for free radical cationic & Anionic Photopolymerisation*, John Wiley and Sons (1998).
4. 유씨비 소시에떼아노넴, 한국, 특허, 10-2003-7014074
5. J. V. Crivello, *Ionic Polymerization Related Processes*

- ses, ed. *Judit E. Puskas*, **359**, 45, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1989).
6. 약품정 성분석학분과회, 약품분석학, 동명사, 한국 p.194 (2003).
 7. N. P. Hacker and J. L. Dektar, *Radiation Curing of Polymeric Materials*, Holye, C. E. and Kinstle, *American Chemical Society*, J. F., Eds, Washington D.C., p.82 (1988).
 8. J. M. Fukuyama, J. L. Lee, and J. V. Crivello, U.S. Patent 4,279,717 (1981).
 9. H. Baumann, H.-J. Timpe, and H. Bottcher, *Z. Chem.* **23**(3), 102 (1983).
 10. J. V. Crivello and J. L. Lee, U.S. Patents 4,529,490 (1985).
 11. J. V. Crivello, J. L. Lee, and D. A. Conlon, *Makromol. Chem., Macromol. Symposia* **13/14**, 145-60 (1985).
 12. J. L. Dektar and N. P. Hacker, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1992).
 13. J. V. Crivello and L. H. W. Lam, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **17**, 759 (1982).
 14. E. Fischer, U.S. Pat. 3,236,784 to Farbwerke Hoechst AG (1982).
 15. A. Kameyama and T. Nishikubo, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, **17**(1), 45-50 (2004).
 16. J. V. Crivello, *Journal of polymer science: part A: Polymer Chemistry*, **37**, 4241-4254 (1999).
 17. K. Meier and H. Zweifel, *In Proceedings of Radcure Europe '85*, Basel, Switzerland, Paper 417, 14pp. (1985).
 18. K. Meier and H. Zweifel, *J. Imaging Sci.*, **30**, 174.
 19. K. Meier, N. Buhler, H. Zweifel, G. Berner, and F. Lohse, European Patent Application 0094915 (1984).
 20. J. F. Cameron, J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 4303 (1991).
 21. G. Berner, R. Kirchmayr, G. Rist, and W. Rutsch, *J. Radiat. Curing*, **13**(4), 10.
 22. L. R. Gatechair, *Polym. Mater. Sci. Engng.*, **59**, 289 (1988).
 23. C. Decker and K. Moussa, *Makromol Chem.*, **191**, 963 (1990).
 24. P. Manus, *Polym. Paint. Colour J.*, **179**, 524 (1989).
 25. J. V. Crivello, Radiation Curing Workshop, ACS Meeting, Dallas (1989).
 26. S. P. Pappas, *J. Imaging Technol.*, **11**, 146 (1985).
 27. J. V. Crivello, D. A. Conion, D. R. Olson, K. K. Webb, *J. Radiat. Curing*, **13**(4), 3 (1986).
 28. T. P. Wacker, R. J. Zabinski, U.S. Patent 4857562 to General Electric Company.
 29. D. B. Pattison, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 3455 (1957).
 30. A. C. Farthing and R. J. W. Reynolds, *J. Polym. Sci.*, **12**, 503 (1954).
 31. A. C. Farthing, *J. Chem. Soc.*, 3648 (1955).
 32. H. Sasaki and J. V. Crivello, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A29**, 915 (1992).
 33. J. V. Crivello and H. Sasaki, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A30**, 173 (1993).
 34. J. V. Crivello and H. Sasaki, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **A30**, 189 (1993).
 35. E. M. Arnett and C. Y. Wu, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 1684 (1962).
 36. Hiroshi sasaki, Radtech North America 2000, Kenneth Lawson, DSM Coating Resins, Elgin, Illinois 60120 U.S.A.
 37. O. Nuyken and M. Ruile, *Ionic Polymerization Related Processes*, ed. Judit E. Puskas, **359**, 117, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1989).
 38. J. V. Crivello, J. L. Lee, D. A. Conlon, *J. Radiat. Curing*, **10**(1), 6 (1983).
 39. S. C. Lapin, *Radiation Curing of Polymeric Materials*, ed. C. E. Hoyle and J. F. Kinstle, American Chemical Society, Washington, D.C., p.363 (1990).
 40. S. S. Shama, World Intellect, Prop. Org. Pat. Appl. WO 90/03988 to Desoto Inc.
 41. J. A. Dougherty, F. J. Vara, and L. R. Anderson, *Polym. Paint. Colour J.*, **177**, 593 (1987).
 42. F. J. Vara and J. A. Dougherty, paper Nr. 3M09, pp.491-498, Proc. Conf. Radiat. Curing ASIA, Tokyo, Japan (1998).