

UV경화재료의 중합상분리에 관한 연구

최정병 · 김종원 · 김용욱*

시립인천전문대학 인쇄과 *경희대학교 화학공학과

(1997년 12월 10일 받음, 1997년 12월 22일 최종수정본 받음)

Study on the polymerization-induced phase separation of UV-curable material

Jung-Byung Choi · Jong-Won Kim · Yong-Wook Kim*

Dept. of Printing, Municipal Junior College of Inchun

*Dept. of Chemical Engineering, Kyunghee University

(Received 10 December 1997, in final form 22 December 1997)

Abstract

The ultraviolet(UV)-curable materials are widely used in inks and coatings. In this paper is designed to develop materials having flexibility and functionality with UV-curable acrylate monomer and alkyd resin. At first, phase diagram is prepared for miscibility of UV-curable acrylate monomer with alkyd resin. Also the gel fraction and dynamic viscosity are measured to curing speed of mixing system.

In results, it has been demonstrated that miscibility and curing speed are greatly influenced by alkyd resin content.

1. 序 論

UV경화수지는 무공해이고 에너지절약이 가능하므로, 도료, 인쇄잉크, 접착제 등의 분야에 널리 사용되고 있다. 현재 사용되고 있는 UV경화방법은 액상의 모노머와 올

리고머를 자외선에너지를 이용하여 중합반응을 일으켜서 경화시키는 방법이다. 이러한 UV경화재료는 강도는 우수하나, 유연성이 부족하기 때문에 그 응용범위가 제한되어 있다. 따라서, 강도와 유연성을 동시에 겸비한 재료를 개발하면, 그 응용범위를 확대시킬 수 있다. UV경화재료에 대한 연구¹⁻³⁾는 많지만, 중합형 모노머와 비중합형 고분자로 형성된 복합재료에 대한 연구는 거의 발표된 것이 없다. 다만 UV중합형 모노머와 비중합체로서 저분자액정을 혼합하여 새로운 디스플레이 개발에 관한 연구⁴⁻⁷⁾는 이루어지고 있다.

본 연구에서는 UV경화형 아크릴계 모노머와 UV에 전혀 반응을 일으키지 않는 알키드수지로부터 형성되는 복합재료를 제작한다. 이것은 모노머와 알키드수지의 혼합계에 UV를 조사하면 모노머의 중합에 의해서 내부에서 상분리가 일어나 복합경화재료가 형성되는 것이다. 따라서, 이 복합재료는 고분자의 강도와 UV경화형 모노머의 유연성을 동시에 겸비한 새로운 기능성재료가 얻어진다. 여기에서는 먼저 기초실험으로서 혼합계를 이용하는데 가장 중요한 인자인 相溶性 (miscibility)과 경화속도(感度)에 대해서 검토하는 것을 목적으로 하였다.

이와같은 기능성재료는 광케이블, 공업용 텀치스위치, 리모콘, 컴퓨터 키보오드, 자동차 핸들 등, 인간의 손이 많이 닿는 곳이나 부드러운 촉감이 필요한 곳, 기름과 같은 오염에 보호되어야 하는 곳에 사용할 수 있다. 즉 耐油性, 耐靛힘성, 유연성이 필요한 곳에 적용 가능하다.

2. 混合系の 相分離 舉動

2.1. 폴리머블랜드의 상용성

최근 실용화되어 있는 고분자재료에는 폴리머블랜드, 블록공중합체 등, 이른바 다 성분계 폴리머가 많아지고 있다. 이것은 새로운 폴리머를 개발하는 것보다 기존의 여러 가지 폴리머를 적당하게 선택하여 블랜드함으로써 실용면에 있어서 요구되는 성능을 충분히 만족시킬 수 있는 경우가 많기 때문이다. 폴리머블랜드가 얼마나 쉽게 필요한 성능을 얻을 수 있겠는가라는 척도로서 상용성(miscibility)이 좋으나, 나쁘나가 논의되고 있다.

2성분계 폴리머블랜드의 상용성 분류에는 일반적으로 블랜드조성과 온도의 상도(phase diagram)로서 나타낸다. 이 상도의 전영역에 있어서 상호 용해하지 않는 혼합계를 非상용계라고 하고 반대로 전영역이 1상으로 되면 상용계라고 한다. 그래서 현재 상도에서 상용영역의 고분자블랜드가 주목받고 있다. 실제 고분자를 가공하는 것은 글래스전이온도 이상에서 열분해온도 이하이므로, 이 영역에서 1상영역과 2상영역

을 나타내는 혼합계를 반상용계라고 한다. 반상용계의 1상영역에서 혼합 균일용액의 온도를 변화시켜서 2상영역에서 열처리하면, 비상용계의 기계적 혼합에서는 얻을 수 없는 독특한 상분리 구조가 얻어진다. 이 상분리 구조와 재료물성과의 관계에 대한 연구는 아직 미흡하므로 앞으로 발전이 기대되고 있다.

2.2. 反應에 의한 相分離

UCST(upper critical solution temperature)형⁸⁾의 상도를 나타내는 2성분 혼합계의 한쪽이 다관능 모노머의 경우, 중합에 의해 분자량이 증대하여 UCST는 고온측으로 이동한다. 즉, 경화온도에서 처음에는 1상 상태이지만, 반응과 더불어 Fig.1과 같이 되어 상분리가 개시된다. 이 상분리구조는 경화초기에 스피노달(spinodal)분해⁸⁾에서 나타난 것과 같은 구조로 되지만, 시간과 더불어 난잡하게 되어 결국 입자분산계로 된다. 계의 전체가 3차원 망목형성에 의해 구조가 고정되기 때문에 입자의 일방적인 증대화는 이루어지지 않는다.

이와 같은 예는 말단에 카르복실기를 가지고있는 부타디엔 아크릴로니트릴(butadiene acrylonitrile)공중합체 올리고머의 존재하에서 에폭시수지의 경화과정에 관한 것이 보고되었다. 이 고무보강 에폭시수지는 0.5 μm 정도의 고무입자가 분산된 다층구조를 형성하고 있다.

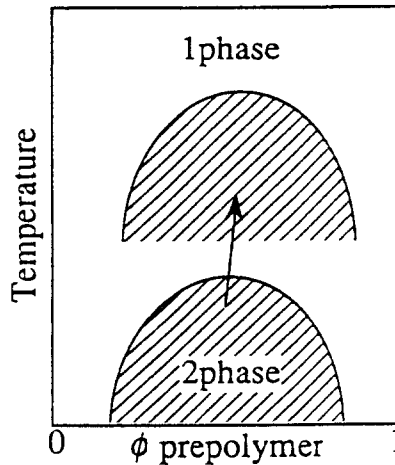


Fig. 1. The phase diagram of reaction-induced phase separation.

2.3. 計算에 의한 相分離라인⁹⁻¹⁰⁾

스피노달곡선은 자유 에너지의 2차미분이 제로로 되므로 해석적으로 구할 수 있

다. 2성분 폴리머 브랜드에 있어서 Flory-Huggins⁹⁾ 자유에너지의 식을 이용하여 계산 가능하다.

$$\frac{F}{T} = \frac{\Phi_A}{N_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{N_B} \ln \Phi_B + \chi \Phi_A \Phi_B \text{-----(1)}$$

여기에서 Φ_A , Φ_B 는 폴리머A, 폴리머B의 체적 분율, N_A , N_B 는 폴리머A, 폴리머B의 중합도, 또 χ 는 상호작용 파라메타를 나타낸다. (1)식을 2차 미분한다.

$$\frac{\psi^2}{\psi \Phi_A^2} \frac{F}{A} = \frac{1}{N_A \Phi_A} + \frac{1}{N_B \Phi_B} - 2\chi = 0 \text{-----(2)}$$

각 온도에 있어서 (2)식을 만족하는 조성이 스피노달점으로 된다. 게다가 χ 가 온도의 역수에 비례하므로 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$T = \frac{C}{\chi} = \frac{2N_A N_B \Phi_A \Phi_B}{N_A \Phi_A + N_B \Phi_B} \times C \text{-----(3)}$$

여기에서 C는 정수이다. 본 연구에서는 모노머의 중합에 따른 상분리 라인의 상승을 이 계산에 의해서 추측하기 위해서 각각의 파라메타에 중합전 (모노머의 중합도=1)의 상도에서 얻은 실험값을 대입해서 C를 구하고, 중합도에 의한 상분리 라인의 변화를 계산하였다.

3. 實 驗

3.1. 試料

3.1.1. UV경화형 모노머

아크릴계 모노머로서는 관능기가 2개 달린 2관능 아크릴레이트, Kayarad R-551을 사용하였다. 분자량이 512이고 담황색 투명 액체로서 저피부자극성, 저수축성, 저취기 성이며 게다가, 경화속도가 빠르며 경화도도 크고 내수, 내열성이 우수하기 때문에 실제로 UV, EB경화형 잉크에 사용되고 있다.

3.1.2. 알기드樹脂

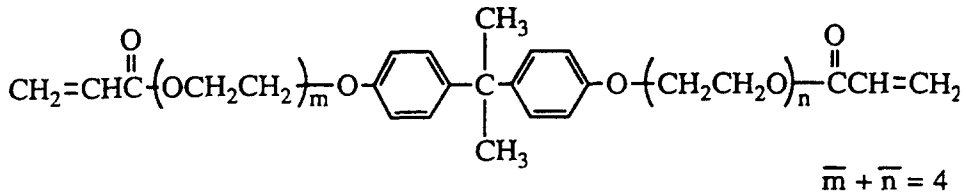
UV경화형 모노머와 혼합하는 非중합성고분자(unpolymerization polymer)로서는 중량평균 분자량이 약 16540이며 공기름 변성 알키드수지를 이용하였다. 일반적으로 알키드수지는 합성수지 도료재료로써 널리 이용되고 있으며, 특히 공기름 변성 알키드

수지는 건조성 및 광택성이 우수하다. 본 연구에서 이용한 알키드수지는 중축합반응이 정지되어 있기 때문에 단독으로서는 UV조사에 의해 중합반응은 일어나지 않는다.

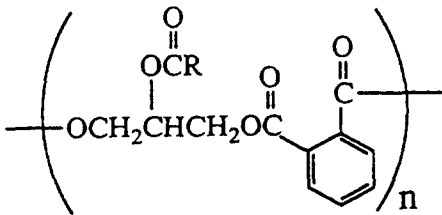
3.1.3. 광중합 개시제

UV경화형 모노머의 중합개시제로서는 Irgacure-907(CIBA-GEIGY)를 이용하였다. 이 UV광개시제는 저농도(1~3%)로 경화가능하므로 각종 오프셋잉크, 스크린잉크, 레지트잉크에 사용되고 있다. 본 연구에서 광개시제 농도는 혼합계에 대해서 3wt%를 기준으로 하였다.

(a) monomer



(b) alkyd resin



(c) photoinitiator

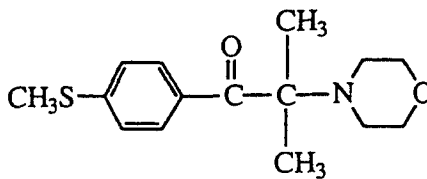


Fig. 2. The Chemical structures of monomer(a), alkyd resin(b) and photoinitiator(c).

3.2 경화필름 제작

UV경화 복합막은 Fig.3와 같은 방법으로 제작하였다. 시료는 산소에 의한 중합 방해를 방지하기 위해서 두장의 글래스로 샌드위치 시켜서 스페이서로 막두께를 조정하였다. 경화온도를 콘트롤하기 위해서 써모플레이트(thermo-plate) 위에서 시료의

온도를 제어하면서 UV조사하였다. 경화피막은 1분동안에 $100\text{mJ}/\text{cm}^2$ 의 강도로 10분간 조사하여 제작하였다. 또한 막두께는 $50\mu\text{m}$, 경화 온도 30, 40, 50, 60°C 의 4단계로 하였다.

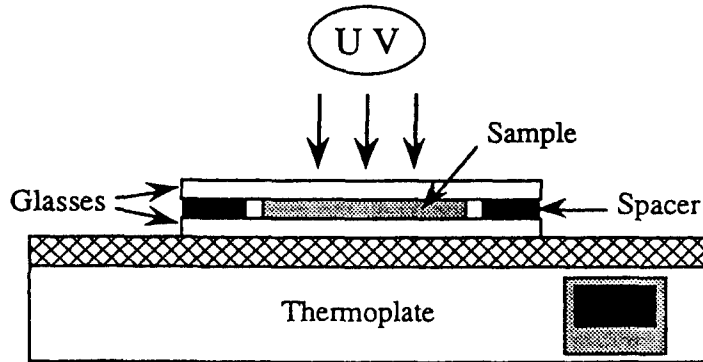


Fig. 3. Schematic of UV exposure setup with thermoplate.

3.3. 測定

3.3.1. 相分離溫度 測定

상분리온도는 Fig.4와 같이 광학현미경에 히트스테이지(heat stage)를 부착해서 시료의 온도를 제어하면서 광학현미경으로 관찰하여 측정하였다. 상분리온도 측정 시료는 모노머와 알키드수지만을 혼합한 후, 광개시제를 첨가하지 않은 혼합계를 사용하였다. 상분리 온도는 고온 사용상태에서 온도를 서서히 내리면서 모니터로 상분리 상태를 확인한 후, 그때의 온도를 그 혼합계의 상분리 온도로 결정하였다.

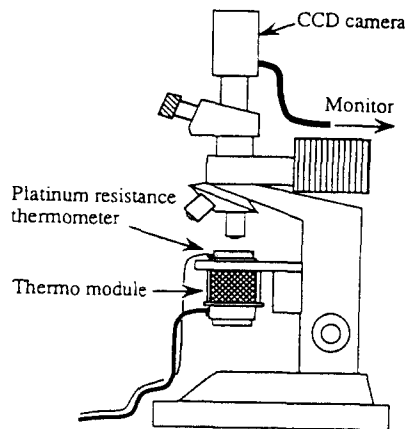


Fig. 4. Optical microscope with heat stage.

3.3.2. 硬化 皮膜의 젤分率 測定

경화피막의 레올로지 측정은 일반적으로 경화반응이 포화에 도달한 경화피막을 사용한다. 따라서 경화반응 속도를 파악하기 위하여 UV조사 시간이 다른 몇가지 경화피막에 대해서 젤분율을 측정하였다. 그 결과 경화반응이 포화되는데 필요한 UV조사량을 결정하였다. 젤분율 측정은 경화피막을 MEK에 24시간 담그어서 방치하여 졸분율을 추출한후, 24시간동안 감압건조하여 막 중량을 측정하였다. 젤분율은 졸분율을 추출한 후의 막중량과 추출전의 막중량의 비로서 구하였다.

3.3.3 硬化過程에 있어서 動的粘性率의 測定

시료의 경화과정에 있어서 동적점성률의 변화를 Fig.5와 같은 진동판형 레오메타로 측정하였다. 이 장치는 온도제어가 가능한 시료대와 석영진동판의 사이에 수 μm ~수십 μm 의 두께로 시료를 샌드위치하여 석영판을 정현진동시켜서 진동변위의 진폭 및 진동력과의 위상차로부터 동적점성률을 측정하는 방법이다. 전단면과 수직방향으로부터 UV를 조사하면, 경화에 따른 동적점성률의 변화를 연속적이면서 신속하게 측정할 수 있다¹¹⁾.

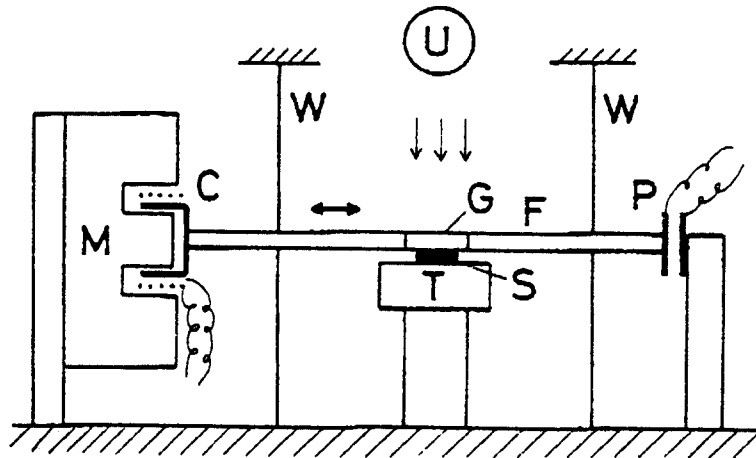


Fig. 5. schematic diagram of apparatus; (C) driving coil, (F) frame, (G) quartz glass, (M) magnet, (P) pickup condenser, (S) sample, (T) adjustable table, (U) UV lamp, (W) suspension wires.

4. 結果 및 考察

4.1. 혼합계의 상도

아크릴계 모노머와 알키드수지의 혼합계에 대해서 광학현미경으로 관찰하여 얻어진 상도를 Fig.6에 나타냈다.

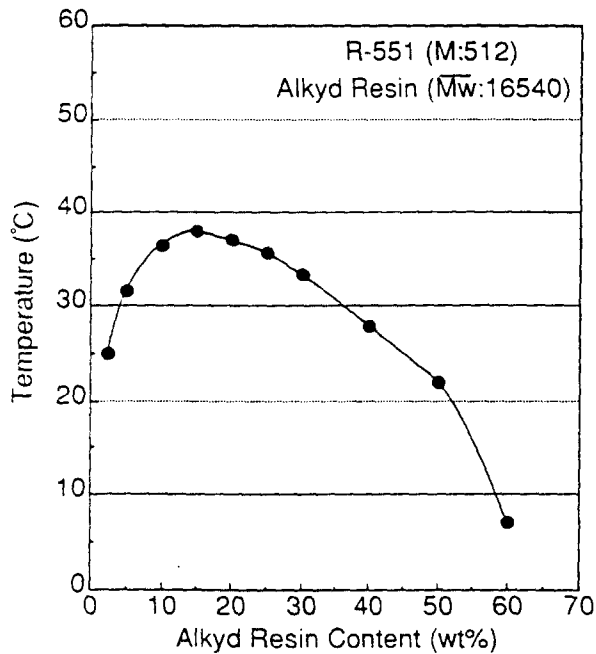


Fig. 6. Phase separation line of monomer with alkyd resin.

위측에 임계공용온도를 가지는 UCST형 상분리 라인을 보면, 저온측은 상분리를 일으키고 있지만, 고온측에서는 상용하고 있음을 알 수 있다. 상분리 라인의 피크는 알키드수지 함유율이 15wt%이고 그때의 온도는 38°C이었다. 분자량이 이것보다 큰 모노머와 알키드 수지의 혼합계에서 상분리 라인은 보다 고온측에서 나타난다. 따라서, 이 혼합계에 광중합 개시제를 첨가하여 UV조사에 의해 모노머를 중합시켜 분자량을 증대시키면, 이 혼합계의 상분리 라인은 상승하게 된다.

4.2. 상분리라인의 계산

상분리라인의 계산은 식(3)을 이용하여 모노머의 중합에 의한 변화를 계산하였다. 식(3)에서 정수C 및 알키드수지의 중합도는 Fig.6의 상도를 기본 데이터로하여 계산하였다.

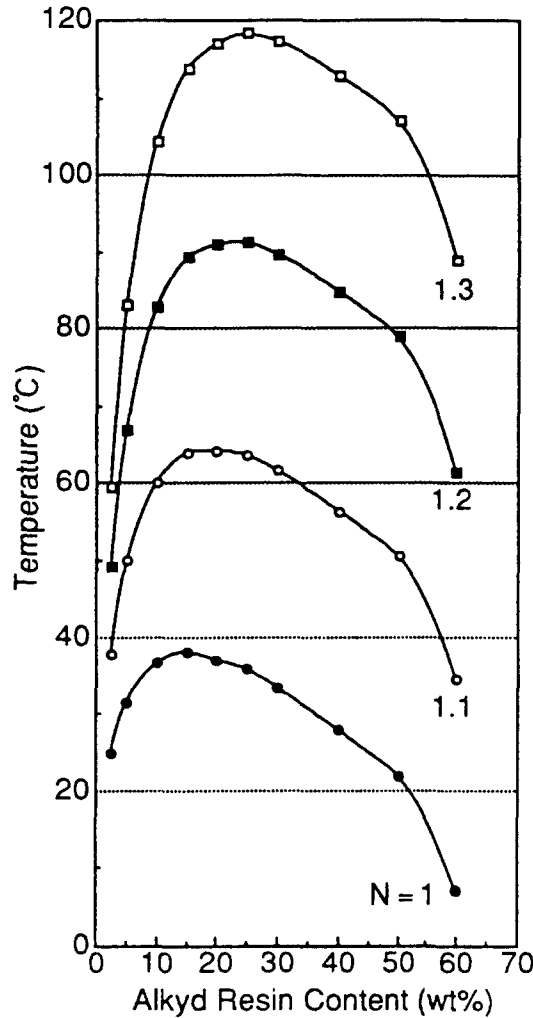


Fig. 7. Calculated phase separation line by equation(3).

중합도를 1.1, 1.2, 1.3으로 변화시켜 얻어진 결과를 Fig.7에 나타냈다. 계산에 의해서 얻어진 것은 스피노달 곡선이므로 기본이 되는 Fig.6의 상분리라인이 스피노달 곡선으로는 전제되어진 것이다. 상분리온도는 일정한 온도에서 1분경과 하였을 때에 균일한 상분리가 나타난 최고 온도로 정하였기 때문에 얻어진 상분리라인은 스피노달 곡선이라고 생각할 수 있다. 이 계산 결과에 의하면 중합도가 1.1에서 UCST는 피크 상태에서 비교하면 20°C이상 상승한다. 이것은 UV조사개시 직후에 순간적으로 상분

리라인이 상승한다는 것을 의미한다. 또한 모노머만이 중합한다고 가정하기 때문에 알키드수지 함유율을 y축으로 하였을 경우, 상분리라인의 피크는 상승하면서 우측으로 이동하게 된다.

4.3 경화 속도

4.3.1. 경화 피막의 겔분률 측정

알키드수지 함유율이 다른 혼합계를 50°C에서 경화하여 얻어진 피막에 대해서 겔분률을 측정된 결과를 Fig.8에 나타냈다. 알키드수지 함유율이 증가할 수록 겔분률은 저하한다. 순수한 알키드수지는 개시제를 첨가하여 UV조사를 하여도 겔화되지 않기 때문에 알키드수지 함유율이 높을수록 경화 되지 않는 졸분률이 많은 피막으로 된다. 또한 모든 시료에 대해서 UV조사 시간이 10분 정도이면 겔분률은 평형에 도달하고 있다.

다음에는 겔분률의 온도의존성을 검토하기 위해서 알키드수지 함유율이 15wt% 시료에 대해 경화온도를 변화시켜서 얻어진 결과를 Fig.9에 나타냈다. 그 결과 고온에서 경화시킨 피막의 겔분률이 조금 높게 나타났다. UV조사 초기의 겔분률의 차이는 온도가 높을수록 반응이 고속으로 진행된다고 생각할 수 있다.

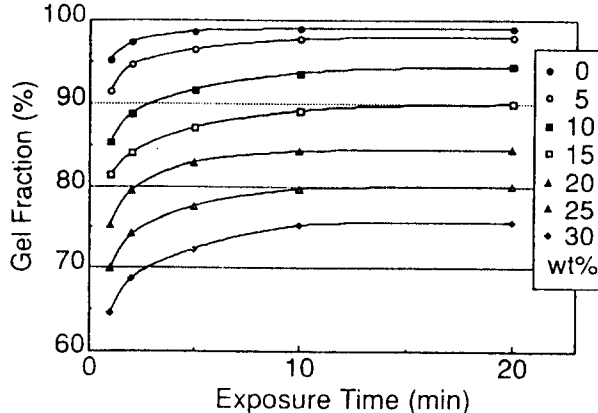


Fig. 8. Dependence of gel fraction on exposure time for films of monomer with various alkyd resin contents cured at 50°C.

그러나 UV조사후, 10분이 경과되면, 평형에 도달하게 되고 이때의 겔분률의 차이는 반응속도의 차이로는 설명할 수 없으며, 경화온도의 차이에 의해서 경화피막의 분자구조가 변화했다고 생각된다.

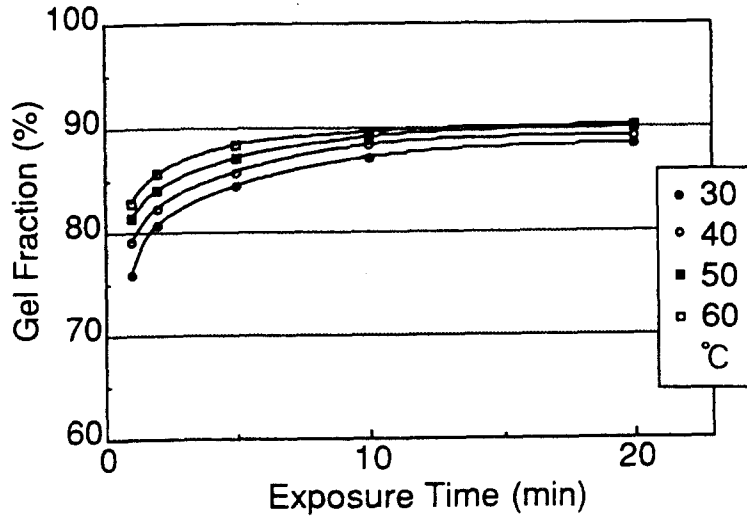


Fig. 9. Dependence of gel fraction on exposure time for films of monomer with 15wt% alkyd resin contents at various curing temperatures.

4.3.2 경화 과정에 있어서 동적 점성률의 측정

앞에서 서술한 겔분률의 측정결과로부터 UV조사 시간이 1분 정도에서 각각의 혼합계는 높은 겔분률을 나타내기 때문에, UV조사 직후의 경화속도를 평가하기 위해서 시료의 경화 과정에 대한 동적점성률의 변화를 진동판형 레오메타로 측정하였다.

Fig.10은 알키드수지 함유율이 각각 다른 시료에 대해서 상대점성률의 UV조사시간 의존성을 나타낸 것이다. 이때 측정온도는 30°C로 하였다. 상대점성률은 UV조사 시간이 어떤 값을 지나면서 증대하기 시작하여 어느정도 중합이 진행하면 조사시간에 대해서 직선적으로 증대하게 된다. 이 직선과 베이스라인의 교차점을 최저노광 시간으로 하여 감도의 기준으로 생각하였다.

직선의 기울기는 알키드수지의 첨가량이 많아질수록 장시간쪽으로 이동하면서 작아지기 때문에 경화속도가 늦어진다는 것을 알 수 있다. 특히, 순수모노머와 알키드수지 함유율이 5wt%인 시료와의 차이가 가장 크다는 것을 알 수 있다. 따라서, 알키드수지의 첨가가 경화속도에 미치는 영향이 크다는 것을 알 수 있다.

상분리는 곡선의 변화가 시작되는 유도기간, 즉 모노머의 중합이 혼합계의 점성변화에 기여하기 전 1초정도에서 일어난다고 생각된다. 이것은 상분리가 UV조사 개시 직후에 진행된다는 계산 결과와 일치한다.

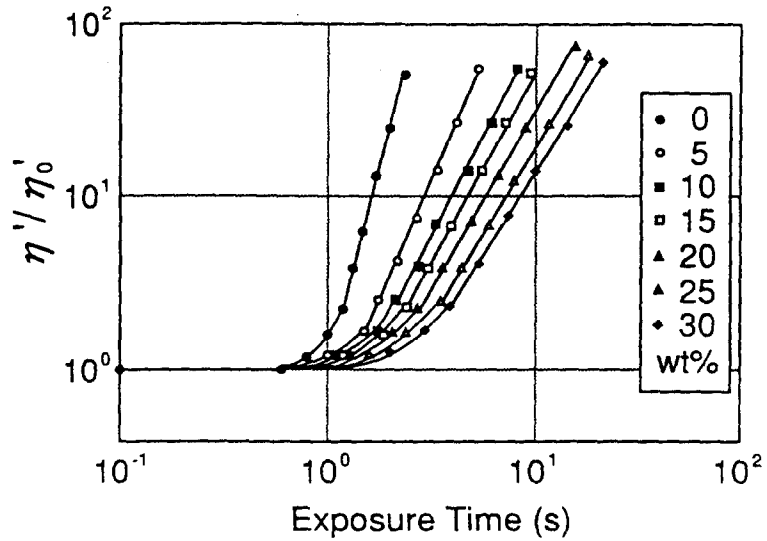


Fig. 10. Dependence of relative dynamic viscosity on exposure time for monomer with various alkyd resin contents cured at 30°C.

Fig.11은 알키드수지 함유율이 15wt%인 시료에 대해서 상대점성률의 경화온도 의존성에 대한 결과를 나타낸 것이다. 경화온도가 높을수록 경화속도가 빠르게 되므로 겔분을 측정 결과와 일치하였다. 따라서, 경화온도가 UV조사개시 직후의 경화 반응에 영향을 미치는 것이 확인되었다.

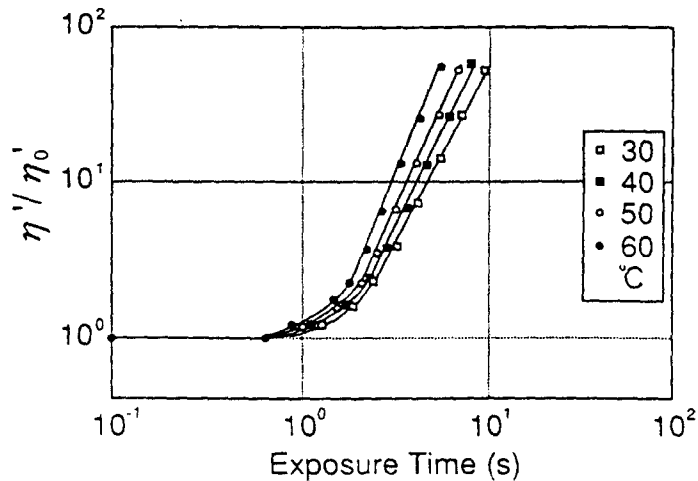


Fig. 11. Dependence of relative dynamic viscosity on exposure time for monomer 15wt% alkyd resin contents at various curing temperatures.

5. 結 論

- 1) UV경화형 모노머와 알키드수지의 상용성은 알키드수지라인이 15wt%일때가 가장 우수하였다.
- 2) 혼합계의 겔분률과 동적점성률 측정으로부터 알키드수지의 함유량이 증가함에 따라서 경화속도가 늦어진다는 것을 알 수 있었다.
- 3) UV경화 온도의존성 측정 결과로부터 경화초기에는 고온일수록 경화속도가 빠르지만, 10분이상 경과하면 온도의존성은 거의 나타나지 않는다는 것을 알 수 있었다.

參 考 文 獻

- 1) A. van Neerbos, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **61**, 241(1978).
- 2) J. E. Moore, *Organic Coating and Plastics Preprints*, **36** [2], 747(1976).
- 3) J. R. Younger, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, **52**, 197~201(1976).
- 4) 남 수용, *한국인쇄학회지*, **14**, 2, 101(1996).
- 5) H. Takatsu, Y. Umezu, H. Hasebe, K. Takeuchi, K. Suzuki, Y. mura and S.Kobayashi: *SID 95 Digest*, 579(1995).
- 6) N. Yamada, S. Kohzaki, F. Funada and K. Awane : *SID 95 Digest*, 575(1995).
- 7) G. W. Smith, *Mol. Cryst. liq. Cryst.*, **196**, 89(1993).
- 8) T. Ohnaga, J. Martuta and T. Inoue : *Polymer*, **60**, 1845(1989).
- 9) T. Nose, *Color Material*, **64**, 729(1991).
- 10) Z. Akiyama, *Kobunshi*, **36**, 216(1987).
- 11) Y. OTsubo, T. AMari and K. Watanabe, *J. Soci. Rheology, Japan*, **59**, 719 (1986).