

광.열경화 prepreg 제조 연구(I)

김영근* · 신동혁* · 김영민* · 박종만** · 이재락***

Manufacture of Prepreg with Photo-curing System

Young-min Kim, Dong-hyok Shin, Young-keun Kim, Jong-man Park, Jae-rock Lee

Key Words : UV curing, Fiber sizes, Nanosil 700, Yellow effect

ABSTRACT

UV curing technology becomes important in various sectors of applications due to the high efficiency, environmental protection and saving energy. Above all, It is necessary to consider the formulation of glass fiber sizes in some detail to achieve this study since they are governed by the products to be made and their performance in the composites made form them. The effect of glass fiber sizes against UV curing system was investigated by the method of changing size formulation. Nanosil 700 was used in order to increase curing efficiency. Yellow effect was not observed at the 1% fiber sizer content.

1. 서 론

Light-induced 가교결합이라고 알려진 최초의 예는 4000 년 전 이집트 미이라에 싸는 천을 태양 광으로 경화시킨 것이다. 1940 년대에 이르러 UV 노출하에서 쉽게 중합되는 불포화 폴리에스테르 스티렌 인쇄 잉크에 대한 특허가 처음 출원되었고 60 년대에 목재 가공산업에 사용하기 시작하여 현재까지 광.열경화 수지가 수없이 개발되었다. UV 경화 수지는 쉽게 중합되는 특히, multiacrylate 수지가 많이 시판되지 시작하였다. 재래의 표면코팅(열경화성 코팅)과 비교하여 볼 때, 빠른 경화, 에너지 절약이라는 점 이외에 UV 경화가 상업적으로 급성장하고 있는 주된 이유는 공간절약, 오염 감소, 제품의 품질향상 등을 들 수 있다. 단점으로는 현재까지 가격이 약 3 배정도 더 비싸다는 점이다. 이런 system 을 복합재료 성형에 응용하

기 위해서 기존의 열 경화용 binder 나 sizer 와 같이 UV 의 강한 energy 에 황변현상을 일으키지 않는 새로운 binder 나 sizer 가 요구된다.

본 연구에서는 virgin fiber 에 부착되는 새로운 system 의 binder 개발을 수행함과 동시에 증 백효과를 얻기 위해 나노 실리카줄을 사용, 빛의 투과도를 높여 광.열경화 효과를 높였다.

2. 실험 및 결과

2.1 UV 경화 수지

UV 경화 수지는 이미 시판되고 있는 것으로서 아크릴 우레탄 계통이며 formulation 은 표 1 과 같다. Binder 의 경화(색갈) 조건을 잡기 위해 이 수 지를 사용하였다.

* ㈜케이피아이 기술연구소
** 경상대학교 고분자공학과
*** 한국화학연구원

표 1. UV 경화 수지의 조성.

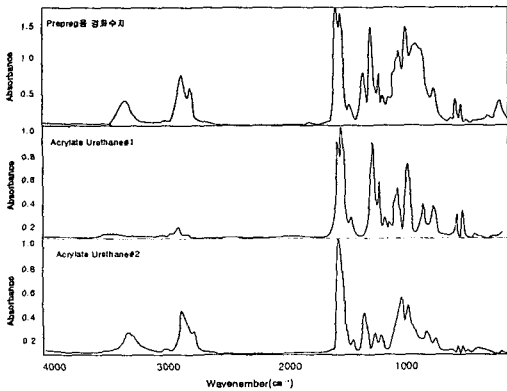
Ingredient	Parts by weight
Acrylated urethane oligomer	80
Tetraethylene glycol diacrylate	10
2-ethylhexyl acrylate	10
Benzoin isobutyl ether*	3

*Photo initiator

표 2. UV 경화 아크릴 수지의 spec.

적요	Spec.
점도	1000 cps ± 100
비중	0.98 - 1.00
경화능력	600 - 700 mm/J/cm ²
휘발분	100%
온도	30 - 40℃

그림 1. 분석표(FT-IR)



2.2 Binder 제조

일반적으로 유리섬유에 사용되는 유기계 합성 binder 는 광경화 에너지인 UV 에 부적합하다. 광 반응에 의한 산화작용 혹은 유기물을 분해시켜 황변, 초킹 등의 열화반응(degradation)이 일어나기 때문에 산화에 강한 binder 나 sizer 의 개발이 필요하다. 즉, UV 경화 수지가 우수하더라도 interface 에 색깔이 있거나 물성이 변화되면 빛의 투과가 방해되어 원하는 경화가 일어나지 않는다. 그리고 무기계 binder 가 이러한 복합재료 coating 용으로 부적합한 것은 두꺼운 피막을 형성하고 유리섬유 표면에 균일한 coating 이 어려우며 유연성, 내균열성 및 수지와와의 결합성이 좋지 않다. 따라서 본 연구에서는 표 3 과 같은 formulation 을 조절하여 사용하였다.

표 3. Starch 계 binder

Composition	% by weight
Dextrined starch	4.0 - 7.0
Hydrogenated vegetable oil	1.0 - 2.0
Cationic wetting agent (alkyl imidazoline dervative)	0.08 - 0.2
Emulsifying agent (polyoxyethylene)	0.08 - 0.14
Gelatine	0.03 - 0.05
Polyvinyl alcohol	0.04 - 0.07
Fungicide	0.01
Pine oil	0.005
Water	to 100

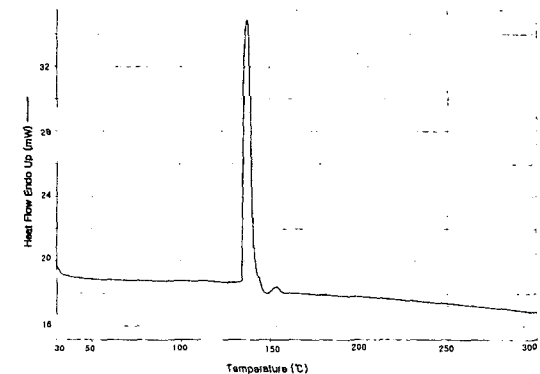
표 3 과 같은 조성의 binder 를 아래와 같이 제조 하였으며 당사의 생산 공정의 제조 line 과 일치하는 것으로서 starch 계 binder 를 emulsion binder 보다 우선적으로 두는 것은 무엇보다도 polymer(UV 경화 때문)가 적을 뿐만 아니라 접착성이 우수하여 표면 coating 이 용이하기 때문이다. Desizing 공정을 위해 starch 를 3.5%로 줄였으며 cation wetting agent 를 최대 1%까지 늘이고 전체 binder 함량을 1% 이내로 줄여 실험하였다.

◆ Binder 제조법

1. Main tank 속 연수에 starch 를 넣어 95℃에서 1 시간 cooking 한다.
2. 여기에 3400rpm homo mixer 를 이용, 채종유와 pine oil 을 넣는다(70℃로 냉각시킨다).
3. 유연제 역할을 하는 성분과 fungicide 를 용해시킨다. 50 - 60℃온도를 유지시키면서
4. 기타 cation wetting agent 와 emulsifying agent 를 넣고 희석시킨다(60℃유지).
5. NV : 4 - 5% / pH : 5 ± 0.5 / 온도 : 60℃

이 binder 의 DSC 분석 결과는 그림 2 와 같다.

그림 2. Binder 의 DSC 분석 결과



2.3 증백실험

광.열경화는 열경화 수지와와의 차이점이 여러 가지 있지만 무엇보다도 빛의 투과에 의한 경화이므로 투명해야 한다. 따라서 증백효과는 경화도를 높이기 때문에 binder 나 sizer 에 의한 황변효과 혹은 유색의 조건을 최대한 제거하는데 도움이 된다. 본 실험에서는 glass fabric 의 증백효과를 부여하기 위해 nano-silicasol 을 사용하였다. Nanosil 3%, 5%, 7%용액을 제조한 후 초산을 이용하여 pH 6 - 7 로 조절하여 실란처리액(A-174 : methacryloxy propyltrimethoxysilane) 3g 을 넣고 교반 사용하였다. Glass fabric 을 침적한 후 120℃에서 5 분간 건조, 증백효과를 측정하였으며 실험에 사용된 nano-silicasol 의 물성은 표 4 에 나타내었다.

표 4. Nanosil 의 물성표

항목	결과치
외관	투명
Particle diameter, Nm	10 ~ 15
Silica(as SiO ₂), Wt%	20.0
Particle charge	Negative
pH(at 25℃)	8.1
Viscosity, cps(at 35℃)	8
Specific gravity	1.2
어는점	0℃
안정성	반 영구적
Solvent	물

7% 이상까지 증백효과를 육안으로 관찰할 수 있었으며 10%이상에서는 부착물의 과다로 침전물을 형성하여 사용이 불가능(wetting agent 선택 요구) 하였다. 백색도계(Refractometer TC-6D : Tokyo Denshoku)를 사용하여 whiteness 를 측정하였으며 표 5 와 같은 결과를 얻었다.

표 5. Nano-silicasol 의 농도에 따른 백도.

시편 종류	백도(Whiteness)
미처리	76.5, 76.5
Nanosil 700, 3%	76.5, 76.6
Nanosil 700, 5%	77.8, 77.3
Nanosil 700, 7%	78.1, 78.6

2.4 경화 방법

일반적으로 400~800nm 파장 영역이 가시광, 200~400nm 가 자외선, ~0.3nm 의 X선이 있지만 전

자파 장치 측면에서 자외선이 가장 많이 사용되고 있다. 강한 energy 의 UV 조사하에서 쇼킹현상 및 황변현상이 가능한 적은 binder 를 개발하는 것이 본 연구의 목적이며 UV 경화 효율을 극대화시키기 위해 증백 및 실란 처리를 한 glass fabric 에 UV 경화 아크릴 우레탄 수지를 coating 하였다.

본 실험에서는 자외선 경화에 가장 많이 사용되고 있는 고압 수은등(2kW, 330V, 7.2A / 250~370nm)을 사용하여 1~10 분(함침→완제품)동안 조사하였다. 조사 후 완전 경화 여부는 Barcol 정도 50 을 기준으로 하였으며 건축용 mesh 제품에 coating 하여 경화 하였다. Coating 두께는 20 μm 정도가 적당하였으며 coating 피막이 두꺼울수록 표면의 자외선 흡수가 심하여 내부에 미경화 부분이 남아 있었다. 보강용 유리섬유에 수지를 coating, 경화시킨 후의 물성을 표 6 에 나타내었다.

표 6. 보강용 유리섬유/UV 경화 수지(완전경화물)

검사항목	규격	측정치
조직	레노	레노
사용사	경사	ECG 37 1/0
	위사	ECG 37 2/0
밀도 (본/inch)	경사	(2)6 ± 0.5
	위사	(2)6
폭(mm)	1000 ± 5	1000
두께(mm)	0.43 ± 0.03	0.44
중량(g/m ²)	150 ± 7.5	153
겉모양	양호할것	양호
인장강도(kg/in)	120 ± 5	123

3. 결론

1. Binder 조성에서는 UV 에 약한 polymer 를 제외시키는 방향과 starch 계 OH-기를 적게 포함시킨 것, cation wetting agent 를 1%까지 포함시켜 전체 binder 함량을 1% 이내로 처리한 것이 가장 좋은 결과를 나타내었다. 뿐만 아니라 polyvinyl alcohol 을 포함시키지 않는 것이 오히려 좋은 결과를 가져왔다.
2. 본 연구에 사용된 UV 경화 수지는 유기용제에 불용이므로 건축용 mesh 제품에 적합한 것으로 사료된다.
3. 열경화 건축용 mesh 제품보다 인장 특성이 오히려 높은 결과는 UV 경화시 가교밀도가 열경화보다 높아진 결과라고 사료되며 경도역시 열경화

mesh 보다 높았음을 알 수 있었다.

4. 내후성에 관해서 UV 경화는 외관상의 변화 및 변색이 관찰되지 않았다. 열경화성 수지가 태양광의 노출하에 약 3 개월 정도면 변색되는 것을 고려해 볼 때 광경화가 오히려 내후성이 우수하다는 것을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 21C 프론티어연구개발사업인 차세대 소재성형 기술개발사업에서 수행된 결과이며 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- (1) H. Wei, Y. Lu., W. Shi, H. Yuan and Y. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 80, 2001, pp. 51
- (2) C. Decker, T. Nguyen Thi Wiet, D. Decker and E. Weber-Koehl, *Polymer*, Vol. 42, 2001, pp. 5531
- (3) J. P. Fouassier, in : "Radiation Curing in Polymer Science and Technology(Vol. 2)" ed. By J. P. Fouassier and J. F. Rabek, pp. 1-61, Elsevier Applied Science, 1993
- (4) D. M. Walser, U. S. Pat. 4197349 (1980),
- (5) J. Molinier et al., U. S. Pat. 4244844 (1981)
- (6) R. Wong at al., U. S. Pat. 4137209 (1979)