

UV硬化性 樹脂-高分子 複合材料의 硬化 特性

鄭元植·南壽龍·大坪泰文*

釜慶大學校 工科大學 印刷情報工學科, *日本千葉大學工學部 都市環境 System學科

Curing Properties of UV-curable Resin-Polymer Composite Materials

Won - Sik Chung · Su-Yong Nam · Yasufumi Otsubo*

Dept., of Graphic Arts Information, Pukyong National University, Pusan 608-739

Dept., of Urban Environment System, Chiba University, 263 Chiba, Japan

1. 序 論

UV(ultra violet)를 조사하여 경화시키는 UV잉크¹⁻⁵⁾는 종래의 유성잉크에 비해서 순간건조, 저온고속 생산성, 에너지 및 스페이서 절약, 무용제, 무공해⁶⁾, 저악취성 등의 UV시스템이점이 높이 평가되어 도료, 인쇄잉크, 접착제 등에 널리 사용되고 있다⁷⁾. 그러나 안료가 분산된 잉크의 경우, 양호한 광개시제와 증감제를 사용해도 경화가 가능한 잉크피막 두께는 약 10 μ m가 한계이다. 이것은 잉크에 분산된 안료가 UV를 통과시키지 않기 때문이다. 따라서 잉크피막 두께가 4 μ m정도인 오프셋인쇄 등에서는 UV잉크가 많이 보급되어있지만, 피막이 수10 μ m인 오목판인쇄 및 후막 스크린인쇄에서는 고속건조 시스템이 보급되지 않고 있다. 한편 자외선보다 투과성이 크고 강한 에너지를 가지고 있는 전자선 경화시스템이 검토되고있으나 조사장치가 UV장치보다 상당히 고가이며 높은 에너지로 인하여 피인쇄소재의 물성 변화도 문제이다⁸⁾.

따라서 본 연구에서는 오목판 및 후막 스크린인쇄 잉크로서 사용가능한 UV잉크의 개발을 목적으로 하였다. 즉 고속건조방식인 UV경화형 시스템과 후막건조가 가능한 산화중합 건조형식을 동시에 채택하였다. 후막잉크층의 표면에 UV를 조사하여 고속으로 건조시켜 뒷문음이나 블로킹을 방지하고 인쇄물을 보관중에 잉크피막내부에서 산화중합에 의해서 경화시키는 형식이다. 상기와 같은 혼합건조방식을 도입함으로써 유연성과 강도를 가진 잉크피막이 얻어질 것을 기대할 수 있으므로, UV경화시스템의 큰 단점중에 하나로써 경화과정에서 발생하는 피막수축에 의한 접착성 불량문제도 상당히 개량될 것으로 기대된다.

상기와 같은 목적으로 우리들은 먼저 UV경화성 수지와 산화중합 건조형식에 사용되는 알키드수지와의 상용성, 혼합계의 UV경화거동, 복합 경화필름의 역학특성에 대해서 검토하였다.

2. 實 驗

2-1 시료

UV중합성 아크릴계 모노머로서는 R-551(2관능기, 日本化藥), TMPTA(3관능기, 선경ucb), T-1420(4관능기, 日本化藥)를 사용하였으며, 알키드수지는 평균분자량이 3,000정도인 지방산 변성알키드수지를 사용하였다. 광경화개시제로서는 내부경화성이 우수한 IRGACURE-907를 사용하였다.

2-2 측정

2-2-1 혼합계의 상분리 측정

혼합계의 상용성(miscibility)을 검토하기위하여 UV를 조사하지않은 상태에서 모노머와 알키드수지의 혼합액을 heat-stage가 부착된 편광현미경으로 온도를 제어하면서 상분리거동을 측정하였다.

2-2-2 동적 점탄성 측정

순수모노머 및 알키드수지 혼합액의 경화 과정에 있어서 동적 점탄성의 변화는 RheoStress RS150(HAAKE, Germany)를 사용하여 측정하였다. 이 장치는 온도제어가 가능한 시료대와 석영진동판과의 사이에 100 μ m의 두께로 시료를 채워 넣고, 진동 변위의 진폭 및 진동력과의 위상차로부터 동적점탄성을 측정하였다. 측정 주파수는 일정주파수 1Hz에 있어서 온도는 25 $^{\circ}$ C에서 정현 진동시키면서 측정하였으며 측정장치의 개략도를 Fig.1에 나타냈다.

2-2-3 겔분율 측정

일정한 시간 UV경화시킨 경화피막을 피막을 MEK에 24시간 침적하여 미경화 반응물(sol)을 추출한 다음 24시간 감압건조하여 경화피막의 겔분율을 측정하였다.

2-2-4 인장강도 실험

경화피막의 역학적 특성을 검토하기위하여 경화필름의 인장강도를 측정하였다. 필름제작은 겔프렉션 결과로부터 UV조사시간을 10분으로 하여 필름을 제작하였다. 필름의 인장강도 측정은 Autograph(AGS-500D, Shimadzu Japan)를 사용하여 테스트 속도와 차트속도를 0.5/min, 측정온도는 30 $^{\circ}$ C로 하였다. 시료폭은 0.4 \times 2cm, 필름두께는 약100 μ m로 하여 인장강도를 측정하였다.

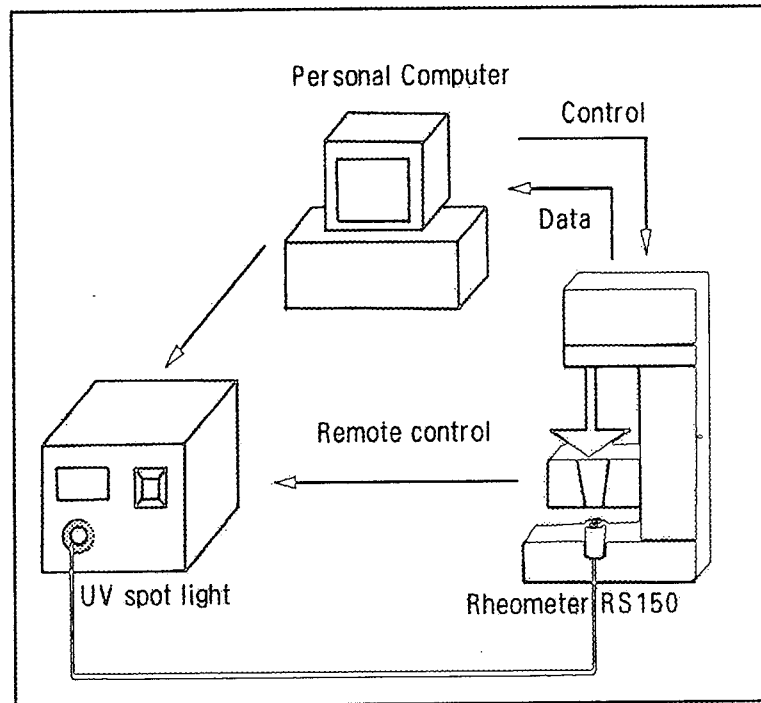


Fig.1. Schematic diagram of apparatus for measurements of viscoelasticity.

3. 結果 및 考察

3-1 상분리온도 측정

먼저 UV 중합이전에 아크릴계모노머와 알키드수지 혼합계의 상용성을 검토하기위하여 상분리 거동을 조사하였다. 모노머에 대한 알키드수지의 함량을 10%, 20%, 30%, 40%, 50%로 혼합하여 상분리 온도를 관찰하여 그 결과를 Fig.2에 나타냈다.

상분리 라인의 저온측에서는 상분리를 일으키고 있지만, 상분리 곡선보다 고온에서는 상용하고 있다는 것을 나타내고 있다. 상분리 라인의 피크는 4관능기의 경우 알키드수지 함유율이 20%에서 온도는 43℃이고, 3관능기의 경우는 18%에서 38℃, 2관능기의 경우는 20%에서 33℃였다. 이와같이 관능기수가 많은 모노머일수록 알키드수지와 브렌드에서는 상분리 라인이 고온측에서 나타나는 것이 관찰되었다. 따라서 이 브랜드에 광중합개시제를 첨가해 UV를 조사하여 모노머를 중합시켜서 분자량이 증대되는 것에 의해 이 브랜드계의 상분리 라인을 상승시킬 수 있다. 상기와 같은 상분리 거동으로부터 알키드수지 함량은 15~20%정도가 가장 안전한 혼합계를 취한다는 것을 알 수 있다.

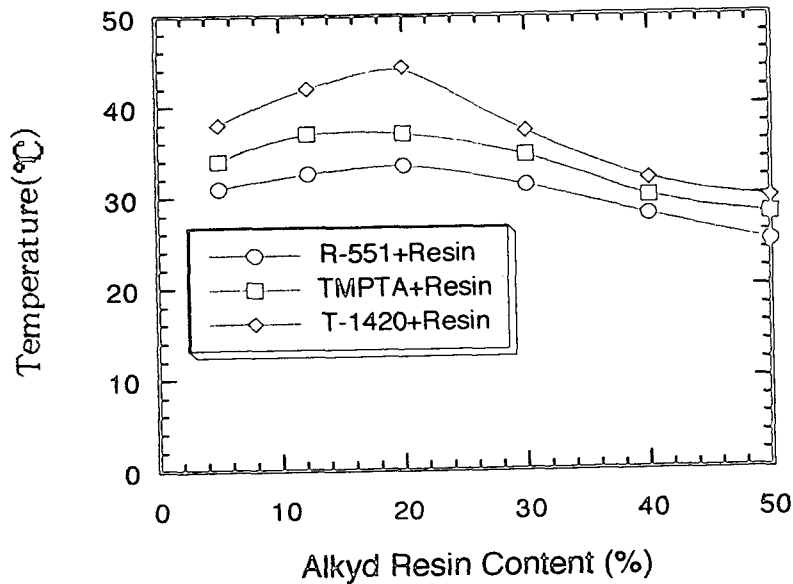


Fig.2. Phase separation line of monomer with alkyd resin contents.

3-2 광중합개시제 농도에 따른 중합속도 의존성

순수한 아크릴계모노머의 반응속도 의존성을 검토하기 위해서 광중합개시제 농도를 1%, 2%, 3%로 해서 시료를 제작한 후, 온도 25°C, UV램프와 시료대의 거리(cell gap)를 7cm, 막두께 100 μ m으로 UV를 조사하면서 경화과정에 있어서 점탄성 측정을 하여 그 결과를 Fig.3에 나타냈다.

처음에 1분간은 UV를 조사하지않고 정현진동만 부여했을 경우에는 점도변화가 거의 없으나 UV조사후 30초가 경과되면서 점도상승은 급격하게 증가하고 있음을 알 수 있다. 광개시제의 농도가 1%에 비해 2, 3%의 경우가 급격한 점도상승을 나타내며 안료를 첨가하면 더욱 명확한 차이를 나타내게 된다. 이와 같은 결과로서 광개시제의 농도는 약 3%정도가 적절하다는 것을 알 수 있다. 그러나 안료가 첨가되면 최대 10%까지도 첨가해야할 경우도 있으며 생산성을 고려하여 표면경화, 내부경화를 적절하게 해야하므로 혼합광개시제가 필요하게 된다.

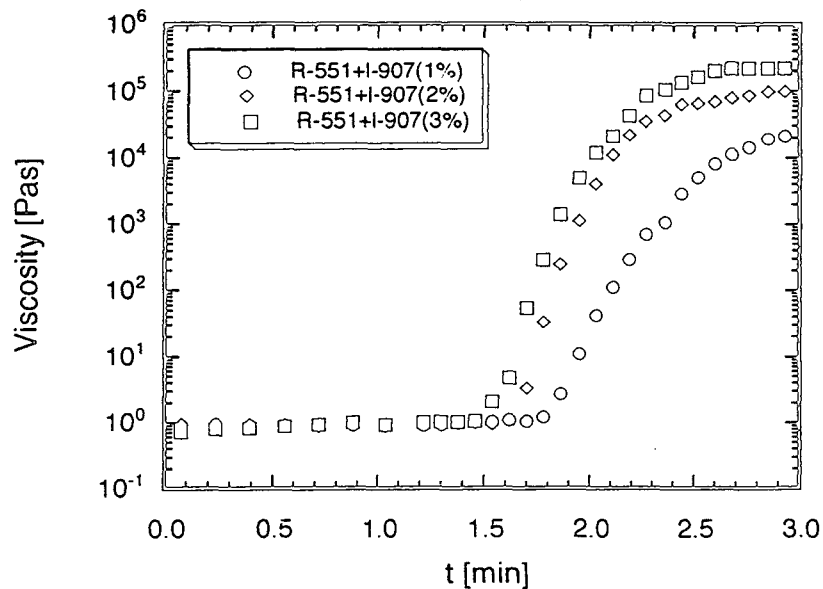


Fig.3. Dependence of curing rate on time for R-551 with various photoinitiators.

3-3 필름의 인장강도 특성

UV조사 시간을 10분으로 해서 각 모노머와 알키드수지 혼합액으로 경화피막의 인장강도를 측정하여 그 결과를 Fig.4에 나타냈다. 파단점에서의 stress값은 알키드수지가 10%인 피막은 16MPa, 20%는 12MPa, 30%는 8MPa이다. 직선의 기울기를 비교하기 위해서 strain이 0.7%일 때의 Stress값을 비교해 보면, 알키드수지가 10%가 포함되어있는 피막은 16, 20%는 8, 3%인 피막은 6정도였다. 이것은 알키드수지를 첨가함으로써 피막의 유연성이 상당히 증가된다는 것을 알 수 있다.

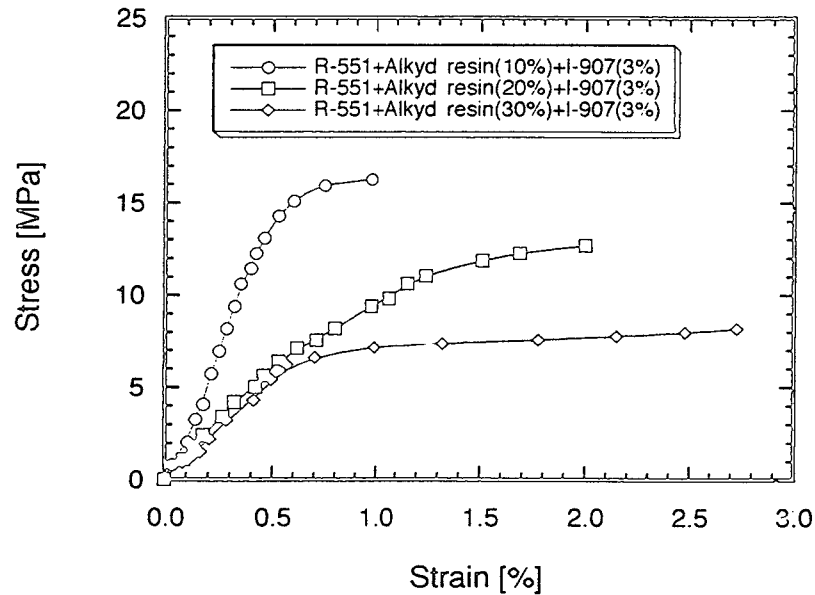


Fig.4. Stress-strain curves of R-551 film at various alkyd resin contents.

4. 結 論

UV경화형수지와 산화중합형수지의 복합재료에 대한 상용성, UV경화거동, 복합경화필름의 인장강도에 대해서 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 아크릴계모노머와 알키드수지의 혼합계 상분리 온도 및 광개시제 농도에 따른 중합속도 의존성의 결과, 상분리 온도 측정에 의해 저온에서는 상분리를 일으키고 있지만, 고온에서는 서로 상용하는 계를 취하는 것을 알 수 있었다. 또한 광중합개시제의 농도는 3%가 적절하다는 것을 알 수 있었다.
- 2) 아크릴계모노머와 알키드수지의 복합필름의 인장강도 측정결과로부터 알키드수지의 첨가량이 증가함에 따라서 유연성이 증가한다는 것을 알 수 있었다.

<금후연구>

알키드수지와 물성이 다른 여러 가지 UV경화형 수지를 이용하여 경화과정에 있어서 동적접탄성(η :동적접성율, G' :저장탄성율, G'' :손실탄성율) 및 안료가 첨가된 계를 이용하여 강도와 유연성을 가진 UV잉크로 접착성 개량 및 후막입체인쇄 등을 통하여 응용범위를 확대할 수 있도록 하겠다.

參考文獻

- 1) A. van Neebys, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 61, 241(1978).
- 2) J. E. Moore, *Organic Coating and Plastic Preprints*, 36, 2, 747(1976).
- 3) J. R. Younger, *J. Oil Col. Chem. Assoc.*, 52, 197(1976).
- 4) Y. Otsubo, T. Amari and K. Watanabe, *J. of Rheology, Japan*, 12, 3, 131(1984).
- 5) Y. Otsubo, T. Amari and K. Watanabe, *J. of Rheology*, 31, 3, 251(1987).
- 6) K. Tai, *B. of the Japanese Society of Printing and Technology*, 31, 2, 111(1994).
- 7) H. Yamashita, *B. of the Japanese Society of Printing and Technology*, 28, 3, 200(1991).
- 8) R. Kusaki and T. Yamaoka, *B. of the Japanese Society of Printing and Technology*, 23, 4, 219(1986).