

UV-curable Acrylate/Alkyd Resin 혼합계의 경화특성 II

남수용 · 이경옥 *大坪泰文 · 구철희

부경대학교 화상정보공학부 *千葉大學 都市環境system學科

(2000년 1월 20일 접수, 2000년 2월 20일 최종수정본 받음)

Curing Properties of UV-curable Acrylate/Alkyd Resin Blends II

*Su-Yong Nam · Kyung-Ok Lee · *Yasufumi Otsubo · Chul-woi Koo*

Dept. of Graphic Arts Information, Pukyong National University

*Dept. of Urban Environment System, Chiba Univ., Chiba 263, Japan

(Received 20, Jan. 2000, in final form 20, Feb. 2000)

Abstract

UV-curable resins have advantages of quick set, space saving, clean environment, and efficient use of energy. The polymerization induced phase separation has been studied to solve the problem in UV-curing of thick films and develop the new functional materials. On the exposure to UV irradiation, the dynamic elasticity properties were measured for mixtures of alkyd resin and UV-curable monomers which have different molecular structures and molecular weights. The curing rate increases with increasing temperature and UV intensity. In addition, The gel point is strongly influenced by temperature and UV intensity

1. 서 론

액체 상태의 수지를 화학 반응으로 경화시키는 기술이 코팅제1-2), 도장제3-4), 접착제5), 인쇄잉크6) 등 여러 분야에 이용되고 있으며, 앞으로 더욱 발전 가능성이 있다. 이것은 화학반응에 의해 액

체가 고체로 변화되는 것이다. 그 한가지 예로써 인쇄 잉크는 종이 등의 피인쇄 소재에 인쇄되었을 때에는 액체 상태이지만, 인쇄물로서 취급할 때에는 고체 상태의 피막으로 되어있다.

UV경화형 잉크와 같이 액체 상태의 수지를 화학 반응으로 고체 상태로 만드는데 사용하는 원료의 주성분은 저점도인 다관능(관능기가 2개이상) 모노머 또는 이것과 반응성 프래폴리머가 혼합된 것이다. 빛이나 열에 의해 화학 반응이 시작되면 먼저 구성단위가 1차원적으로 성장하여 분자량이 증대된다. 단관능기를 가진 것이 사용될 경우에는 1차원적인 성장이 계속되어 선형 고분자가 형성된다.

그러나 일반적으로는 3관능 이상의 모노머가 사용되어 가교제 역할을 하므로써 3차원적으로 분자량이 급격하게 증대된다. 계속해서 중합이 이루어지면 최종적으로는 일부 망목 상태의 분자량이 무한대라고 가정할 만큼 증대되어 계 전체에 망목 구조가 형성된다. 그 후 중합이 계속되어 망목이 더욱 진행되면 가교밀도가 증대한다.

경화물에 요구되는 여러 가지 성질, 예를들면 넓은 온도 범위에서 점탄성적 성질이 변화하지 않을 것, 또는 유기 용제에 용해하지 않을 것 등의 성질은 3차원 망목 구조에 기인하고 있다. 구성 단위인 모노머의 화학적 성질도 최종 경화물의 물성에 큰 영향을 미치지만, 상당히 중요한 몇가지 요구를 만족시키기 위해서는 분자량이 무한대인 3차원 망목 구조를 형성시키는 것이 가장 유효하다. 토폴로지(topology)적인 면에서 보아도 저분자량의 모노머가 분자량이 무한대인 3차원 망목 구조로 변하는 것이 가교 경화의 본질이라고 할 수 있다.

점성 액체가 탄성 고체로 변하는 것이 가교 경화이므로 반응 도중의 단계에서 계의 점탄성 응답을 나타낸다. 그러나 경화 도중에는 상당히 다양한 분자 형태를 취하기 때문에 분자 구조와 레올로지 관계에 대해서는 아직 충분히 밝혀지지 않았다. 최근에는 이 복잡한 구조 변화를 단순화하여 상전이로서 해석하려고 하는 연구가 활발하게 진행되고 있다.

경화 도중에 점탄성이라는 복잡한 역학 거동을 나타내지만 단순하게 생각하면 액체에서 고체로 변화하는 것이다. 따라서 반응 도중의 계를 액체나 고체라고 생각하면 이해하기 쉽다. 액체라는 것은 응력을 가했을 때 변형이 연속적이며 장시간 후의 변형이 무한대로 된다고 생각한다. 그리고 고체라는 것은 특정한 형태를 가지며 일정한 응력을 계속해서 가하여도 장시간 후에는 변형이 일정하게 되어 변형 속도가 제로로 된다. 이와같은 개념을 겔 형성 과정에 대입시키면 크기가 유한한 분자 사슬만으로 구성된 계를 액체라고 하고 분자량이 무한대인 3차원 망목 구조가 형성된 계를 고체라고 할 수 있다. 즉 경화 반응이 진행되어 분자량이 무한대라고 할 수 있는 망목이 형성된 순간을 액체에서 고체로 상전이가 발생했다고 하며 이것을 겔화 점(gel point)이라고 한다. 즉 Fig. 1에서 (b)에서 (c), 또는 (b')에서 (c')로 변화할 때 그 경계선을 겔점이라고 한다. 계가 유한한 분자량을 가진 형태에서 무한한 분자량을 가진 형태로 변화될 때를 말한다.

상기와 같은 겔점은 중요한 의미를 가지고 있다. 예를들면 도료의 외관성은 광택에 의해 평가되는데 이것과 직접 관계가 있는 것은 표면 평활성이다. 도포직후의 표면 요철은 유동에 의해 평활화되기 때문에 도막의 외관성은 겔점에 이르기까지 점도거동의 제어에 의해 결정된다. 또한 접착성과 같은 특성을 요구하는 것은 적어도 겔점까지는 접착제가 흘러가지 않도록 해야하는 것이 중요하다.

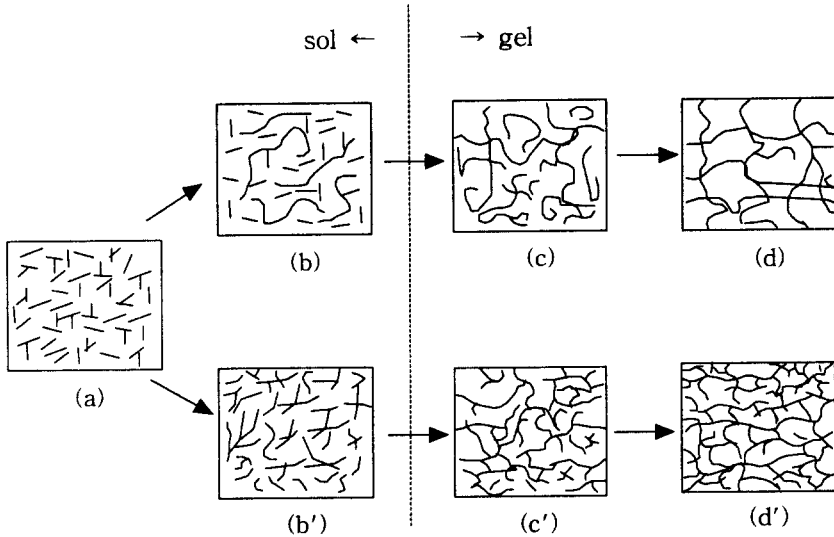


Fig. 1. The process of gel formation.

우리들은 UV경화형 수지에 안료가 첨가된 UV잉크의 경화문제의 해결 및 UV중합 상분리를 이용한 새로운 기능성 재료의 개발을 본 연구의 목적으로 하였다. 따라서 본 논문에서는 먼저 그 기초 연구로서 UV경화성 아크릴레이트(acrylate) 모노머/알키드(alkyd)수지의 혼합계에 대해서 동적 탄성율(dynamic elasticity)의 반응온도 및 UV강도 의존성을 측정하여 경화특성을 검토하였다.

2. 실 험

2.1. 시 료

UV경화형 아크릴레이트 모노머로서는 Kayarad R-551(일본화약), Kayarad T-1420(일본화약)을 사용하였다. 이들 아크릴레이트 모노머의 특성 및 분자 구조식을 논문I7)(UV-curable acrylate/alkyd resin 혼합계의 경화특성I)을 참고바란다.

광중합 개시제는 내부경화성이 우수한 Igacure-907(일본화약)과 표면경화성이 우수한 Igacure-184(일본화약)을 적당한 비율로 혼합하여 사용하였다. 알키드 수지는 분자량이 3000정도인 단유성 변성 알키드수지를 사용하였다. 알키드 수지는 합성수지 도료 재료로써 넓게 이용되고 있는 것을 사용하였다. 광개시제 및 알키드수지의 분자구조는 논문I를 참고하기 바란다.

2.2. 측 정

UV경화성 순수 모노머 및 모노머/알키드 수지 혼합계에 광개시제를 3wt% 첨가하여 UV를 조사

하면서 경화과정에 있어서 동적 점탄성을 측정하였다. 측정 온도는 상온 25°C에서 하였으나 반응속도의 온도 의존성을 측정할 때에는 40°C, 55°C로 변화시켜 측정하였다. 그리고 UV램프와 시료대의 거리는 7cm로 하되, UV강도 의존성에 대해서 측정할 때만 3cm, 5cm로 변화시켜 측정하였다. 모든 측정에 있어서 피막두께는 100 μ m로 하였다. 그리고 모든 시료에 대해서 피막 두께를 일정하게 유지하기 위해서 처음에 1분간은 UV를 조사하지 않고 일정한 응력만 가하여 측정하였다.

동적 점탄성 측정에 사용한 RheoStress RS150(Haak, Germany)은 에어베어링을 사용하여 마찰을 적게 하므로 미소한 토크로 측정 가능하며 안정하고 정확한 응력을 샘플에 가할 수 있고, 고분해능(1,000만/1회전)을 가지고 있는 것이 특징이다. 본 실험에서는 경화과정에 있어서 형성된 내부구조를 파괴시키지 않기 위해서 상당히 작은 토크(1Hz)를 주어서 측정하였다. 동적 점탄성 측정에 사용한 UV조사 장치는 200W 크세논(Xenon) 수은램프(시료대와 램프의 거리 10mm 일 때 UV강도는 2,000mW/cm² at 365nm)을 사용하였다. 동적 점탄성 측정장치는 논문1을 참고받았다.

3. 결과 및 고찰

먼저 모노머(R-551)와 알키드 수지 혼합계에 있어서 UV경화 특성을 검토하기 위해서 UV를 조사하면서 동적 탄성율을 측정하여 얻어진 결과를 Fig. 2에 나타냈다.

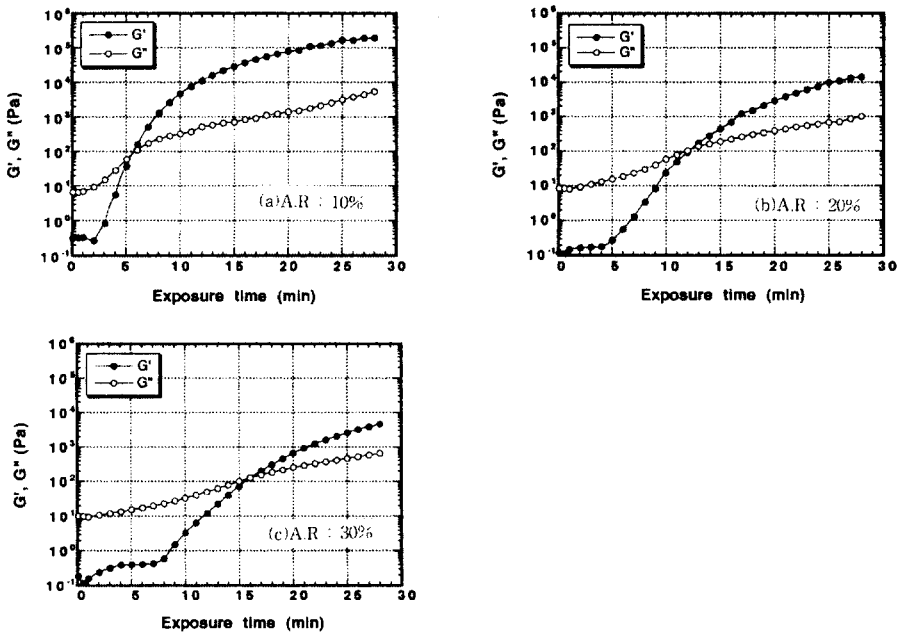


Fig. 2. Behavior of dynamic elasticity for R-551/alkyd resin blends; (a)9/1, (b)8/2 and (c)7/3.

Fig. 2(a)에서 G'은 저장 탄성율(storage modulus)를 나타내고, 탄성(spring)에 기인한 성질이

다. G'' 은 손실 탄성율(loss modulus)를 나타내고, 점성(dashpot)에 기인한 성질이다.

UV중합이 시작되면서 서서히 저장 탄성율과 손실 탄성율이 서서히 증가됨을 알 수 있다. 이것은 중합에 의해서 분자량이 점점 증가되면서 가교구조가 형성된다고 생각할 수 있다. 그리고 중합되기 이전이나 반응초기(5min 이하)에는 저장 탄성율이 손실 탄성율보다 낮게 나타남을 알 수 있다. 즉 $G' < G''$ 이다. 이것은 계가 아직 유동상태에 있다는 것을 의미한다. 이와같은 상태에서 주파수를 일정하게 하고 동적 탄성율을 측정해 보면 각주파수 의존성이 명확하게 나타난다. 즉 저주파수에서도 동적 탄성율의 급격한 감소가 나타난다고 보고되었다.

5분30초에 $G' = G''$ ($G'/G'' = 1$)으로 되어 이 점에서 각주파수 의존성이 나타나지 않는다고하여 이 점을 겔점이라고 한다. 계속해서 UV를 조사하여 중합을 시키면 $G' > G''$ 로 되어 저장 탄성율이 증가되어 3차원 망목구조가 형성되었다는 것을 알 수 있다. Fig. 2(b),(c)에서는 이와같은 겔점이 점점 장시간측으로 이동되고 있다는 것을 알 수 있다. 이것은 알키드수지의 함유량이 증가되면서 초기의 중합속도가 알키드수지에 의해서 장애를 받기 때문에 UV조사 시간과 G' 의 증가량이 선형적으로 증가되는데는 보다 많은 시간이 요구되고 있다.

Fig.2 (a), (b), (c)로부터 겔점에서의 G' 및 G'' 은 약 100Pa정도라는 것을 알 수 있다. 일반적으로 열경화성 수지의 반응에 있어서도 이 값은 거의 유사하다8). 이와같은 겔점을 알키드수지 함유량에 따라서 나타내면 Fig. 3과 같다. Fig. 3으로부터 겔점에 있어서 G' 및 G'' 의 값은 100Pa로 유사하지만, 알키드수지 함유량이 증가되므로서 모노머의 반응속도가 늦어지기 때문에 겔점이 형성되는 UV조사 시간이 장시간측으로 시프트됨을 알 수 있다.

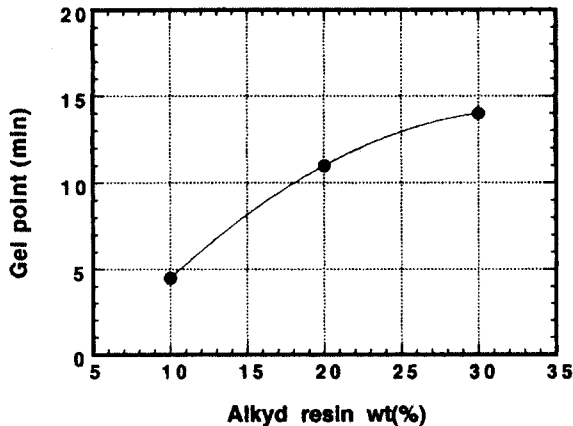


Fig. 3. Gel point for R-551/alkyd resin blends.

UV중합 반응속도에 영향을 미치는 인자로서는 UV강도 및 파장, 착색도, 반응온도 등 여러 가지가 있다. 여기서 우리들은 일반적으로 가장 많이 검토되고 있는 인자로서 UV강도 및 반응온도에 대

해서 측정하였다. 먼저 알키드수지와 모노머(T-1420)의 혼합비를 10:90wt%, 20:80wt%, 30:70wt%로 혼합된 혼합체에 대해서 반응온도를 25, 40, 55°C로 변화시켜서 반응온도의 탄성율의 존성을 측정하여 얻어진 결과중에서 대표적인 것으로서 알키드수지 함유량이 20wt%에 대한 결과만을 Fig. 4에 나타냈다.

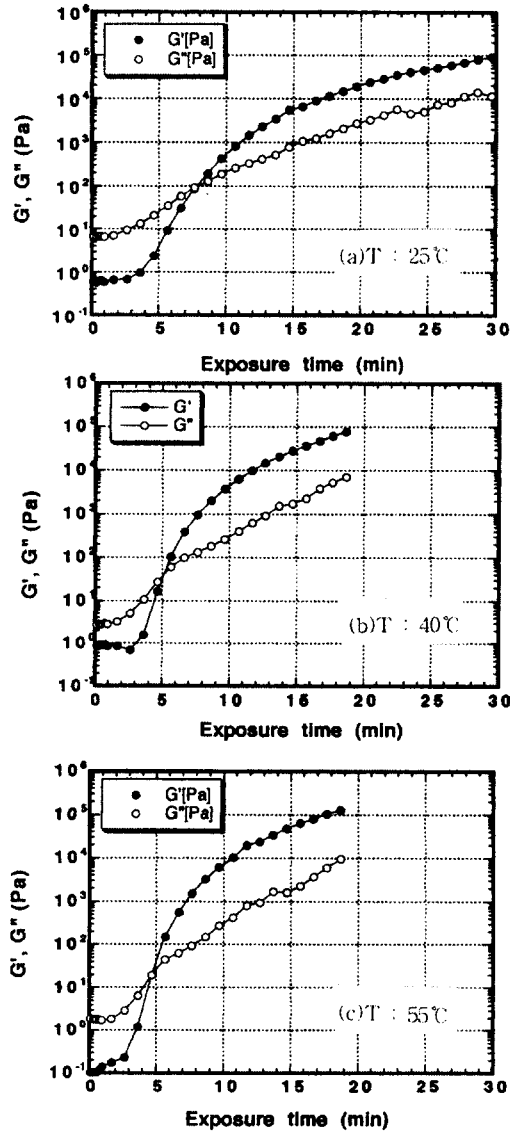


Fig. 4. Behavior of dynamic elasticity for different temperatures at T-1420/alkyd resin(20wt%) blends.

Fig. 4(a)로부터 알 수 있듯이 알키드수지 함유량이 20wt%이고 상온(25°C)에서는 R-551/알키드수지 혼합계와 마찬가지로 UV를 조사한 이후 2분정도 경과되어 반응이 점도를 변화시킬 만큼 분자량이 증대되고, 그 이후에는 조사시간에 따라서 탄성율이 급속하게 증가됨을 알 수 있다. 겔점은 UV가 조사된 이후 약 7분쯤에서 나타났으며 이때 G' 및 G'' 이 약 100Pa정도라는 것을 알 수 있다. 따라서 알키드수지 함유량이 20wt%일 경우에는 UV조사 시간이 7분 이상되면 이 혼합계는 3원 망목구조가 형성되었음을 시사하고 있다.

그러나 Fig. 4(b)에서 겔점은 UV가 조사된 이후 4분 정도에서 나타났으며, 이때 G' 및 G'' 은 약 40Pa정도이다는 것을 알 수 있다. 이것은 온도 상승에 의해서 라디칼의 이동이 활발하게 되어 중합속도가 증가되었기 때문에 모노머가 알키드수지로부터 충분히 분리되지 않은 상태에서 3차원 망목구조가 빠르게 형성되었다는 것을 의미하고 있다. 따라서 모노머에 의한 3차원 망목구조 내부에는 상분리가 되지않은 알키드수지가 많이 남아있기 때문에 G' (저장 탄성율)이 25°C에 비교하면 낮게 나타난 것이다. 그리고 55°C에서는 UV조사후 약 3분 30초에서 겔점이 나타났으며, 이때 G' 및 G'' 은 약 20Pa 정도로 경화속도가 그만큼 빨라졌기 때문에 모노머의 망목구조 내부에 알키드수지가 20wt%보다 더 많이 함유되어 있다는 것을 의미한다. 그리고 알키드수지 함유량이 10wt% 및 30wt%에 대해서도 20wt%와 비슷한 결과가 얻어졌기 때문에 이들에 대한 그래프는 생략하였다.

탄성율의 온도 의존성에 대한 결과로부터 겔점을 구하여 이것을 온도에 대해서 나타내면 Fig. 5와 같다.

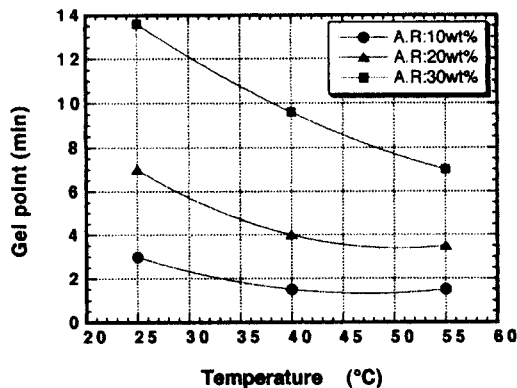


Fig. 5. Dependence of gel point for different temperatures at T-1420/alkyd resin blends.

Fig. 5로부터 알 수 있듯이 알키드수지 함유량이 증가됨에 따라서 겔점의 온도 의존성이 명확하게 나타남을 알 수 있다. 즉 알키드수지 함량이 적은 경우(10 or 20wt%)에는 온도의 상승에 따라서 점도 변화가 그다지 영향을 받지 않는다는 것이다. 그러나 30wt%일 경우에는 온도의 상승에 따라서 거의 직선적으로 겔점이 감소하고 있다는 것을 나타냈다. 이것은 알키드수지 함유량이 증가됨에 따라서 혼합계의 점도가 상승되기 때문에 라디칼의 이동이 그만큼 어렵게 되므로 반응속도가 늦어

하지만, 온도를 상승시키면 점도가 저하되기 때문에 라디칼 이동이 보다 활발하게 이루어지므로 반응속도가 빨라진 것이다. 이와같은 결과는 epoxyacrylate와 HEA 혼합계에 대해서 글래스 전이온도(T_g)를 측정된 결과에서도 같은 특성이 나타난다는 것이 F. R. Wight에 의해서 보고되었다9).

UV에너지를 흡수하여 라디칼 중합을 일으키는 UV경화형 수지의 반응속도는 조사하는 에너지강도에도 크게 의존하는 것이 일반적이다. 따라서 본 연구에서도 모노머(T-1420)/알키드수지 혼합계에 있어서 동적 탄성율의 UV강도 의존성을 검토하여 얻어진 결과를 Fig. 7에 나타냈다.

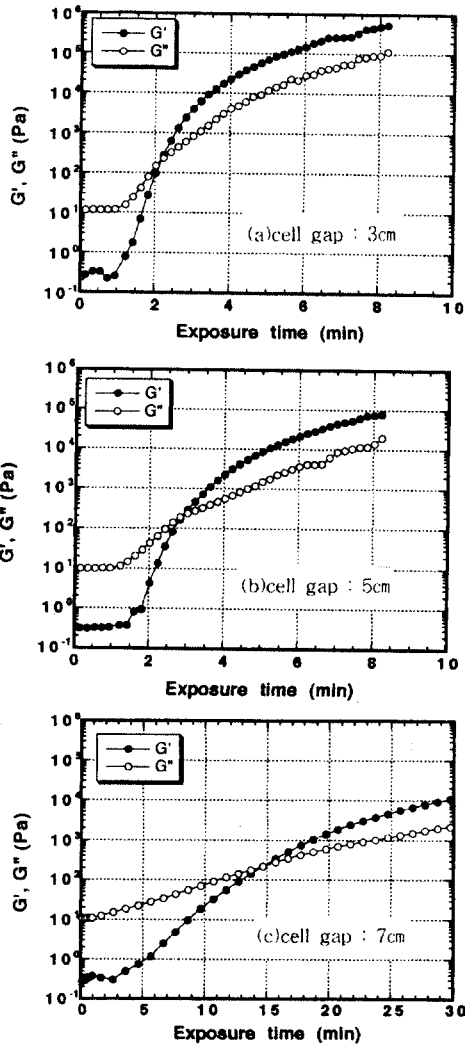


Fig. 6. Behavior of dynamic elasticity for different UV-strengths at T-1420/alkyd resin blends; (a)3cm, (b)5cm and (c)7cm.

Fig. 6으로부터 알 수 있듯이 UV램프와 시료대의 거리가 3cm 및 5cm일 경우에는 7cm에 비교해서 경화속도가 상당히 빠르다는 것을 알 수 있다. 즉 UV램프와 시료대의 거리가 3cm(a)의 경우에는 UV조사 직후에 반응이 시작되어 G' , G'' 은 비선형적으로 증가되어 UV조사후 약 1분 정도에서 겔점이 나타났다. 이때 G' 은 약 100Pa정도였다. 그리고 UV램프와 시료대의 거리가 5cm(b)일 경우에는 UV가 조사되어 약 30초 정도지나서 점도변화로 나타날 만큼 분자량이 증가되어 그 이후에는 3cm에서와 마찬가지로 비선형적으로 증가됨을 알 수 있다. 그리고 겔점은 UV조사후 약 2분 정도에서 나타났으며, 이때 G' , G'' 은 약 200Pa정도 였다.

그러나 7cm(c)일 경우에는 UV에너지 강도가 3cm, 5cm에 비해 약하기 때문에 점도의 증가가 선형적으로 나타남을 알 수 있다. 그리고 겔점은 UV조사후 약 14분 정도에서 나타났다. 이때 G' , G'' 은 약 200Pa정도였다.

UV램프와 시료대의 거리를 3cm, 5cm, 7cm로 변화시켜 얻어진 결과에서는 겔점(Fig. 7참조)이 UV강도에 크게 영향을 미치고 있으나 어느 것이나 G' , G'' 이 약 100~200Pa정도이다는 것이다. 즉 중합속도는 상당히 고속으로 이루어 졌으나 충분한 상분리가 이루어져서 망목구조가 형성되었기 때문에 G' 이 100~200Pa까지 증가되었다는 것을 의미한다. 따라서 탄성율의 온도 의존성에 나타났던 결과와는 다르게 G' 이 일반적인 열경화성 수지에서 나타나는 값과 유사하다는 것이다8). 그래서 모노머/알키드 수지 혼합계에 있어서 반응속도 및 필름 물성을 고려한다면 온도보다는 UV강도를 변화시키는 것이 효과적이다.

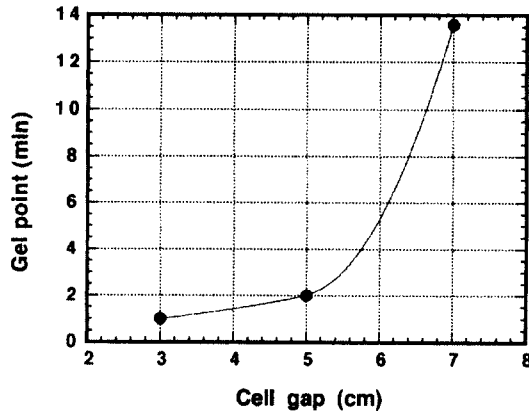


Fig. 7. Gel point for different UV-strengths at T-1420/alkyd resin blends.

4. 결 론

- 1) 모노머/알키드 수지 혼합계에 있어서 얻어진 G'(저장 탄성율)은 일반적인 열경화성 수지에서 얻어진 값과 유사하다는 것을 알 수 있었다.
- 2) 모노머/알키드 수지 혼합계에 있어서 모노머의 함량이 30wt%이상에서는 겔점이 온도에 크게 영향을 받고 있다는 것을 알 수 있었다.
- 3) 모노머/알키드 수지 혼합계에 있어서 겔점은 UV강도에 크게 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

상기와 같은 결론으로부터 모노머/알키드 수지 혼합계에서는 반응속도 및 필름물성을 위해서는 온도를 상승시키는 것보다는 UV강도를 높이는 것이 보다 효과적이다.

참 고 문 헌

- 1). T. Chartier, C. Hinczewski and S. Corbel, J. European Society, 19, 67(1999).
- 2) H. Yamashita, 熱硬化性樹脂, 11, 2, 48(1990).
- 3) H. Yamashita, 日本印刷學會誌, 28, 3, 200(1991).
- 4) 長谷川秀樹, UV/EB表面加工入門講座, 53(1992).
- 5) CMC, Technology & Application of UV/EB Curing, 295(1998).
- 6) 山崎謙, UV/EB表面加工入門講座, 42(1998).
- 7) 南壽龍, 大坪泰文, 韓國印刷學會誌, 17, 1, 37(1999).
- 8) H. H. Winter and F. Chambon, J. Rheology, 30, 367(1986).
- 9) F. R. Wight, J. Radiation Curing, Oct., 24(1981).