

UV중합성 수지와 알키드 수지 혼합물의 경화특성 및 상분리 구조에 관한 연구

최정병

시립인천전문대학 화상매체과

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

A Study on Curing Properties and Structures of Phase Separation for the UV-Curable Resin and Alkyd Resin Blends

Jung-Byung Choi

Dept. of Imaging Media Technology, Junior College of Inchun

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

Abstract

UV-curable resin has the properties of quick-drying, high productivity at low temperature, energy saving, space saving, solventless, non-polluting and low-stinking, and thus, UV-curing system has been widely used in the fields of printing inks, adhesives, paints and coating agents.

This study has been executed to develop a new functional material by the polymerization induced phase separation. The results obtained were as follows.

As for the curing properties of the monomer/prepolymer/alkyd resin blends, it was found out that there was a peak by the polymerization induced phase separation when measuring the changes of viscosity and elasticity. It was also found out that such polymerization phase separation occurred in case that the alkyd resin contents were 20wt% and 30wt% and not found at the contents of 40wt%. Therefore, it would be desirable to maintain the contents of alkyd resin at less than 30wt% in order to use the polymerization induced phase separation.

1. 서 론

인쇄잉크¹⁻²⁾, 접착제³⁾, 도료⁴⁾, 각종 코팅제⁵⁾, 치과재료⁶⁾, LCD패널 제조⁷⁾ 등에 널리 사용되고 있는 UV·EB경화형 수지는 최근에 환경문제 및 에너지 절약문제가 크게 대두되면서 더욱 주목을 받고 있다. 특히 인쇄잉크 분야에서는 환경문제, 생산성 및 품질향상의 대책수단으로서 UV·EB경화형 잉크가 절실히 요구되고 있다.

상기와 같은 UV·EB경화형 잉크는 무용제형 잉크로써 에너지를 인쇄피막에 직접 조사하여 고속으로 건조시키는 이상적인 시스템이다. UV 및 EB경화 방식중에서 후자의 경우는 조사장치가 전자보다 상당히 고가이며 높은 에너지로 인하여 피인쇄 소재에 영향을 미치는 경우도 있으므로 보급이 제한적이다.

그러나 UV경화형 수지를 이용한 각종재료에서 착색제에 의한 경화특성 문제, 아크릴레이트 수지의 경화시에 발생하는 체적수축으로 인한 접착성 불량문제 등을 들 수 있다.

본 연구에서는 상기와 같은 UV경화형 수지에서 발생하는 문제점을 UV경화와 산화 중합법으로 해결방안 검토 및 UV중합 상분리를 이용한 새로운 기능성 재료의 개발을 연구 목적으로 하였다. 따라서 그 기초연구로서 모노머/프리폴리머/알키드 수지 혼합계에 대해서 동적 점탄성(dynamic viscoelasticity) 및 상분리 구조에 대하여 검토하였다.

2. 동적 점탄성의 정의

응력을 탄성성분과 점성성분으로 분해하여 나타내면 Fig. 1과 같다. x축은 위상이 제로인 \sin 을 나타내고, y축은 90° 앞선 \cos 을 나타낸다. 즉 x축은 변형축이고 y축은 변형을 시간으로 미분한 전단속도(shear rate)축을 나타내고 있다. 정현진동 변형에 의해 생기는 응력(stress) σ 는 진폭이 σ_0 , 위상이 δ 이고, 벡터분해와 같은 방법으로 진폭이 σ' , σ'' 로 2가지 진동 성분으로 나누어진다. σ' 은 변형과 같은 위상이며 탄성에 기인하는 응력이다. 그리고 σ'' 은 전단속도와 같은 위상이며 점성에 기인하는 응력이라고 할 수 있다.

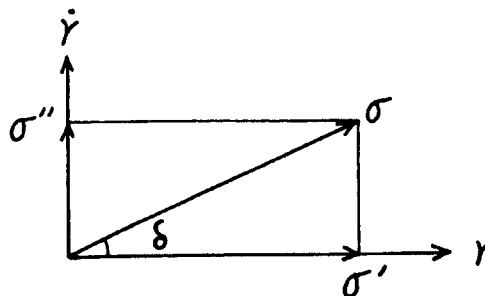


Fig. 1. Decomposition of stress and shear rate.

σ 를 변형 진폭 γ_0 로 나눈 값을 동적 탄성을 G' 이고, σ'' 를 전단속도 진폭 $\gamma_0\omega$ 로 나눈 값을 동적 점성을 η' 로 정의할 수 있다. 즉

$$G' = \sigma' / \gamma_0 = (\sigma_0 \cos \delta) / \gamma_0 \dots\dots\dots (1)$$

$$\eta' = \sigma'' / \gamma_0\omega = (\sigma_0 \sin \delta) / \gamma_0\omega \dots\dots\dots (2)$$

이것을 좀더 수학적으로 나타내면 Fig. 1에 있어서 변형축이 실수부이고 전단속도축이 허수부를 취하게되어 복소평면을 고려하면 응력은

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(i(\omega t + \delta)) \dots\dots\dots (3)$$

여기서 i 는 허수 단위이다. 이 식에는 탄성에 기인하는 성분과 점성에 기인하는 성분이 모두 다 포함되어 있다. 한편 정현진동 변형의 복소수 표시는 다음과 같이 된다.

$$\gamma(t) = \gamma_0 \exp(i\omega t) \dots\dots\dots (4)$$

따라서 식(3)을 식(4)로 나누면 탄성을 가진 레올로지(rheology)량이 결정된다. 다음에 나타내는 양은 복소수이고, 이것을 복소 탄성을 G^* (complex modulus)라고 한다.

$$\begin{aligned} G^* &= \sigma(t) / \gamma(t) = [\sigma_0 \exp(i(\omega t + \delta))] / [\gamma_0 \exp(i\omega t)] \\ &= (\sigma_0 / \gamma_0) \exp(i\delta) = (\sigma_0 / \gamma_0) \exp(i\delta) = (\sigma_0 / \gamma_0) (\cos \delta + i \sin \delta) \\ &= G' + iG'' = G' + i\eta' \omega \dots\dots\dots (5) \end{aligned}$$

여기서 G' 은 저장 탄성을(storage modulus), G'' 은 손실 탄성을(loss modulus)이다. 저장이라는 것은 에너지가 저장된다는 의미로서 탄성(spring)에 기인한 것이고, 손실이라는 것은 에너지가 열로서 분산된다는 의미로서 점성(dashpot)에 기인한 것을 나타낸다.

G^* 대신에 식(3)을 전단속도(식(4)을 미분한 식)로 나누어 점성 단위로 나타낼 수 있으며, 이것을 복소 점성을 η^* (complex viscosity)라고 한다.

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' = \eta' - G'' / I\omega \dots\dots\dots (6)$$

η' 는 점성 성질을 점성율로 나타낸 동적 점성율(dynamic viscosity)이고, η'' 는 탄성 성질을 점성율의 단위로 나타낸 것이다. 일반적으로 동적 점탄성은 G' 과 G'' 또는 G' 과 η' 의 조합으로 나타내는 경우가 많다.

그 한가지 예로서 중합과정에 있어서 열경화성 수지의 동적 점탄성 시간변화를 Fig. 2에 나타냈다. 이것은 주파수를 일정하게 하여 G' (저장 탄성율)과 G'' (손실 탄성율)의 시간변화를 연속적으로 측정한 결과이다. 그리고 Fig. 3은 Fig. 2에서 G' 이 급격하게 변화되고 있는 a, b, c, d, e시간에서 경화반응을 중지시켜 G' 과 G'' 의 주파수 의존성을 측정한 결과이다. 이것을 알기 쉽게하기 위해서 그래프를 수평 방향으로 이동하여 나타냈다.

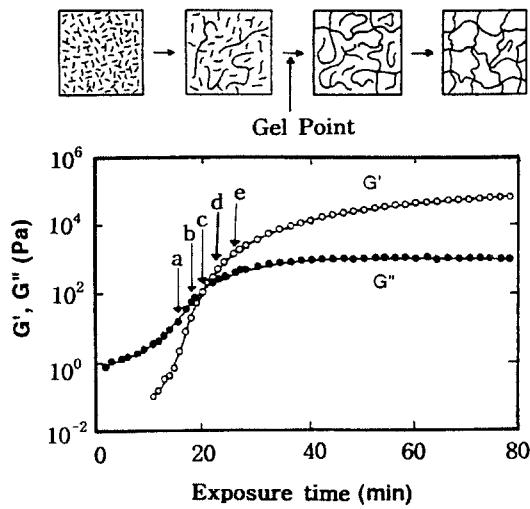


Fig. 2. Time dependence of dynamic viscoelasticity on UV-curing for polydimethylsiloxanes(a,b,c,d,e:exposure times).

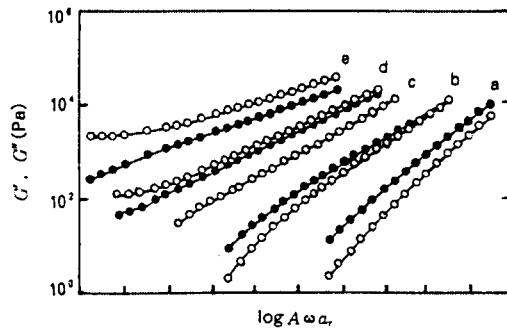


Fig. 3. Frequency dependence of dynamic viscoelasticity on UV-curing for polydimethylsiloxanes(a, b, c, d, e: exposure times).

Fig. 2로부터 알 수 있듯이 반응 시간이 20분 전후에서는 G' 이 급격하게 증대하고 있으며, Fig. 3으로부터 주파수 의존성 곡선도 이 범위에서 크게 변화하고 있다. 반응 시간이 짧은 a와 b에 있어서는 $G' < G''$ 이고, 어느 것이나 저주파수에서 급격하게 감소하고 있어 계가 유동하고 있다는 것을 알 수 있다. 한편 d와 e에서는 $G' > G''$ 이고, 특히 G' 곡선이 저주파수에서 평탄함을 나타내고 있으며 그것보다 저주파수에서는 점탄성 완화가 나타나지 않으므로 이것은 3차원 망목구조가 형성되었기 때문이라고 생각할 수 있다. 마지막으로 c에서는 $G' = G''$ 을 나타내고 있으며, 이것은 가교경화 도중에 있어서 G', G'' 이 각주파수에 의존하지 않는 정도의 경화단계에 있으므로 계는 분자량 무한대인 망목구조가 형성되었다고 하여 이 점을 겔점(gel point)이라고 한다.

3. 실험

3-1. 시료

본 연구에 사용한 UV경화형 아크릴레이트 모노머 및 프리폴리머, 광중합 개시제, 알키드 수지의 분자구조를 Fig. 4에 나타냈다.

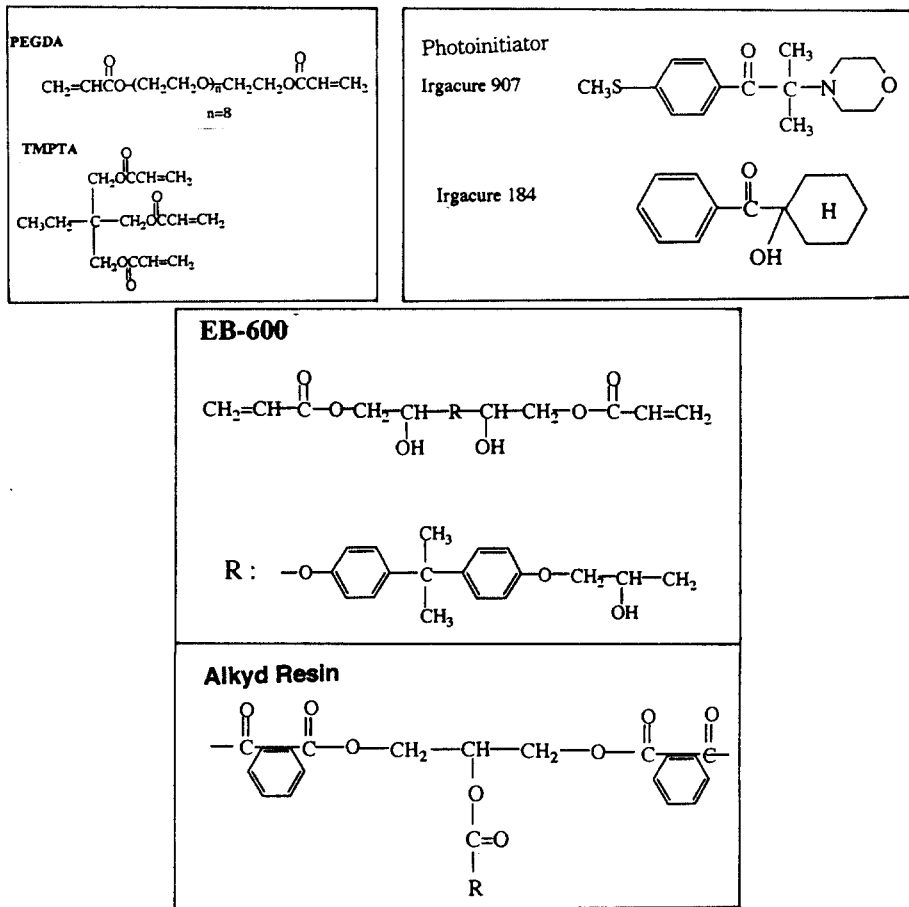


Fig. 4. Chemical structure of monomers, prepolymer, photoinitiator and alkyd resin.

3-2. 측 정

본 실험에서 사용한 혼합계는 Table 1과 같은 혼합비로 시료를 제조하여 동적 점탄성 및 상분리 형태를 검토하였다. 동적 점탄성 측정시에 온도는 25℃에서 하였으며, UV램프와 시료대의 거리는 7cm로 하여 측정하였다. 모든 측정에 있어서 피막두께는 100 μ m로 하였다. 그리고 모든 시료에 대해서 피막 두께를 일정하게 유지시키기 위해서 처음에 1분간은 UV를 조사하지 않고 일정한 응력만 가하여 측정하였다.

Table 1. Blend systems of monomer/prepolymer/alkyd resin

No	TMPTA	PEGDA	EB-600	Ratio	Alkyd resin	Cobalt	Photoinitiator
1	25.0	25.0	50.0	.	0.0	0.0	3.0
2	30.0	30.0	40.0	.	0.0	0.0	3.0
3	35.0	35.0	30.0	.	0.0	0.0	3.0
4	0.0	0.0	0.0	0 / 10	100.0	2.5	0.0
5	0.0	0.0	0.0	0 / 10	100.0	10.0	0.0
6	0.0	60.0	0.0	6 / 4	40.0	0.0	3.0
7	0.0	60.0	0.0	6 / 4	40.0	2.5	3.0
8	0.0	80.0	0.0	8 / 2	20.0	2.5	3.0
9	22.5	22.5	45.0	9 / 1	10.0	2.5	3.0
10	20.0	20.0	40.0	8 / 2	20.0	2.5	3.0
11	17.5	17.5	35.0	7 / 3	30.0	2.5	3.0
12	15.0	15.0	30.0	6 / 4	40.0	2.5	3.0

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)를 사용하였다. 동적 점탄성 장치를 Fig. 5에 나타냈다.

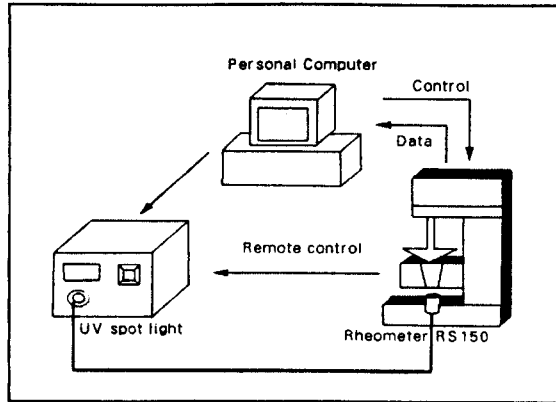


Fig. 5. Schematic diagram of apparatus for measurements of viscoelasticity.

3. 결과 및 고찰

실제 UV잉크의 비히클로 사용하고자 할 때와 같이 Table 1과 같이 모노머/프리폴리머 혼합계, 모노머/프리폴리머 혼합계에 대해서 UV경화 과정에 있어서 동적 점성변화를 측정된 결과를 Fig. 6에 나타냈다.

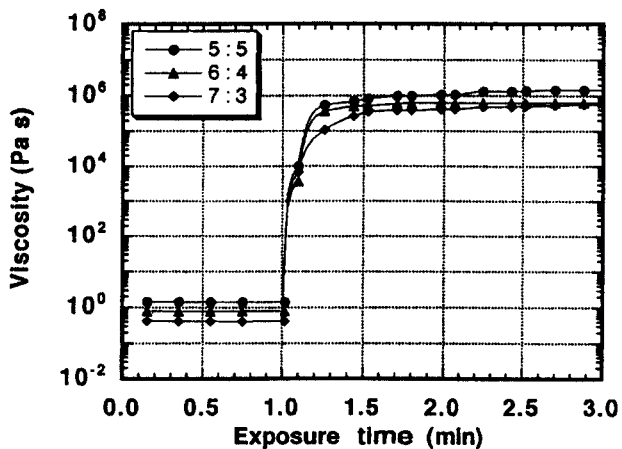


Fig. 6. Dependence of dynamic viscosity on exposure time at monomer/prepolymer blends.

Fig. 6로부터 초기 점도는 EB-600의 함량이 많아질수록 점도는 상승한다. 이것은 EB-600의 점도가 모노머에 비해서 상당히 크기 때문이다. 그리고 1분 후에 UV조사가 시작되면 점도 상승이 고

속으로 이루지고 있다. 이것은 순수 모노머계에서와는 다르게 유도기간이 거의 나타나지 않음을 알 수 있다. 이것은 EB-600의 점도가 높고 TMPTA가 반응 속도가 빠르기 때문에 점도 상승이 고속으로 이루어지는 것이다. 이와같은 점도변화는 프리폴리머의 분자량 및 함량, 관능기수에 따라서 반응 시간이 다르게 된다. 즉 프리폴리머의 분자량이 클수록 또한 프리폴리머의 함량 및 관능기수가 많을수록 경화 시간은 단축된다.

순수한 알키드 수지에 드라이어(dryer)로서 나프텐산 코발트(naphtene acid cobalt)를 2.5wt%, 10wt% 첨가하여 상온 공기중에 방치하여 경화 거동을 검토하였다. 그 결과 10wt%의 경우에는 2시간 경과후에 표면을 손으로 만졌을 때 묻지 않을 만큼 경화되어있었으나 내부 경화는 거의 진행되지 않았음을 알 수 있었다. 전체적으로 피막이 경화된 것은 12시간이 경과된 이후였다. 그리고 2.5wt%는 거의 24시간 후에 경화되었음을 확인하였다.

그래서 우리들은 알키드 수지와 모노머 또는 프리폴리머의 혼합계에 있어서 경화 거동을 검토하기 이전에 UV를 조사하여 순수 알키드 수지의 경화 거동을 조사하기로 하였다. 드라이어를 2.5, 10wt%첨가하여 UV를 조사하면서 경화 거동을 검토한 결과를 Fig. 7에 나타냈다.

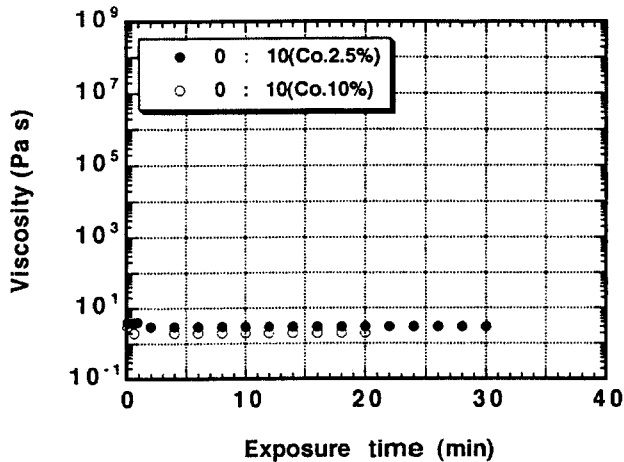


Fig. 7. Behavior of dynamic viscosity for pure alkyd resin.

순수 알키드 수지에서는 드라이어의 양이 많아도 거의 반응이 진행되지 않음을 알 수 있다. 즉 순수 알키드 수지가 중합되기 까지는 UV조사 하에서도 장시간이 필요하다는 것을 알 수 있다.

지금까지는 UV중합에 의해서 형성된 내부 구조를 파괴시키지 않기 위해서 피막 상하에 부여한 응력 진폭값을 10Pa로 고정하여 측정하였다. 이와같은 측정 방법은 모노머와 알키드 수지 혼합계에서는 피막이 유연하기 때문에 장시간 측에서도 측정값의 오차가 거의 나타나지 않았다. 그러나 모노머와 프리폴리머 혼합계에서는 피막이 완전히 경화되었을 때 얻어진 데이터에는 약간의 오차가 발생함을 알 수 있었다. 이것은 피막이 상당히 딱딱하기 때문에 10Pa로 부여한 응력치가 너무 작기 때문에 검출되는 변형값에 오차가 발생하는 것이다. 따라서 우리들은 경화된 필름 상태에서도 검출되

는 오차치를 최소화하여 보다 정확한 데이터를 얻기 위하여 시료에 부여하는 응력을 반응초기의 10분간은 10Pa, 10~15분간은 500Pa, 15분부터는 2,000Pa로 설정하여 측정을 하였다. 이후의 모든 실험은 이와같은 조건에서 행하였다.

순수 알키드 수지에 드라이어를 첨가시켜 반응거동을 검토해 보았으나 거의 반응이 이루어지지 않음을 알았기 때문에 UV경화형 모노머와 알키드 수지를 6/4, 8/2로 조성한 혼합용액에 광개시제를 3wt%, 드라이어를 2.5wt% 첨가하여 UV조사하에서 경화거동을 측정한 결과를 Fig. 6에 나타냈다. 또한 비교를 위해서 모노머와 알키드 수지 6/4의 혼합계에 대해서는 드라이어를 첨가하지 않고 UV를 조사하면서 동적 점성율을 측정하여 얻어진 결과를 Fig. 8에 함께 나타냈다.

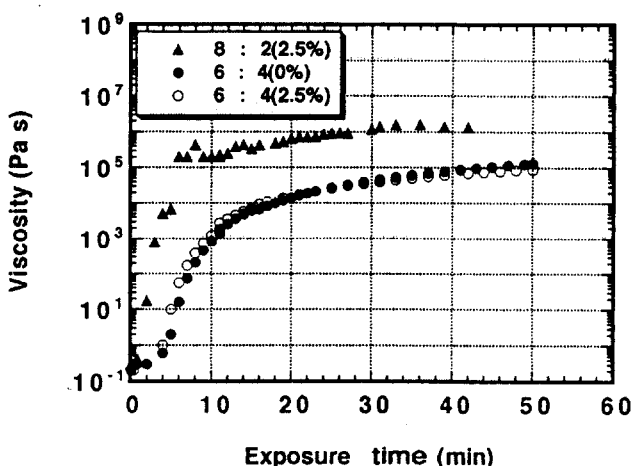


Fig. 8. Dependence of dynamic viscosity on exposure time at various monomer/alkyd resin blends.

Fig. 8으로부터 모노머와 알키드 수지 6/4의 혼합계에 있어서는 드라이어를 첨가 유무에 관계없이 50분간은 거의 동일한 거동을 나타냄을 알 수 있다. 그리고 모노머와 알키드 수지가 8/2인 혼합계의 경우에는 UV가 조사되어 5분이 경과되었을 때 이미 반응이 완료되었음을 나타내고 있다.

그러나 상기의 혼합계에서는 UV경화형 모노머에 의한 라디칼과 알키드 수지에서 발생된 일부 라디칼의 중합반응이 나타나지 않았다. 즉 상분리 현상이 명확하게 나타나지 않았다.

그래서 모노머/프리폴리머/알키드 수지 혼합계로 중합 상분리 현상을 검토하기로 하였다. 먼저 Table 6의 No.9와 같은 시료를 조성하였다. 즉 모노머(TMPTA, PEGDA)/프리폴리머(EB-600)/알키드 수지를 아크릴레이트/알키드 수지로 보았을 때 8/2, 7/3, 6/4로 조성한 혼합계에 광중합 계시제를 3wt%, 드라이어를 2.5wt% 첨가하여 UV조사하에 있어서 동적 점성율을 측정하여 얻어진 결과를 Fig. 9에 나타냈다.

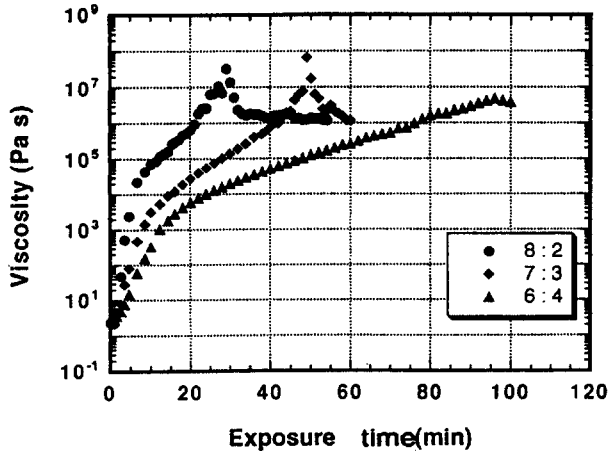


Fig. 9. Dependence of dynamic viscosity on exposure time at acrylate/alkyd resin blends.

Fig. 9로부터 알 수 있듯이 지금까지 얻어진 데이터와는 다르게 경화 시간이 30분(8/2) 및 50분(7/3)이 경과했을 때 2개의 피크가 나타남을 알 수 있다. 이것은 아크릴레이트의 라디칼과 알키드 수지에 의해서 생긴 일부 라디칼이 반응하여 미반응 알키드 수지와 상분리를 형성하기 때문이다. 먼저 8/2의 경우를 살펴보면 피크보다 짧은 시간측에서는 아크릴레이트의 중합이 대부분을 차지하고 (20분까지) 피크 직전 경화 시간으로서는 20분부터 피크까지는 아크릴레이트와 알키드 수지 라디칼이 반응하고 있음을 시사하고 있는 것이다. 이때 점도값은 순수한 모노머/프리폴리머 혼합계보다 훨씬 큰 108Pa·s를 나타낸다. 그리고 상분리가 종료되면 일반적인 모노머/프리폴리머 계와 거의 같은 점도값으로 저하한다는 것을 알 수 있다. 즉 피크의 전후에는 완전히 다른 내부구조를 형성하고 있다는 것이다. 또한 7/3의 경우에는 8/2에 비해서 UV조사 시간이 20분정도 경과되어서 같은 거동을 나타내고 있다.

그러나 알키드 수지가 40wt% 포함된 혼합계(6/4)에서는 피크가 나타나지 않았다. 이것은 알키드 수지가 40wt% 이상이 되면 8/2, 7/3과는 완전히 다른 구조를 형성한다는 것이다. 즉 8/2 및 7/3의 경우에는 아크릴레이트에 의한 네트워크(network)구조에 알키드 수지가 분산되어 있는 것이지만, 6/4의 경우에는 그 반대이다는 것이다. 좀더 쉽게 설명하면 8/2 및 7/3의 혼합계에서는 아크릴레이트에 의한 망목 구조가 바다를 형성하고 알키드 수지는 섬을 형성하게 된다. 그러나 6/4가 되면 알키드 수지가 바다를 형성하고 아크릴레이트가 섬을 형성하기 때문에 피크로서 나타나지 않는다. 이것은 내부에서 상분리가 형성되지 않았기 때문이라고 생각 할 수 있다.

모노머/프리폴리머/알키드 수지 혼합계에 대해서 경화 거동을 동적 점성율로 측정해 본 결과 상분리로 예측할 수 있는 피크가 나타났기 때문에 이들의 계에 대해서 경화 과정에 있어서 동적 탄성율을 측정하여 얻어진 대표적인 결과를 Fig. 10에 나타냈다.

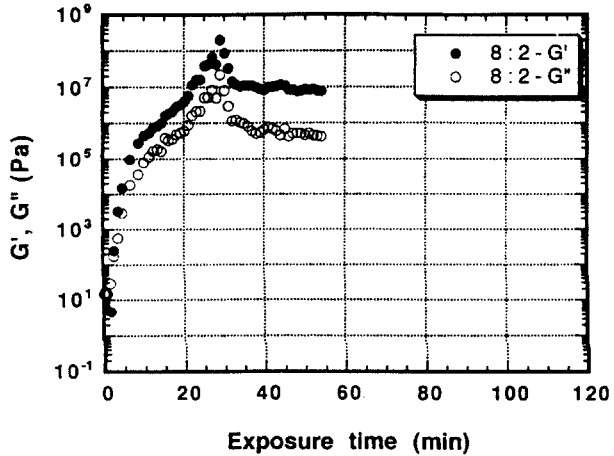


Fig. 10. Dependence of dynamic elasticity on exposure time at acrylate/alkyd(8/2) resin blends.

Fig. 10은 아크릴레이트/알키드 수지의 혼합비를 8/2로 혼합한 계이며 동적 점성을 측정에서 얻어진 결과와 마찬가지로 UV조사후 30분정도에서 피크가 나타나 있음을 알 수 있다. 저장 탄성율(G') 및 손실 탄성율(G'')에서 피크가 나타나 있다. 이것은 동적 점성에서 고찰한 바와 마찬가지로 아크릴레이트와 알키드 수지가 중합하여 피크 전과 후에는 완전히 다른 구조를 형성하고 있기 때문이다. 즉 상호 중합에 의해서 상분리가 형성되었기 때문이다. 따라서 점성을 점프와 마찬가지로 탄성율에서도 점프가 형성되는 것이다.

그리고 아크릴레이트의 중합으로 분자량이 무한대인 3차원 망목 구조가 형성되는 시간은 UV조사 후 3분 정도이다. 모노머 및 프리폴리머가 반응하여 독립된 운동성을 잃어버린 겔 상태로 되는 겔점이 모노머/알키드 수지 혼합계에 비해서 상당히 빨리 형성된다는 것이다. 이것은 프리폴리머가 혼합되어 있기 때문에 이것의 반응에 의해서 망목 구조가 형성되는 시간이 그 만큼 짧은 시간내에 이루어진다는 것이다. 상기와 같은 결과로부터 모노머/프리폴리머/알키드 수지 혼합계에 대해서 동적 점성 및 동적 탄성을 측정 결과로부터 중합에 의한 상분리가 형성되었음을 예측할 수 있었다.

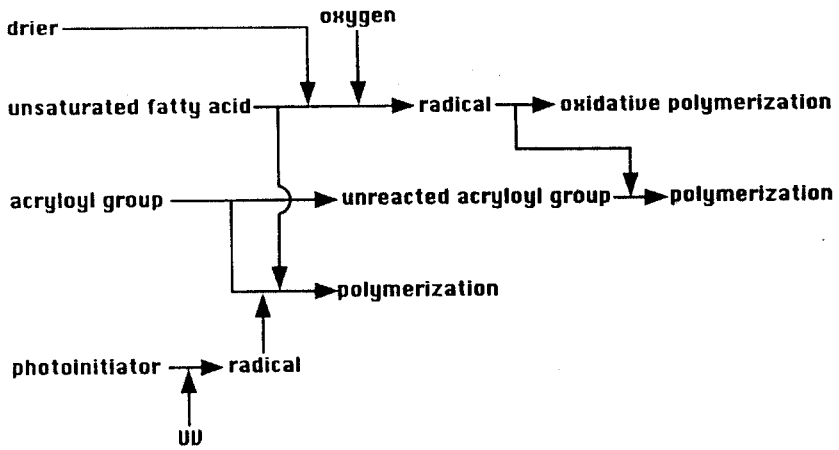


Fig. 11. Reaction mechanism of monomer/prepolymer/alkyd resin blends.

5. 결 론

1. 순수한 알키드 수지 및 모노머/알키드 수지 혼합계에 UV를 조사하여 경화특성을 검토한 결과 중합에 의한 상분리 피크는 나타나지 않았다.
2. 모노머/프리폴리머/알키드 수지 혼합계에 UV를 조사하여 경화특성을 검토한 결과 중합에 의한 상분리 피크를 관찰할 수 있었다. 이 중합 상분리 피크는 알키드 수지가 20wt%, 30wt%에 서만 관찰되었다.
3. 상기와 같은 결과로부터 모노머/프리폴리머/알키드 수지 혼합계를 이용하여 후막 UV잉크 및 중합 상분리를 이용한 새로운 기능성 재료의 개발 가능성이 있다고 할 수 있다.

참 고 문 헌

- 1) K. Katou and S. nagahara, UV硬化技術入門, 高分子刊行會, 129(1992).
- 2) 石川英宣外, 最新 UV硬化技術, (株)技術情報協會, 148(1991).
- 3) CMC, 新UV・EB硬化技術と應用展開, 295(1998).
- 4) 佐藤三男, UV/EB表面加工入門講座, 39(1992).
- 5) H. Yamashita, 熱硬化性樹脂, 11, 2, 48(1990).
- 6) CMC, 新UV・EB硬化技術と應用展開, 326(1998).
- 7) 液晶若手研究會編, 液晶ディスプレイの最尖端, 148(1996).