

UV硬化性 樹脂와 Alkyd樹脂 複合材料의 硬化舉動과 動的 粘彈性에 관한 연구

정원식 · 최정병* · 김용욱**

부경대학교 공과대학 인쇄정보공학과

*시립인천전문대학 화상매체과 **경희대학교 화학공학과

(1998년 11월 21일 받음, 1998년 12월 20일 최종수정본 받음)

A Study on the dynamic viscoelasticity of UV curing polymer and alkyd resin composite materials

Won-Sik Chung · Jung-Byung Choi · Yong-Wook Kim***

Dept. of Graphic Arts Information, Pukyong National University

*Dept. of Image Media Technology, Junior College of Inchun

**Dept. of Chemical Engineering, Kyunghye University

(Received 21 November 1998, in final form 20 December 1998)

Abstract

The ultraviolet(UV)-curable materials widely have been used as a ink and coating materials. A according to measure UV polymerization phase separation of acryl groups 2,3,4-functional monomer, a few experments were performed gel fraction, dynamic viscosity of alkyd resin blend system. Dependence of photoiniator concentration and various monomer, alkyd resin content investigated structural changes of films cured by UV irradiation. Curing rate measured UV irradiation under 25°C, cell gap 7cm and film thickness 100 μ m.

In results, it was thought that the viscoelastic properties of films cured with increasing the ratios of monomer/alkyd resin contents are network polymer in properties such as viscoelasticity.

1. 序 論

UV를 조사하여 경화시키는 UV^{1~5)}잉크는 종래의 유성잉크에 비해서 순간건조, 저온고속 생산성, 에너지 및 스페이스 절약, 무용제, 무공해⁶⁾, 저악취성 등의 UV시스템 잇점이 높이 평가되어 도료, 인쇄잉크, 접착제 등에 널리 사용되고 있다⁷⁾. 그러나 UV 잉크의 경우 안료가 분산되면, 양호한 광중합 개시제와 증감제를 사용해도 경화가능한 잉크피막의 두께는 약 수 십 μm 정도가 한계이다. 옴셋인쇄와 같이 잉크피막이 2~3 μm 인 경우에는 안료의 종류나 농도에 의존하지 않고 UV잉크는 거의 같은 경화속도를 나타내지만, 스크린 인쇄와 같이 잉크피막이 30~40 μm 가 되면 경화속도가 100배 이상 차이가 발생하므로 UV램프의 선택이나 경화시간을 조절해야한다. 그래서 자외선보다 투과성이 크고 강한 에너지를 가지고 있는 전자선 경화시스템이 검토되고 있지만, 조사장치가 UV장치보다 상당히 고가이며 높은 에너지로 인하여 피인쇄소재의 물성 변화도 문제이다⁸⁾.

Otsubo는 실제와 거의 같은 조건하에서 감광성 수지의 경화과정에 있어서 레오로지적 성질 변화를 측정가능한 진동판 점도계로 UV잉크의 경화과정에 있어서 동적점성을 변화를 측정하여 안료의 종류 및 경화속도가 미치는 영향에 대해서 연구하였다⁹⁾. 또한 안료의 종류에 따라서 경화속도에 현저한 차이가 나는 것은 흡광도의 차이에 의한 것이므로 잉크피막이 두꺼울수록 색조에 의한 경화속도의 차이가 크게 나타남을 알 수 있다. 특히 시안 잉크에 있어서 경화속도가 상당히 지연되는 것은 중요한 의미가 있다. 결국 점탄성이라고 하는 것은 점성액체가 탄성고체로 변하는 것이다. 그러나 경화반응의 최종단계는 3차원적으로 확대된 망목구조가 유한 크기의 분자사슬을 끌어 들여 더욱더 강하게 발달해가는 과정으로 받아들일 수 있다. 망목밀도가 증가하기 때문에 탄성률이 증대하게된다. 게다가 좁은범위에서는 어느 정도 자유롭게 운동하는 것이 가능한 분자사슬이 가교점을 통과해서 고정되어가기 때문에 점성이 감소된다. 동적탄성률 G' 이 급격하게 증대하는 것에 대해서 손실탄성률 G'' 은 약 12분에서 최대 값으로되고 그 후에는 감소하고 있다. G' 의 최종값이 높지 않은 경우는 G'' 곡선이 피크를 갖지 않고, 시간과 함께 단조롭게 증가되는 것도 있지만, 많은 가교경화반응에 있어서는 최종 단계에 있어서 G' 이 평형에 달하는 것과 함께 G'' 이 피크를 갖는 점탄성곡선이 관측된다.

본 연구에서는 후막잉크층의 표면에 UV를 조사하여 고속으로 건조시켜 뒷물음이나 블로킹을 방지하고, 인쇄물을 보관 중에 잉크피막내부에서 산화중합에 의해서 경화시키는 형식을 취하는 혼합건조방식을 도입함으로써 유연성과 강도를 동시에 겸비한 잉크피막이 얻어질 것을 기대할 수 있다. 그리고 UV경화시스템의 큰 단점 중에 하나인 경화과정에서 발생할 수 있는 피막수축에 의한 접착성 불량문제도 상당히 개량될 것으로 기대된다. 위와 같은 목적으로 먼저 UV경화성 수지와 산화중합 건조형식에 사

용되는 알키드수지와와의 상용성, 순수계 및 혼합계의 UV경화거동과 동적점탄성에 대해서 검토하였다.

2. 實 驗

2.1. 시료

UV경화성 아크릴계 모노머로서는 R-551, TMPTA, T-1420을 이용했고, 모노머와 혼합하는 프리폴리머인 알키드 수지는 합성수지 도료재료로써 넓게 이용되고 있는 변성알키드 수지를 사용하였다. 또한 광중합 개시제로서는 내부경화성이 우수한 Irgacure-907을 이용했다. 그 분자구조식 및 특성은 Fig.1 및 Table 1과 같다.

2.2. 측정

2.2.1. 상분리 온도 및 동적 점성률 측정

혼합계의 상용성을 검토하기 위해서 모노머와 알키드수지의 혼합액을 50~60℃에서 1시간 정도 교반하여 시료로서 사용하였다. 상분리 온도는 현미경에 온도 조절이 가능한 heat stage를 부착하여 관찰하였다. 즉 혼합액을 시료대에 넣고 온도를 80℃ 정도까지 올려서 상용상태에 있는 것을 확인한 다음 서서히 온도를 내리면서 관찰하였고, 또한 UV경화성 모노머와 알키드수지 혼합계의 경화거동을 검토하기 위해서 경화 과정에 있어서 동적점성률을 측정하였다. 동적 점성율은 Rheo Stress RS150(Haake, Germany)를 이용하여 측정하였다. 현미경 및 동적점탄성 측정장치의 개략도를 Fig.2에 나타냈다.

Table 1. Characteristic table of monomer.

Sample	functional number	viscosity (cps, 25℃)	molecular weight
R-551	2	800 ~ 1,500	512
TMPTA	3	90 ~ 140	296
T-1420	4	500 ~ 1,000	467

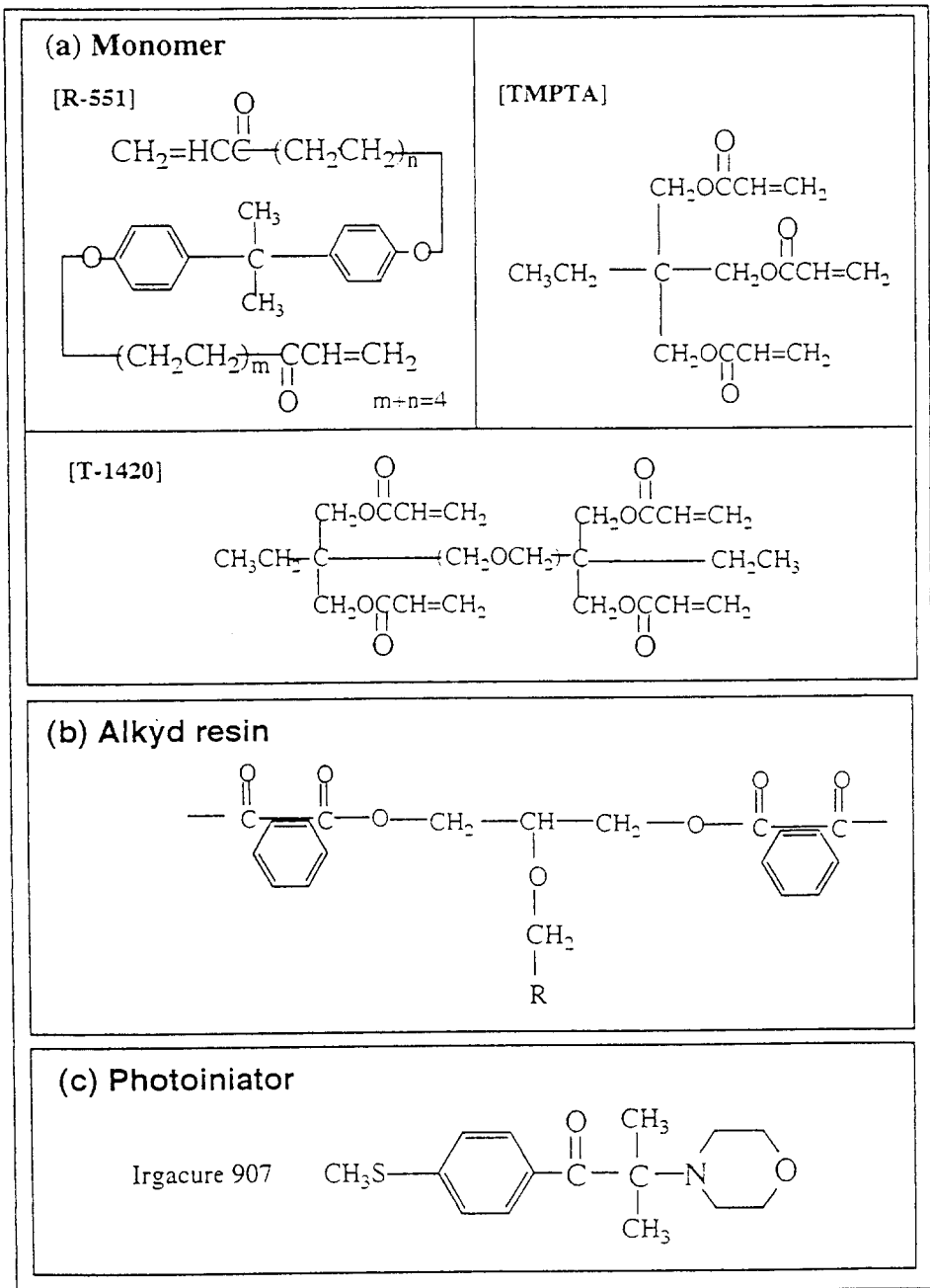


Fig. 1. Chemical structure of monomer(a), alkyd resin(b) and photoiniator(c).

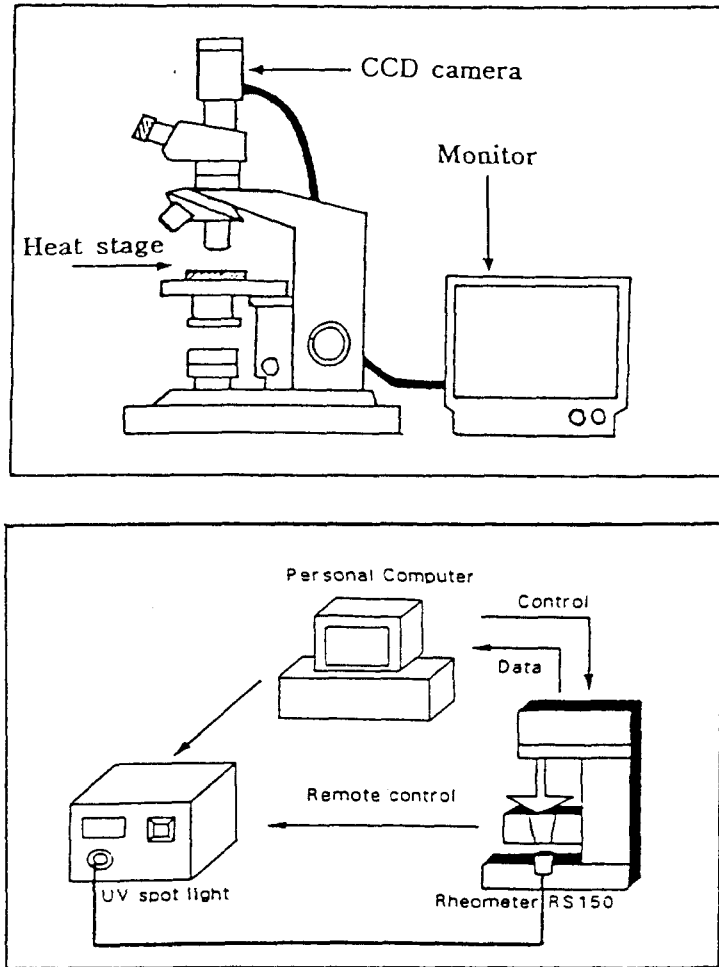


Fig. 2. Schematic diagram of apparatus for measurements of optical microscope with heat stage and viscoelasticity.

2.2.2. 겔분율 측정

UV경화 속도를 측정하기 위해서 순수 모노머 및 알키드수지 혼합액에 대해서 UV조사 시간이 다른 각 경화 피막에 대해서 겔분율을 측정하였다. 이것에 의해 경화 반응이 포화로 될 때 필요한 UV조사량을 결정했다. 겔분율의 측정은 산소에 의한 래디컬중합 반응 방해를 방지하기 위해서 질소 분위기 아래에서 UV를 조사하여 경화시켰다. 경화된 피막을 MEK에 24시간 담귀서 sol 분율을 압출하고, 그 후 감압건조를 24시간 하여 막 중량을 측정한다. Sol 분율의 압출 후에 막 중량을 제거해서 겔분율로 하였다.

2.2.3. 광중합 개시제 농도 의존성

반응속도의 영향을 조사하기 위해서 광중합 개시제 농도를 1%, 2%, 3%로 해서 시

료를 제작한 후, 온도 25°C, UV램프와 시료대의 거리(cell gap)를 7cm, 막두께 100 μ m로 UV를 조사하면서 경화과정에 있어서 동적점성률을 측정했다.

3. 結果 및 考察

3.1. 상분리 온도 측정

먼저 UV 중합 이전에 아크릴계 모노머와 알키드수지 혼합계의 상용성을 검토하기 위해서 모노머에 대한 알키드수지의 함량을 10~50%까지 5단계로 첨가하여 상분리 온도를 측정하였다. 모노머와 알키드수지의 상분리 곡선을 Fig.3에 나타냈다. 상분리 곡선의 저온측에서는 상분리를 일으키고 있지만, 상분리 곡선보다 고온에서는 상용하고 있다. 상분리 곡선의 피크는 4관능기의 경우 알키드수지 함유율이 20%에서 온도는 43°C이고, 3관능기의 경우는 18%에서 38°C, 2관능기의 경우는 20%에서 33°C이다. 이와 같이 관능기수가 많은 모노머일수록 알키드수지와 브렌드에서는 상분리 곡선이 고온측에서 나타나는 것으로 관찰되었다. 일반적으로 혼합계의 상용성은 분자량, 점도, 관능기, 비중이 크게 영향을 미친다는 것이 잘 알려져 있다.

실험의 결과 R-551의 모노머가 TMPTA 및 T-1420에 비해서 고점도이며 분자량, 점도, 비중이 크기 때문에 상용성이 좋게 나타났다. 따라서 3, 4관능기는 소량 사용하는 것이 상용성면에서 유리하다. 결과와 같이 알키드수지 함량이 5%, 40%, 50%가 10~30%보다 상용성이 우수하다는 것을 알 수 있다. 그러나 필름의 강도를 고려한다면 알키드수지 함량이 10~30%가 적당하므로 본 연구는 이 범위내에서 혼합계의 각종 물성을 측정하였다.

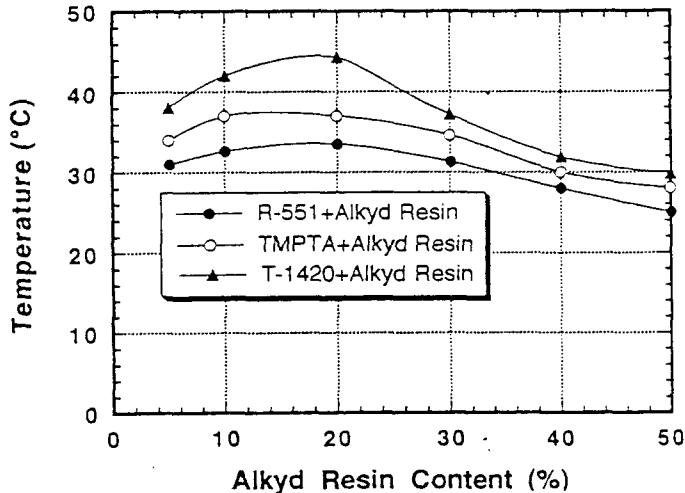


Fig. 3. Phase separation line of monomer with alkyd resin contents.

3.2. 광중합 개시제 농도 의존성

순수한 아크릴계 모노머의 반응속도 의존성을 검토한 결과를 Fig.4에 나타냈다. 처음 1분간은 UV를 조사하지 않고 정현 진동만 부여했을 경우 동적 점성을 변화가 거의 없으나 UV조사 후, 30초가 경과되면서 점도 상승은 급격하게 증가하고 있음을 알 수 있다. 그리고 약 3분 후에는 거의 중합이 완료되었음을 알 수 있다. Fig.4는 광중합 개시제의 농도가 높은 만큼 혼합계 내부에서는 중합이 빨리 진행하고 동적 점성률의 증가도 빠르게 이루어짐을 알 수 있다. 광중합 개시제의 농도가 1%에 비해 2~3%의 경우가 급격한 점도상승을 나타내며 안료가 첨가되면 더욱 명확한 차이를 나타내게 된다. 또한 광중합 개시제를 3% 이상 사용하면 미반응래디칼에 문제가 생길 수 있으므로 일반적인 UV잉크의 비이클에는 1~3% 정도를 사용한다. 그러나 안료가 첨가되면 최대 10%까지도 첨가해야 할 경우가 있으며 생산성을 고려하여 표면경화, 내부경화를 적절하게 해야 하므로 혼합 광중합 개시제의 사용이 필요하게 된다.

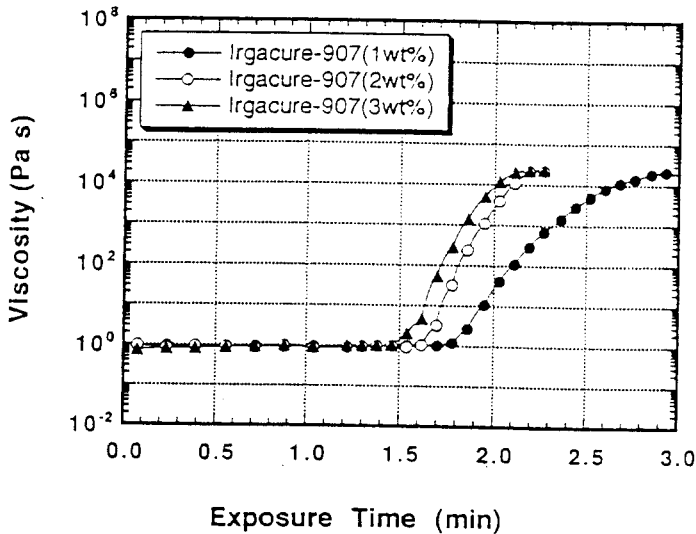


Fig. 4. Dependence of curing rate on time for R-551 with various photoinitiators.

3.3. 경화 피막의 젤분을 측정

모노머와 알키드수지와 혼합계의 반응상태를 검토하기 위하여 관능기가 서로 다른 R-551, TMPTA, T-1420과 알키드수지 함량 20%의 혼합계에 대해서도 젤분율을 측정하였다. 관능기수가 다른 모노머에 알키드수지 함유율을 20%로 하여 샘플을 조제한 경화피막에 대해서는 그 결과를 Fig.5에 나타냈다. 순수한 모노머의 알키드수지 함유율이 증가하는 만큼 젤분율은 저하하지만, 상분리 온도에서 수지의 함유율이 20% 정도에서 최고온도를 나타냈기 때문에 각 모노머에 대한 알키드수지 함유율을 20%로

조제한 경화피막에 대해서 겔분율을 비교해 보았다. 알키드수지 단량체는 개시제를 첨가해서 UV조사를 해도 겔화가 일어나지 않기 때문에, 알키드수지 함유율이 많이 포함되어 있는 브랜드는 미경화분의 sol분율이 많은 피막이 됨으로 최고 상분리 온도를 갖는 20%를 결정해서 측정했다. 전체시료는 UV조사시간 10분 정도에서 겔분율이 평행에 이르고 있다. 또한 경화시킬 때의 온도는 60°C, 샘플과의 거리는 50cm로 했다. UV 조사초기의 겔분율의 차이는 온도가 높은 만큼 반응이 고속으로 진행한다고 생각되지만, 고온에서 경화된 필름이 약간 높은 겔분율을 나타냈는데, 경화온도의 차이에 의해 경화 피막의 내부구조가 변화했기 때문이다.

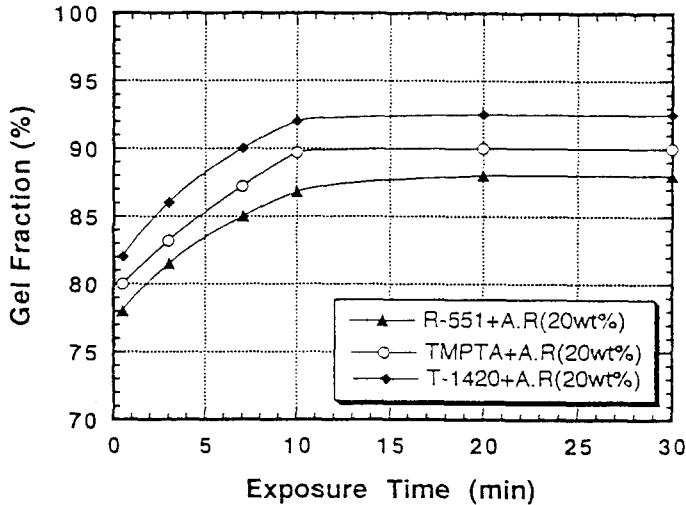


Fig. 5. Dependence of gel fraction on exposure time for film of 2, 3, 4-functional monomer with various alkyd resin contents.

3.4. 알키드수지 함량에 따른 동적 점성률 측정

순수 모노머에 대한 알키드수지 함량 변화에 따른 경화거동을 알아보기 위해 수지 함유량을 10~30%로 변화시켜 동적 점성률을 측정해 보았다. 그 결과를 Fig.6~8에 나타냈다.

Fig.6~8을 비교해 볼 때, 2, 3, 4관능기 모두 알키드수지 함유율이 높을수록 동적 점성률 값이 작고, 알키드수지 함유율이 적을수록 동적 점성률이 높다. 또한 알키드수지를 첨가하는 것은 필름에 유연성을 부여하는 것이고, 알키드수지 함유량이 증가할수록 점도 기울기는 작아지게 되는데, 이것은 알키드수지가 모노머의 래디컬 중합반응을 방해하기 때문이다.

또한 수지함유량이 증가될수록 피막의 유연성은 좋아지므로, 피막의 내부 응력이

작게되어 표면수축과 접착성은 우수하게 된다. 2, 3, 4관능기의 기올기를 비교해 본 결과 동적 점성률은 TMPTA→T-1420→R-551 순서로 낮아졌다. 이것은 점도가 낮을 수록 경화반응이 급속하게 일어나고, 동적 점성률의 기올기가 큰 것을 의미한다.

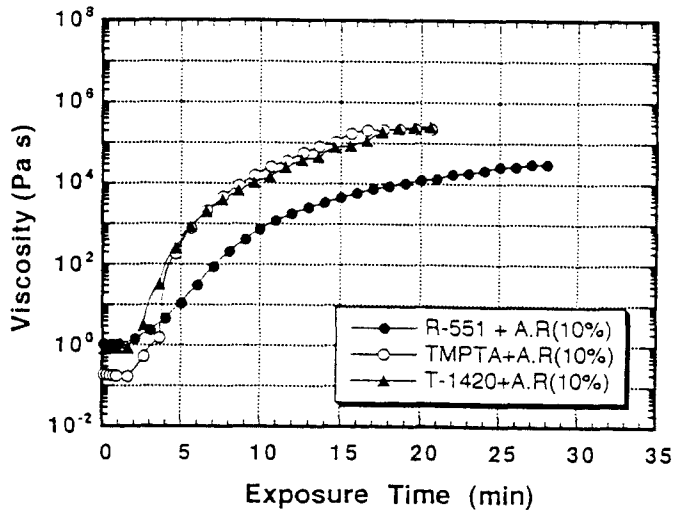


Fig. 6. Dependence of curing rate on time for monomer with various alkyd resin on 10wt%.

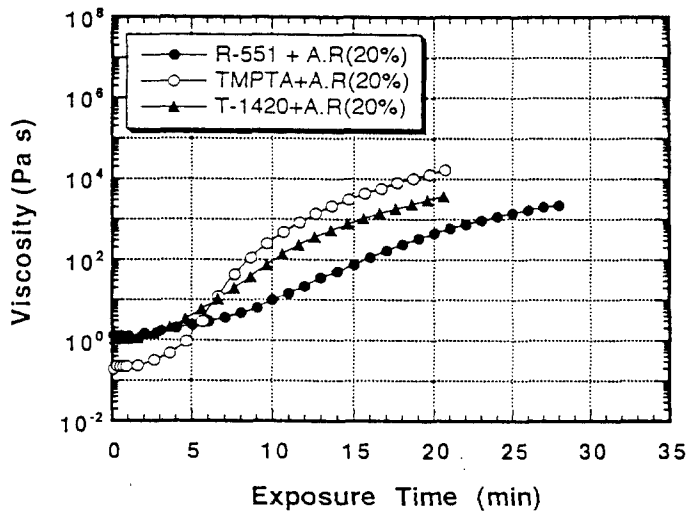


Fig. 7. Dependence of curing rate on time for monomer with various alkyd resin on 20wt%.

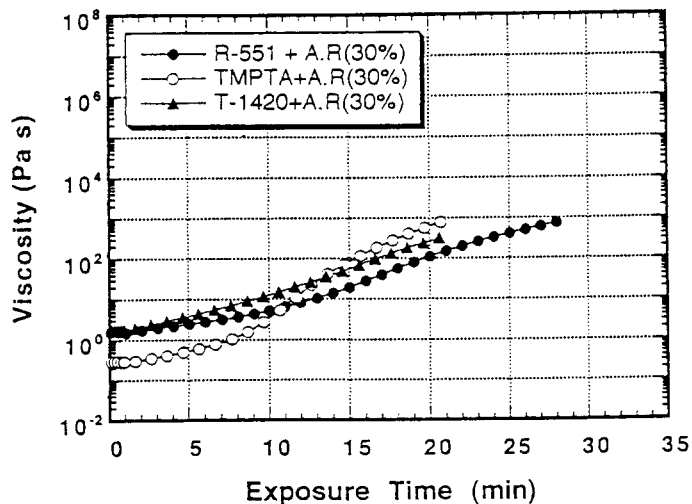


Fig. 8. Dependence of curing rate on time for monomer with various alkyd resin on 30wt%.

3. 5. 혼합계의 동적 탄성률 및 겔포인트 변화 측정

UV중합과정에 있어서 모노머의 중합과정에 따른 내부변화를 검토하기 위해서 순수 모노머 R-551의 알키드수지 함량변화에 따른 탄성률의 측정결과를 Fig.9에 나타냈다. Fig.9는 알키드수지 함량이 10wt%첨가된 혼합계에 비해서 알키드수지가 20wt% 및 30wt%가 함유된 계에서는 G'과 G''이 완만한 증가를 나타내고 있다. 이것은 라디컬 중합에 참여하지 않는 알키드수지 함량이 증가함에 따라서 피막의 유연성이 증가한다는 것을 나타낸다. Fig.10은 2관능기인 R-551 및 TMPTA(3관능기), T-1420(4관능기)가 알키드수지 함량이 증가할수록 gel point가 급상승한다는 것을 알 수 있다. 이것은 관능기가 많을수록 그만큼 반응속도가 빠르다는 것을 의미한다. 순수 모노머만으로 이루어진 계에서는 TMPTA와 T-1420의 경우에는 분자길이가 짧기 때문에 래디컬반응이 시작되어 점도변화로 나타날만큼 중합도를 증가시키지만, 가늘고 긴 분자에 비해서 더 많은 경화시간이 필요하다. 그러나 혼합계에서는 관능기가 많을수록 래디컬 중합이 이루어질 확률이 높으며, 또한 중합이 시작되면 알키드수지가 고밀도 망목구조 내부에 삽입되기 때문에 점도상승이 빠르게 나타나는 것이다.

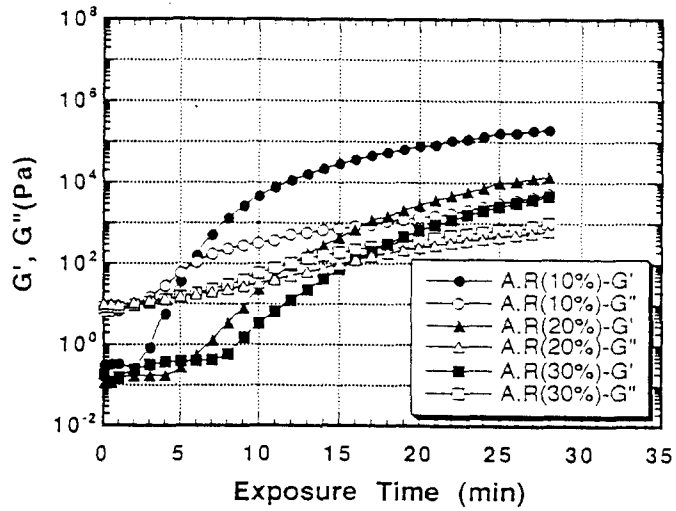


Fig. 9. Plot of dynamic modulus versus exposure time curves for R-551 and alkyd resin contents

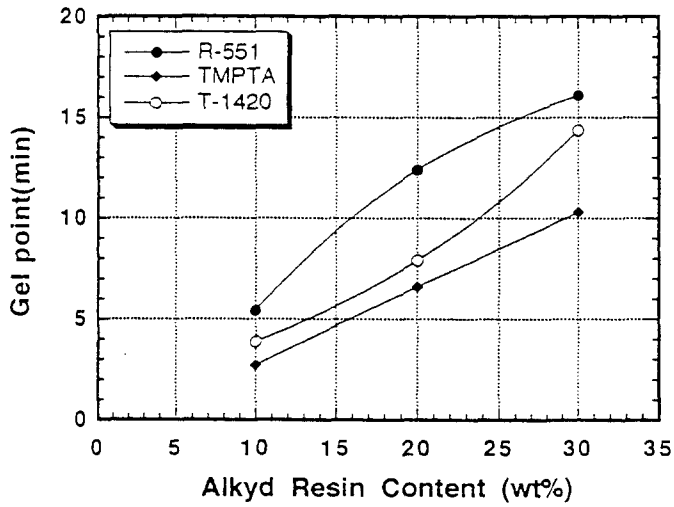


Fig. 10. Dependence of gel point on 2, 3, 4-functional monomer with various alkyd resin contents.

4. 結 論

이상과 같이 UV경화성 수지와 Alkyd수지 복합재료의 동적 점탄성에 대해서 검토해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. UV 경화형 아크릴계 모노머와 알키드 수지의 상용성을 측정해 본 결과, 고온에서는 상용성이 우수하지만 저온에서는 상분리 현상이 관측되었다.

2. 광중합 개시제의 농도에 따른 중합속도 의존성을 측정해 본 결과, 개시제 농도가 높은 만큼 혼합계 내부에서 중합이 빨리 진행하며, 그래서 광중합 개시제는 3%가 적절하다는 것을 알 수 있었다.

3. 혼합용액의 동적점성을 측정 결과로부터 관능기수가 많을수록 반응이 급격히 이루어져서 점성을 값이 증가하는데, 점도가 낮을수록 단시간 내에 반응이 일어나고 조밀한 3차원 망목 구조를 형성하는 것을 알 수 있었다. 또한 3, 4 관능기의 gel point가 2관능기에 비해 단시간(저 UV에너지)에 나타남을 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 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, J. of the Japanese Society of Printing and Technology, 28, 3, 200(1991).
8. R. Kusaki and T. Yamaoka, J. of the Japanese Society of Printing and Technology, 23, 4, 219(1986).
9. Y. Otsubo, J. of the Japanese Society of Colour Material, Japan, 59, 9, 530(1986).