

UV경화 film의 역학적 거동

노재호 · 김성빈 · 손세모

부산공업대학교 인쇄공학과

Dynamic Behavior on the UV Curing Film

Jae-Ho Noh · Sung-Bin Kim · Se-Mo Son

Dept. of Graphic Arts Engineering, Pusan National
University of Technology

Abstract

For the vehicle of UV ink formulated with prepolymer, reactive diluent and photoinitiator, we measured viscoelasticity of films cured by UV irradiation, investigated dynamic characteristics and structural changes. As a results, it was found that equilibrium modulus and glass transition temperature are ascended, and relaxation modulus master curves are shifted toward the long time region on the curves by increasingly exposure time. And then, it was found that flexibility tends to superiority but resistance solvent tends to inferiority by an increasing concentration of prepolymer in the vehicle.

1. 서 론

최근, 자외선을 이용하여 광을 조사함으로써, 순간적으로 경화건조하여 피막을 형성하는 자외선 경화형 잉크(UV잉크)가 금속판 인쇄, 스크린 인쇄, 평판 인쇄등에 많이 사용되고 있다. UV잉크는 근자에 들어 보편화된 UV 경화접착제, UV경화형 피복재료 등과 같이 광화학 반응을 이용한 것으로써, 광화학적인 측면에서의 연구는 많다.¹⁾⁻⁷⁾ 그러나, 광경화 현상은 수지의 역학적 성질의 변화를 수반하고 있으며, 그 수지의 역학적 성질을 고찰하는 것은 UV잉크의 경화 과정을 이해하는 데 있어서 매우 중요하다.

본 연구에서는, UV ink의 안료 분산매인 vehicle에 대해서 경화건조후의 여러가지

성질을 조사하기로 하고, UV잉크의 피막 형성물질로써 사용되는 광중합 반응성 수지인 prepolymer와 reactive diluent의 배합비를 달리한 3종류의 혼합물에 일정량의 광중합 개시제를 첨가하여서, UV광조사에 의해 형성된 고체 잉크 피막의 점탄성을 측정하고, UV광조사의 변화에 따른 경화피막의 역학적 성질의 변화 및 구조변화를 비교 검토하였다.

2. 관계이론

환산변수법(reduced variable method)⁸⁾⁻¹⁵⁾

Leaderman은 여러온도에서 측정한 acetatic rayon에 대한 creep curve를 시간축에 따라 수평이동을 하면 각 온도별 곡선이 중첩되고 있음을 알았다. 그 후 Tobolsky는 각종 무정형 고분자의 응력완화 data를 같은 방법으로 적용시켰다. 즉, 서로 다른 온도에서 측정한 점탄성 함수를 시간에 대한 곡선으로 수평이동시키면 하나의 master curve에 중첩되고 있음을 알았으며, 이것을 시간-온도의 중첩원리(time-temperature superposition principle)라고 설명하였다.

또한, Ferry도 임의의 온도에서 측정한 점탄성 함수에 온도와 밀도의 보정값을 구하여 환산시간(reduced time) 또는 환산주파수(reduced frequency)에 대하여 plot하면 여러가지 온도에서의 모든 data가 하나의 합성곡선으로 나타나고 있음을 밝혔는데 이 방법을 환산변수법이라 한다.

무정형 고분자에서 완화기구에 대한 완화시간이 모두 같은 온도 의존성을 가지며 온도가 어떤 기준온도(reference temperature: T_r) T_r 에서 임의온도 T 로 변하면 모든 완화시간이 T_r 에 대한 값 a_T 시간계수(time factor)또는 이동계수(shift factor)배가 된다고 가정할 수 있으며, 환산완화탄성을 $E_r(t)$ 와 이동계수 a_T 를 각각 (1)과 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$E_r(t) = \frac{T_r \rho_r}{T \rho} \times E(t) \text{ ----- (1)}$$

$$\log a_T = \log \frac{\eta_0(T_r, \rho_r)}{\eta_{0r}(T, \rho)} = - \frac{C_1(T - T_r)}{C_2 + T - T_r} \text{ ----- (2)}$$

C_1 : 상수

C_2 : 상수

η_{0r} : T_r 에서의 전단 점도

η_0 : T 에서의 전단 점도

ρ_r : T_r 에서의 밀도

ρ : T 에서의 밀도

(단, 모든 탄성기구의 강도는 절대온도 T 와 밀도 ρ 에 비례한다고 가정)

식 (1)을 환산시간에 대하여 대수 plot하고 환산곡선을 시간축에 따라 이동하여 합

성곡선을 얻을 수 있으며, 식(2)에 대하여서는 Williams, Landel, Ferry는 많은 고분자에 있어서 불변적이라 하였다.¹²⁾⁻¹³⁾

한편, 고농도의 고분자 용액 및 용융물의 점도의 온도 의존성에 대한 것은 Andrade의 점도식 (식 (3))이 사용된다.

$$\ln \eta = \ln A + \frac{\Delta H}{R T} \text{ ----- (3)}$$

A : 절대온도 T=∞ 에 대한 점도에 상당하는 정수
 ΔH : 유동활성화 energy
 R : 기체상수

식 (3)에서의 점도가 전단점도 η₀ 이면 임의온도 T에 대한 η₀와 기준온도 T_r에 대한 η_{0r} 와 비에 대한 상용대수는 다음과 같다. 식 (4)

$$\ln \frac{\eta_0}{\eta_{0r}} = \frac{\Delta H}{2.303R} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \text{ ----- (4)}$$

식 (4)의 좌변은 식 (2)에서 T_rρ_r/Tρ=1로 하면 식 (2)의 좌변과 같아진다.
 식 (5), (6)

$$\log a_T = \log \frac{\eta_0}{\eta_{0r}} = - \frac{C_1(T-T_r)}{C_2+T-T_r} = \frac{\Delta H}{2.303R} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \text{ --- (5)}$$

$$\Delta H = 2.303R \log a_T = 2.303R \frac{C_1(T-T_r)}{C_2+T-T_r} \text{ ----- (6)}$$

또한, 활성화 energy ΔH는 log a_T=log η₀/η_{0r} 와 1/T 사이에서 직선적 관계가 있다고 가정할 때, 식 (6)은 다음과 같이 된다. 식(7)

$$\Delta H_a = d\Delta H / d(1/T) = 2.303R \frac{d \log a_T}{d(1/T)} = 2.303R \frac{C_1 C_2 T^2}{(C_2+T-T_r)^2} \text{ (7)}$$

여기서 ΔH_a는 겉보기 활성화 energy(apparent activation energy)라 하며 점도의 온도 의존성을 나타내는 척도가 되며, 활성화 energy가 클 수록 점도의 온도에 의한 변화는 크며, log a_T와 1/T가 실제 직선관계에 있을 때 겉보기 활성화 energy를 구할 수가 있다.¹⁶⁾

3. 실험

3.1. 시료

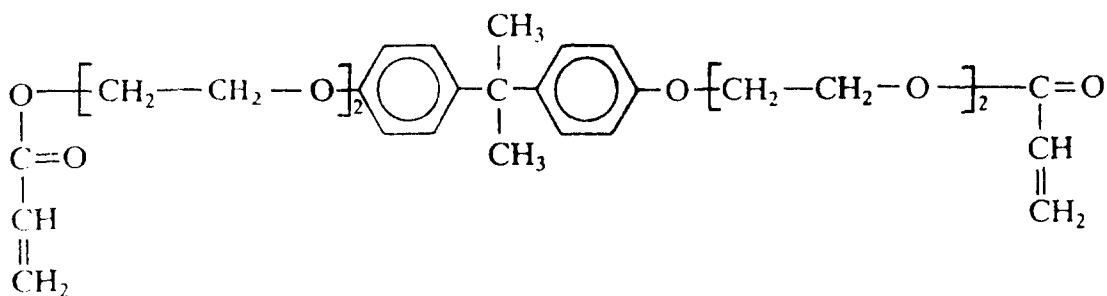
UV잉크의 vehicle을 제작하기 위해서 다음과 같은 시료를 사용하였으며, 본실험을 위한 시료제작은 표.1과 같다.

Oligomer

Bisphenol A diacrylate, modified BO

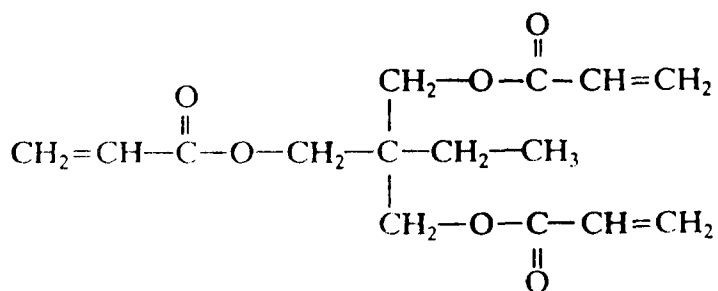
(상품명:EB-600, 선경 UCB사)

Mw:525 viscosity:3,600 cp at 60°C

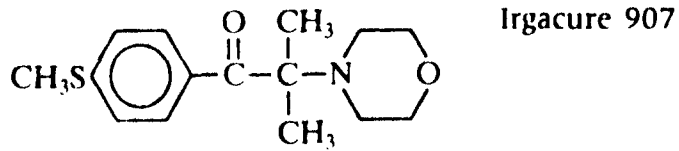


Reactive diluent

Tri-methylol-propane-tri-acrylate (TMPTA)



methylthio)phenyl)-2-morpholino-1-propane (MMTPMP)



MW : 279

그림있음

table.1 Sample Formulation

Sample name	Prepolymer(g)	Monomer(g)	Photoinitiator(%)
L - 55	50	50	3
M - 64	60	40	3
H - 73	70	30	3

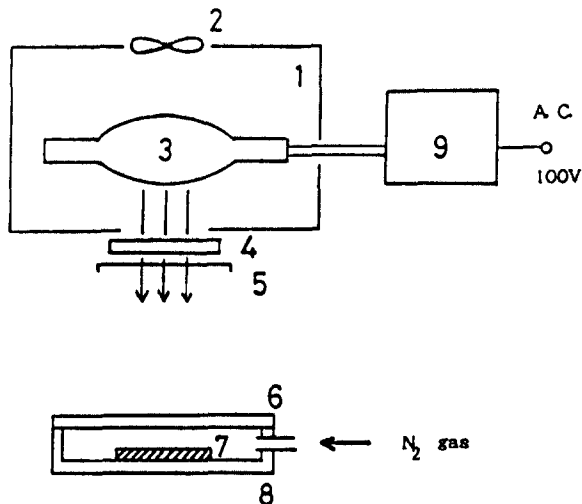


그림 있음

- 1 Light source chamber 2 Blower 3 Mercury lamp
 4. Light filter 5 Shutter 6 Pyrex glass
 7. Sample 8 Sample chamber 9 Power source

Fig.1 UV irradiation apparatus

3.2. 시료제작 및 UV광조사

prepolymer와 monomer를 표.1과 같은 중량비로써 homogenizer를 이용하여 60℃를 유지하면서 30분간 혼합후, 광개시제를 첨가하여 1시간 교반하였다. 교반후 1시간 동안 60℃에서 정치한 다음 시료vehicle을 glass판 위에 놓고, spacer를 이용하여 약 10mil(254μm)피막두께로 도포하고 UV광을 조사하였다. UV건조기는 80W의 초고압 수은등을 사용하였으며, 조사거리는 15cm로 하였다.

특히 공기중의 산소에 의해, 도포한 시료 피막의 표면에서의 radical중합이 저해되지 않도록 sample chamber의 내부에 질소 gas를 충전시켰다.(Fig.1) 시료에는 광중합 개시제의 UV광 흡수대 (300nm)를 이용하기 위해 filter를 통하여 UV광을 조사하였다. 또한, 노광시간을 변화시켜 조사 energy를 변화시켰다.

잔막중량 측정 및 역학물성의 측정은 시료에 대하여 UV광을 조사하고, 24시간 10℃의 냉암소에 방치 후 측정하였다.

3.3. 잔막중량분율측정

조사시간의 변화에 따라 gel화분율을 확인하기 위하여 잔막중량분율을 측정하였다. 노광조건은 3.2항과 같이하고 조사시간은 30초 이내로 하여 step노광을 하였다. 시료를 methyl-ethyl-ketone(MEK)용매속에 48시간 침적시켜서 sol분을 추출하고 감압 건조로 용매를 제거한 다음 24시간 냉암소에 방치후 막중량을 측정하였다. 추출전후의 막중량비로 잔막중량분율을 결정하였다.

3.4. 인장강도 측정

3.2항에서 제작한 시료에 대하여 3.3항과 같은 노광조건으로 조사한 후 TENSILON 만능형인장시험기(MODEL:UTM-4 SS-105D:동양측기)를 이용하여 정속신장속도 5mm/min, 측정온도 30℃로 하여 인장강도 측정시험을 하였다. 시료를 폭 1cm, 길이 5cm로 절편하여 측정하였다.

3.5. 완화탄성을 측정

3.2항 및 3.4항과 같이 조정한 시료에 대하여 TENSILON 만능형인장시험기를 이용하여 응력완화를 측정하였다. 측정온도 범위는 25℃~50℃로 하였다. 시료에 가한 변형은 약 0.5% 미세변형하고 일정변형이 일어날 때까지 신장속도를 5mm/min로 하였다.(Fig.2)

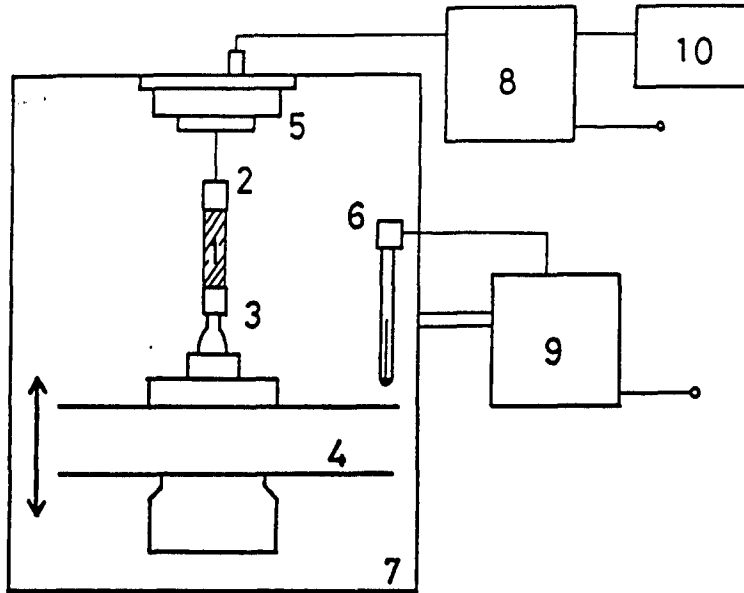


그림 있음

- | | | | |
|-------------|----------------------|-------------------|-------------|
| 1 Specimen | 2 Clamp | 3 Jaw | 4 Crosshead |
| 5 Load cell | 6 Thermometer | 7 Heating chamber | |
| 8 Amplifier | 9 Temp. control unit | 10 Recorder | |

Fig.2 Diagram for stress relaxation and tensile measurement.

4. 결과 및 고찰

Fig.3에 L-55, M-64, H-73의 경화피막에 대한 각각의 잔막중량분율을 나타내었다. 모든시료에서 UV광조사량의 증가에 따라 수지내의 경화반응이 진행하여 gel화분율이 증가하고 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 광조사량의 증가에 따라 수지내에서 광개시제의 작용에 의해 연쇄 중합 반응이 진행하게 되고, 가교구조를 가진 gel을 형성하는 것으로 생각된다. 조사시간 2초에서도 이미 80%이상의 gel화를 나타내고있어 경화반응이 급격하게 진행되고 있음을 알 수 있다. 7초이상의 광조사에서는, gel분율이 완만하게 증가하고 있으며 90%이상의 포화상태에 이르고 있는 데, 포화정도의 차이는 있지만 전체적으로 거의 유사한 모양의 gel분율곡선을 나타내고 있다. 특히 L-55에서는 조사시간 5초이상에서 95%이상의 고gel화를 보이고 있으며, M-64와 H-73에서는 그보다 조금씩 낮게 나타나고 있다. Gel분율이 조사시간의 증가에 따라 포화하는 것은 가교반응이 진행됨에 따라 수지내 분자쇄 관능기의 이동도의 저하, 자유체적의 감소로

인하여 그 이상의 gel생성이 어렵게 되는 것으로 생각된다.

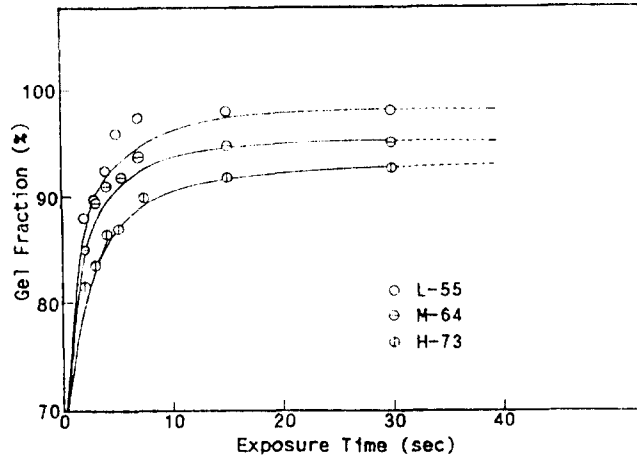


Fig. 3 Exposure time dependence of gel fraction

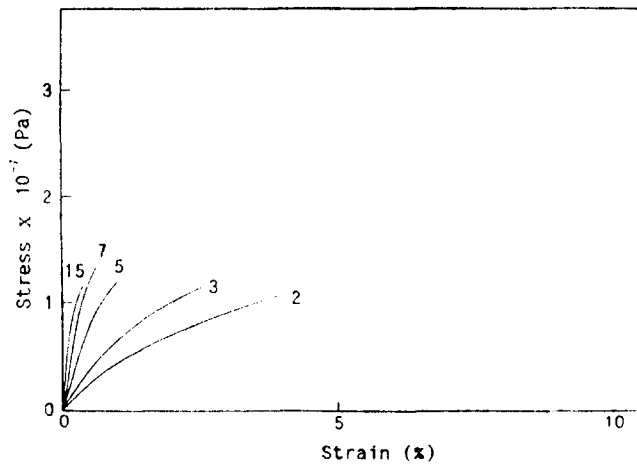


Fig. 4 Stress - Strain curves of L-55 films at various exposure time. Numbers on the curves refer to the exposure time in second.

Fig.4에 L-55의 광조사 시간 2초~15초의 경화피막의 응력과 변형 곡선을 나타내었다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이, 조사시간의 증가에 따라 곡선의 초기직선부의 기울기인 Young's율이 증가하고, 파단점에서의 응력에 대응하는 인장강도는 아주 완만하게 증가하고 있지만, 인장신율은 급격하게 감소하고 있는것을 볼 수 있다.

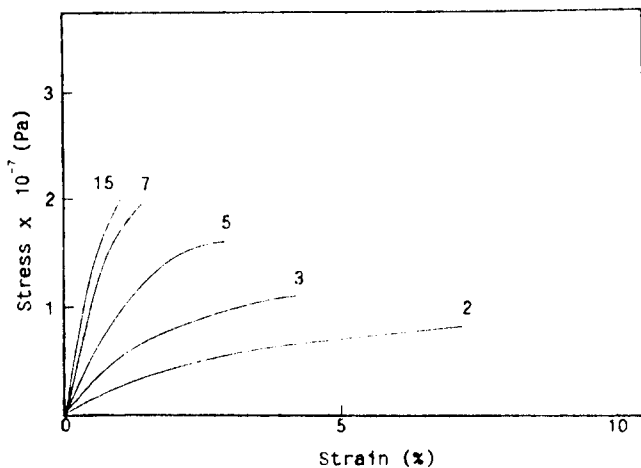


Fig.5 Stress - Strain curves of M-64 films at various exposure time.

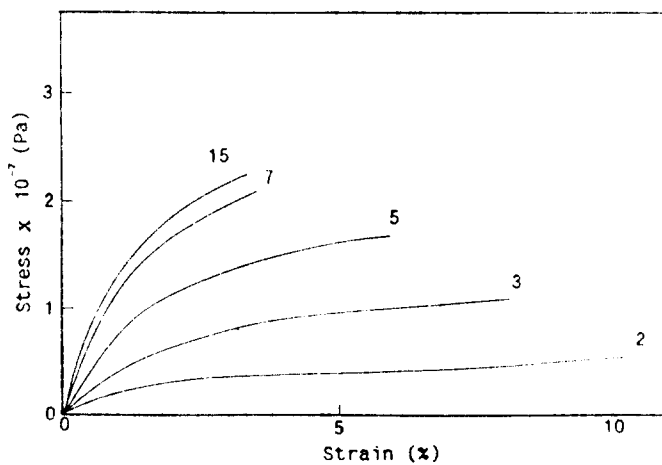


Fig.6 Stress - Strain curves of H-73 films at various exposure time.

Fig.5, Fig.6에 나타난 M-64와 H-73의 응력과 변형곡선도 L-55와 마찬가지로, Young's율과 인장강도가 증가하고 신율은 감소하고 있다. 응력과 변형 곡선에서 명확

하지는 않지만, M-64와 L-55의 조사시간 7초 이상에서는 피막이 거의 glass 상을 나타내고 있는 것을 볼 수 있으며, 인장강도와 신율에서 다른 광조사 시간들에서의 차이보다 그렇게 크게 변하지 않고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 gel분율의 증가와 잘 대응하고 있음을 보여준다.

다음에, 측정온도를 25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C, 50°C로 변화시켜서 실험한 응력완화시험의 결과를 Fig.7-a에 나타내었다. M-64의 조사시간 5초에서의 측정치이다.

각각의 온도에서의 완화곡선에 시간-온도 환산변수법을 적용하여 완화탄성을 합성곡선을 얻었다. (Fig.7-b)

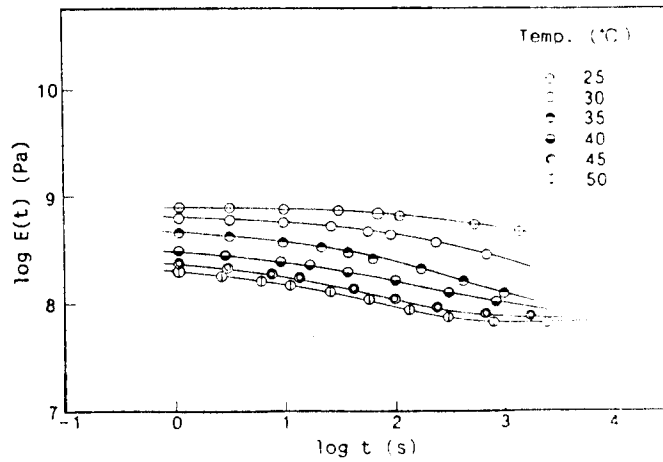


Fig.7-a Relaxation modulus of M-64 (5sec) at various temperature.

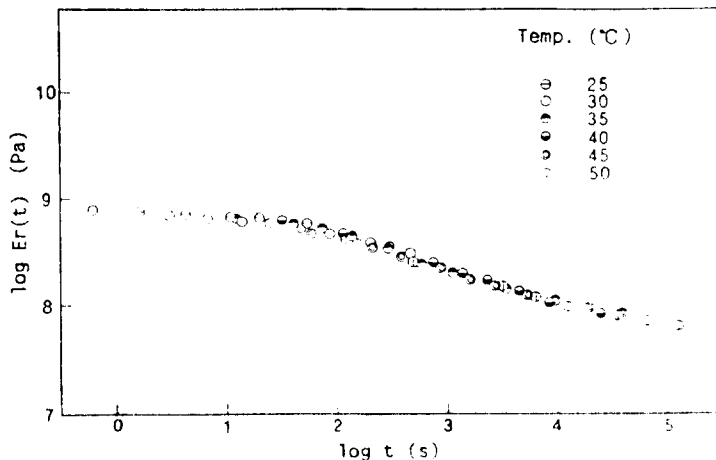


Fig.7-b Master curve of M-64 (5sec) films.

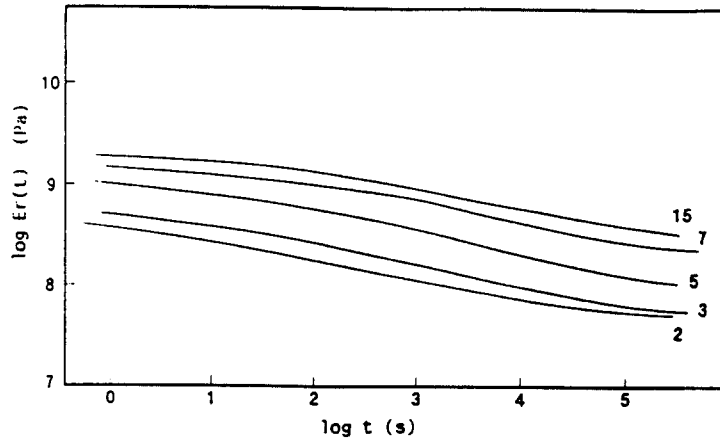


Fig.8 Master curves of M-64 films at various exposure time.

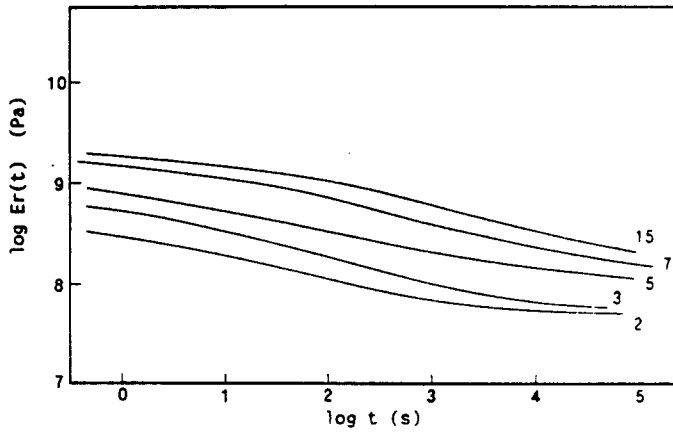


Fig.9 Master curves of H-73 films.

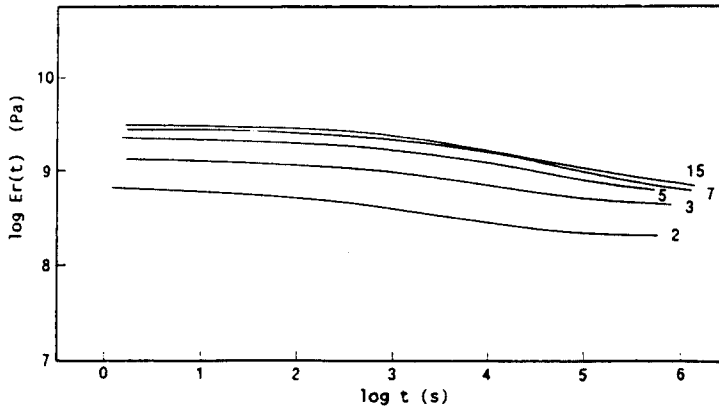


Fig.10 Master curves of L-55 films.

Fig.8, Fig.9, Fig.10에, 같은 방법으로 해서 얻은 각각의 피막 시료들의 완화탄성을 합성곡선을 나타내었다. 전체적으로 모든 피막에 대해서 보면, 응력은 완만하게 감소하고 측정시간 장시간측에서 평형상태에 이르고 있다. 측정시간 단시간측에서는 각각 피막의 경화 정도에 따라 완화탄성은 $10^{8.5} \sim 10^{9.5}$ Pa 정도의 높은 값을 나타내고 있으며, 조사시간의 증가에 따라 평형탄성율이 상승하고, 전이영역이 장시간측으로 이동하고 있는 것을 볼수 있다. 전이영역의 장시간측으로의 이동은, 가교밀도의 증가에 따라 분자쇄 관능기의 이동도 저하와 자유체적의 감소에 의한 것으로 생각된다. 또한, 본 실험에서 행한 조사시간의 범위내에서는 완화탄성을 합성곡선에서 중단 유동영역에 상당하는 장시간측에서의 완화는 확인이 되지 않는다. 그것은, 어떤 시료에 대해서도 최저조사량으로 이미 3차원적인 가교 구조가 형성되었기 때문인 것으로 판단된다. Fig.10의 L-55의 완화탄성을 합성곡선을 보면, 측정시간 단시간측에서 장시간측으로의 응력완화가 아주 완만하게 감소하여 탄성율의 변화가 그다지 크지 않아 평단부에서도 다른 시료들의 탄성율보다 꽤 높은 값을 가지고 있는 것을 볼수있다. 이것을 보다 용이하게 비교해 보기 위해 각 시료들의 광조사 시간에 대해서 평형 탄성율 값을 그림으로 나타내어보면, (Fig.11) 조사시간의 증가에 따라 평형 탄성율이 상승하고 있다. 특히 L-55의 평형탄성율의 상승은 급격한데 반해 H-73의 변화는 그렇게 크지 않다. 이것은, 가교구조 형성 과정의 차이에 의한 것으로 설명 할 수 있는데 L-55에 있어서는 비교적 단시간에 가교밀도의 급격한 증가가 있었지만, H-73에 있어서는 광조사 시간의 증가에 따라 분자쇄의 성장은 있었지만, 가교밀도는 그다지 증가하지 않은 것으로 생각되어 진다.

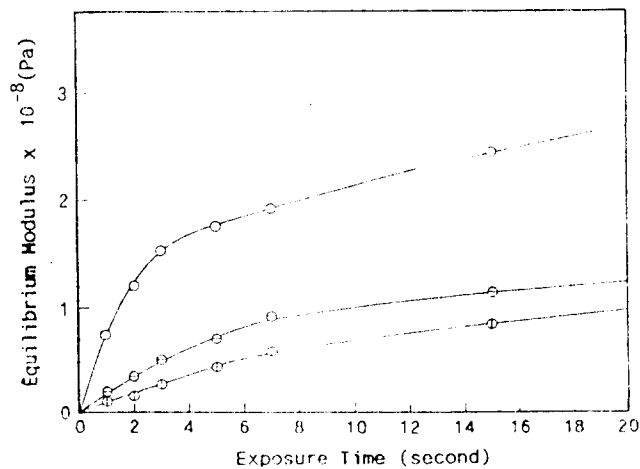


Fig.11 Exposure time dependence of equilibrium modulus.

5. 결 론

UV광조사에 의해 생성된 경화피막의 역학적 성질과 구조변화를 비교 검토한 결과,
 (1)조사시간의 증가에 따라 피막의 Young's율과 인장강도는 증가하지만, 인장신율은 감소한다. 또한, 완화탄성을 합성곡선의 장시간측으로의 이동, 평형탄성율과 glass 전이온도 Tg의 상승이 밝혀졌다.

(2)prepolymer와 monomer와의 배합비의 차이에 있어서는, 다관능기monomer의 함량비가 많을 수록 피막중에 형성된 3차원 망목구조상에서 가교밀도의 급격한 증가로 나타나게 되어서, 경화피막의 경도와 내용제성에서는 양호한 반면, 유연성에 있어서는 좋지 않게 나타난다. 특히 보다 급속한 경화속도에서의 고밀도로 가교한 UV경화수지에서의 잔여응력으로 인한 열화가 예상되어 진다.

參 考 文 獻

- 1) 角田降弘 : 新·感光性樹脂, 印刷學會 出版部 (1972)
- 2) 永松元太郎, 乾 英夫:感光性 高分子, 講談社(1977)
- 3) 篠原 功,土田英俊, 草川英昭 編 : 記録材料と感光性 樹脂, 學會出版センター(1979)
- 4) 竹田政民, 篠原 功, 加藤政雄, 他 編:記憶·記録·感光材料, 學會出版センター(1985)
- 5) 西久保, 贊井 東, 山岡, 他 : 感光性樹脂の合成と應用(續), シーエムシー(1980)
- 6) 井本, 角田, 他 : UV· EB硬化技術, 總合技術センター(1982)
- 7) 市村國宏 監修 : 光機能性高分子の合成と應用,シーエムシー(1984)
- 8) 甘利, 渡邊 : 色材, Vol.56, No.11, pp.716(1983)
- 9) 小野木重治 : 化學者のためのレオロジー, 化學同人(1989)
- 10) M.L.Williams, R.F.Landel, J.D.Ferry : J.Am. Chem. Soc.,Vol.77, pp.3701(1955)
- 11) M.L.Williams : J. Phys. Chem. Vol.59, pp.95(1955)
- 12) E.N.da Andrade : Nature, Vol.125, pp.309(1930)
- 13) 村上謙吉 : やさしいレオロジー, pp.140, 産業圖書(1988)
- 14) A.V. Tobolsky : Properties and Structure of Polymers, John Wiley & Son, N.Y(1960)
- 15) J.D. Ferry : Viscoelastic Properties of Polymers, 2nd ed.John Wiley & Son, N.Y(1960)
- 16) A.V.Tobolsky, K.Murakami : J.Poly. Sci., Vol.40, pp.43(1959)