

# 光重合 開始劑 添加量의 變化에 따른 Bisphenol A diacrylate UV 硬化film의 力學的 舉動

盧在浩 · 金星彬 · 孫世模

부산공업대학교 인쇄공학과

Dynamic Behavior on the Bisphenol A diacrylate UV curing film  
according to change of photoinitiator concentration

Jae-Ho Roh · Sung-Bin kim · Se-Mo Son

Dep.of Graphic Arts Engineering

Pusan National University of Technology

## Abstract

For the vehicle of UV ink formulated with prepolymer and/or reactive diluent, according to change photoinitiator concentration, we measured viscoelasticity of films of bisphenol A diacrylate cured by UV irradiation, investigated dynamic characteristics and structural changes.

## 1. 序論

자외선 으로 인쇄잉크를 건조시키는 자외선 경화형잉크(UV잉크)의 건조방식은 자외선의 조사에 의해 발생하는 광radical 중합반응을 응용한 것으로서 순간적인 고속경화가 특징이다.

이 방식은 최근에 들어와서 coating 및 over printing 그리고 접착제등의 광범위한 분야에 적용되고 있으며 인쇄분야에서는 잉크의 빠른 건조 속도로인한 작업시간의 단축과 무용제에 따른 환경측면 등에서의 잇점 등으로 그 사용이 점차 증가되어가는 추세에 있다고 하겠다.<sup>1)-4)</sup> UV잉크의 경화기구에서 광경화의 중심적 역할을 하는 vehicle의 주성분은 광반응성 수지인 oligomer 및 반응성 화석제인 monomer 그리고 광중합개시제(photoinitiator)로 구성되어 있으며 이들의 조성배합비에 따라 도포피막의 물리적 성질이 큰 영향을 받게 된다. 따라서, UV잉크의 광경화 현상에 있어서, 그 광경화 현상은 수지의 역학적 성질의 변화를 수반하고 있으며 그 수지의 역학적 성질의 변화를 고찰하는 것은 UV잉크의 경화과정을 이해하여 UV잉크의 제조측면에서 보면, 제 조건과 관계인자

들을 고려하여 설정하는 데 있어서 매우 중요하다 하겠다.<sup>5)-9)</sup>

본 연구에서는 UV잉크 vehicle 성분중의 oligomer와 monomer의 조성배합비를 변화시키고 또 그 혼합물에 광중합개시제의 첨가량을 변화시켜서 UV광 조사에 의해 형성된 고체피막의 점탄성을 측정하고 광중합개시제 첨가량의 변화에 따른 경화피막의 역학적 특성 및 구조변화를 비교 검토하였다.

## 2. 關係理論

환산변수법(reduced variable method)<sup>10)-17)</sup>

온도와 역학적 성질사이의 일반관계는 전형적으로 선형 점탄성 거동을 가지는 모든 무정형 고분자에서 관찰된다. Learderman, Tobolsky, Ferry는 여러가지 임의의 온도에서 측정한 무정형 고분자의 응력완화 data를 시간에 대한 곡선으로 수평이동 시키면 하나의 곡선으로 나타낼 수 있음을 밝혔으며, Tobolsky는 이것을 시간-온도의 중첩원리(time-temperature Super -position principle)라고 설명하였다.

즉 무정형고분자의 점탄성 거동이 온도의 단일 함수에 의한 단일 율속과정이라고 가정하고, 지금 무정형고분자에서의 완화기구에 대한 완화시간이 모두 같은 온도 의존성을 가지며 온도가 어떤 기준 온도(reference temperature:Tr) Tr에서 임의의 온도 T로 변하면 모든 완화 시간이 Tr에 대한 값  $a_T$  시간계수(time factor)배 또는 이동계수(shift factor)배가 된다고 할수 있으며, 따라서 환산완화 탄성을Er(t)를 식으로 나타내면 다음과 같다.

$$Er(t) = T_r \frac{\rho_r}{T_p} \times E(t). \quad \dots\dots\dots (1)$$

또한, Williams, Landel, Ferry는 많은 고분자에서 구한 이동계수  $a_T$ 의 온도 의존성이 일반적으로 다음과 같은 식에 의해서 나타낼 수 있다고 하였다.

$$\log a_T = \log \frac{\eta_0}{\eta_{or}} \left( T_r \frac{\rho_r}{T_p} \right) = - \frac{C_1(T-T_r)}{C_2+T-T_r} \quad \dots\dots\dots (2)$$

여기에서  $C_1, C_2$ 는 상수,  $\eta_{or}$ 은  $T_r$ 에서의 전단점도이고  $\eta_0$ 는  $T$ 에서의 전단점도,  $\rho_r$ 은  $T_r$ 에서의 밀도이고  $\rho$ 는  $T$ 에서의 밀도이다. (단, 고분자 점탄성 기구의 거동은 절대 온도 T와 밀도  $\rho$ 에 비례한다고 가정)

식 (1)을 환산시간에 대하여 대수 plot하고, 여러가지 온도에서의 곡선을 시간축에 따라 이동하면 하나의 합성곡선을 얻을 수 있는데, Ferry는 이 방법을 환산 변수법이라 하

였다.

식(2)에 대하여서는 고체고분자의 경우, 25°C에서의  $\rho_r$ 이나 100°C에서의  $\rho$ 나 거의 같고  $\rho_r \approx \rho$  또  $T_r/T = 298/373 \approx 0.79$ 이므로,  $T_r \rho_r / T \rho \approx 0$ 가 된다. 따라서 고체 고분자의 시간 환산법칙은 횡축 평행이동의  $\log a_T$ 배가 될 것이다.

한편, 경험적으로 알려진 고농도의 고분자 용액 및 용융물의 점도의 온도의존성을 나타내는 것으로써, Andrade의 점도식이 보편적으로 사용되고 있다.

$$\ln \eta = \ln A + \frac{\Delta H}{RT} \dots\dots\dots (3)$$

여기에서 A는 절대온도  $T = \infty$ 에 대한 점도에 상당하는 정수이고  $\Delta H$ 는 유동활성화 energy이며 R은 기체상수이다. 이 식(3)에서 점도가 전단점도  $\eta_o$ 이면 임의온도 T에 대한  $\eta_o$ 와 기준온도  $T_r$ 에 대한  $\eta_{or}$ 와 비에 대한 상용대수는 다음과 같다.

$$\log \frac{\eta_o}{\eta_{or}} = \frac{\Delta H}{2.303R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \dots\dots\dots (4)$$

식(4)의 좌변은 식(2)에서  $\frac{T_r \rho_r}{T \rho} \approx 1$ 로 하였으므로, 식(2)의 좌변  $\log a_T$ 와 같아진다.

$$\log a_T = \log \frac{\eta_o}{\eta_{or}} = - \frac{C_1(T - T_r)}{C_2 + T - T_r} = \frac{\Delta H}{2.303R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \dots\dots (5)$$

식(4)에서 보는 바와 같이, 활성화 energy  $\Delta H$ 는  $\log(\eta_o/\eta_{or}) \approx \log a_T$ 의  $1/T$ 에 대하여 plot한 기울기에  $2.303R$ 을 곱한 값이다. 이와 같이 하여 겉보기 활성화 energy  $\Delta H_a$ 를 식(5)에서 유도해 보면,

$$\Delta H_a = \frac{d\Delta H}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = 2.303R \frac{d \log a_T}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = 2.303R \frac{C_1 C_2 T^2}{(C_2 + T - T_r)^2} \dots\dots (6)$$

여기서,  $\Delta H_a$ 는 점도의 온도 의존성을 나타내는 척도가 되며, 활성화 energy가 클수록 점도의 온도에 의한 변화는 크며,  $\log a_T$ 와  $1/T$ 가 실제 직선관계에 있을 때 겉보기 활성화 energy를 구할 수가 있다.<sup>18)</sup>

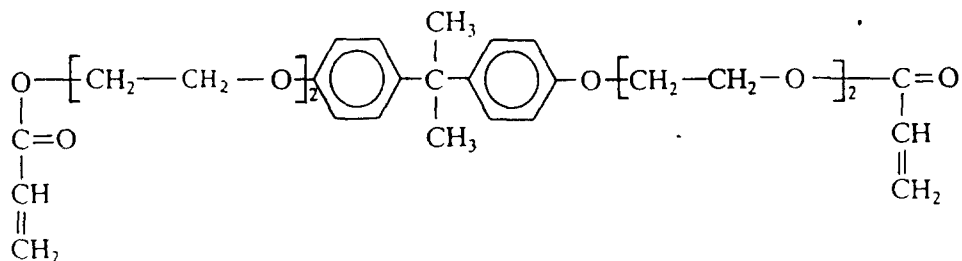
### 3. 實驗

#### 3.1. 시료

UV잉크의 Vehicle을 제조하기 위해서 다음과 같은 시료를 사용하였으며, 본 실험을 위한 시료의 조성은 Table 1과 같다.

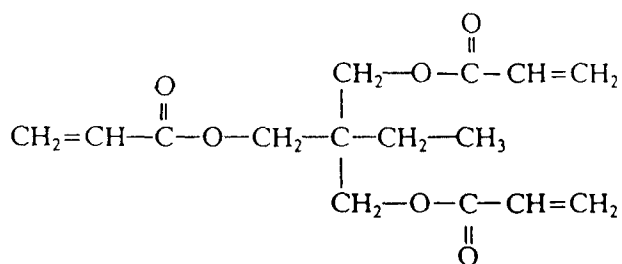
#### Oligomer

Bisphenol A diacrylate, modified BO  
 ( 상품명 : EB-600, 선경 UCB사 )  
 Mw:525 viscosity:3600 cp at 60 °C



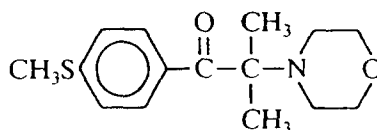
#### Reactive diluent

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



#### Photoinitiator

2-methyl-(4-(methylthio)phenyl)-2-morpholino-1-propane (MMTPMP)



Irgacure 907

table 1. Sample Formulation

Sample name	oligomer(g)	monomer(g)	photoinitiator(wt.%)
P-100	100		0.05 0.5 1 3 6 8
R-100		100	0.05 0.5 1 3 6 8
H-82	80	20	0.05 0.5 1 3 6 8
H-28	20	80	0.05 0.5 1 3 6 8

### 3.2. 시료의 제조

Oligomer와 monomer를 Table 1과 같은 중량비로써 homogenizer를 이용하여 약 60℃로 30분간 혼합 후, 광개시제를 첨가하여 1시간 동안 가열하면서 교반하였다. 교반 후 1시간 동안 60℃에서 정치한 다음, 시료 Vehicle을 glass판 위에 놓고 도포기를 이용하여 254 $\mu$ m 피막 두께로 도포하고 UV광을 조사 하였다. UV건조기는 80W의 고압 수은등을 사용하였으며 조사거리는 15cm로 하였다. 특히 공기중의 산소에 의해서 도포한 시료피막 표면에서의 radical중합이 저해되는 소광효과가 일어나지 않도록 Sample chamber의 내부에 질소 gas를 충전시켰다. 시료에는 광중합개시제의 UV광 흡수대인 300nm를 이용하기 위해 UV-30 filter를 통하여 UV광을 조사하였다. UV건조기의 개략도를 Fig.1에 나타내었다.

잔막분율측정 및 역학 특성의 측정은 시료에 대하여 UV광을 조사하고 24시간 10℃의 냉암소에 방치 후 측정하였다.

### 3.3. 잔막중량분을 측정

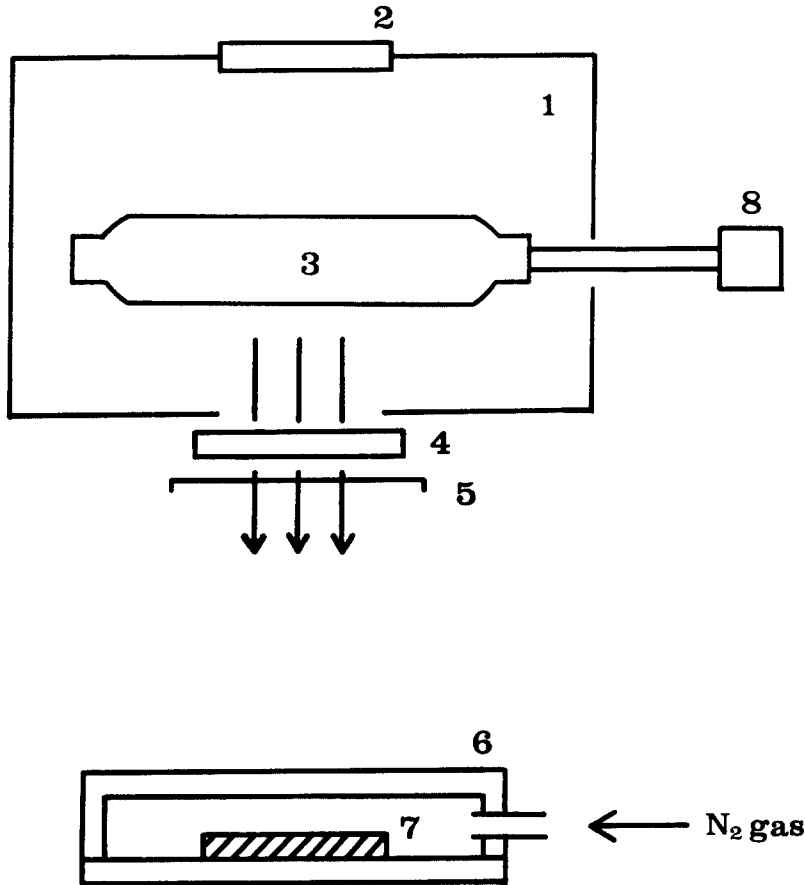
광개시제 첨가량의 변화에 따라 gel화 분율을 확인하기 위하여 잔막중량분율을 측정하였다. 노출조건은 3.2항과 같이하고, 광조사시간은 7초로 하였다. 광조사후의 경화건조된 시료를 Methyl-Ethyl-Ketone(MEK)용매에 48시간 침적시켜서 Sol분을 추출시키고 감압건조로 용매를 제거한 다음 24시간 냉암소에 방치후 잔막 중량을 측정하였다. 추출전후의 막중량비로 잔막중량분율을 결정하였다.

### 3.4. 정속신장시험

3.2항의 조건에서 제조한 시료에 대하여 3.3항과 같은 노출조건으로 조사한 후 UTM만능형인장 시험기(MODEL:EXT-62-LOE United Optical Extensometer)를 이용하여 정속신장속도 5mm/min, 측정온도 30℃로 하여 인장시험(tensile strength)을 하였다. 시편은 폭 1cm, 길이 5cm로 하였다.

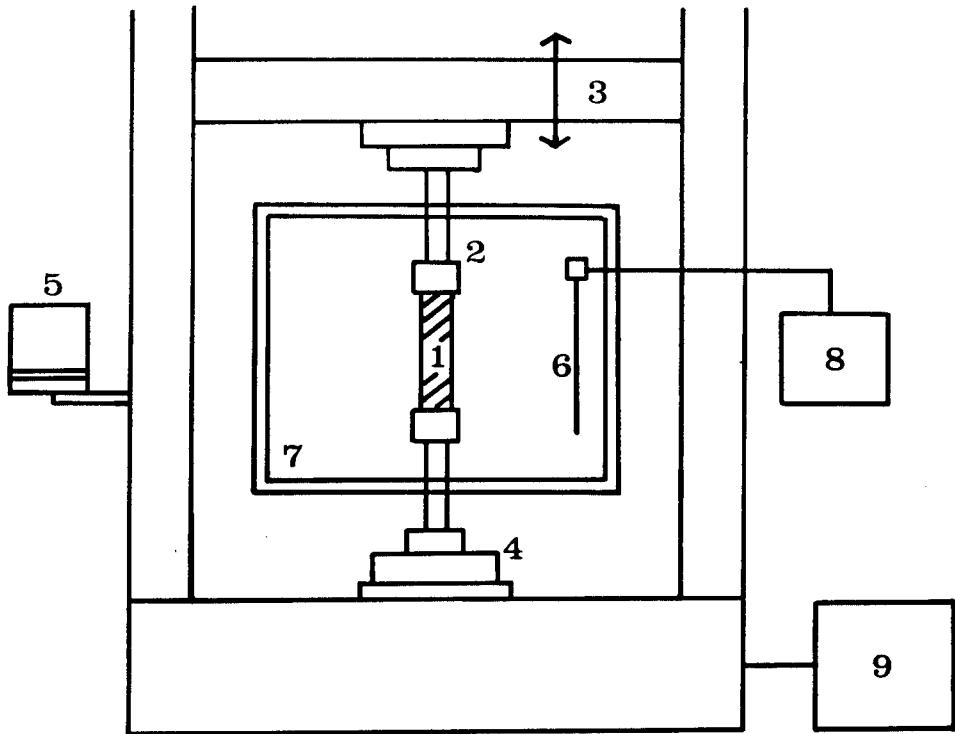
### 3.5. 응력완화시험

3.2항 및 3.4항과 같이 조정한 시료에 대하여 UTM만능형 인장시험기를 이용하여 응력완화 탄성율(relaxation modulus)을 측정하였다. 측정온도 범위는 25℃~50℃로 하고 시편에 가한 변형은 약 0.5% 미세 변형하여 일정 변형이 일어날 때 까지 신장 속도를 5mm/min로 하였다. UTM만능형 인장시험기의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다.



- 1 Light source chamber    2 Blower    3 Pressure  
 Mercury lamp    4 Light filter    5 Shutter    6 Sample  
 chamber    7 Sample    8 Power source

Fig. 1 Apparatus for UV irradiation.



- 1 Specimen 2 Clamp 3 Cross head 4 Load cell  
5 Laser extensometer 6 Thermometer 7 Heating chamber 8 Temp.control unit 9 Recorder

Fig. 2 Diagram for stress relaxation and tensile measurement.



4. 結果 및 考察

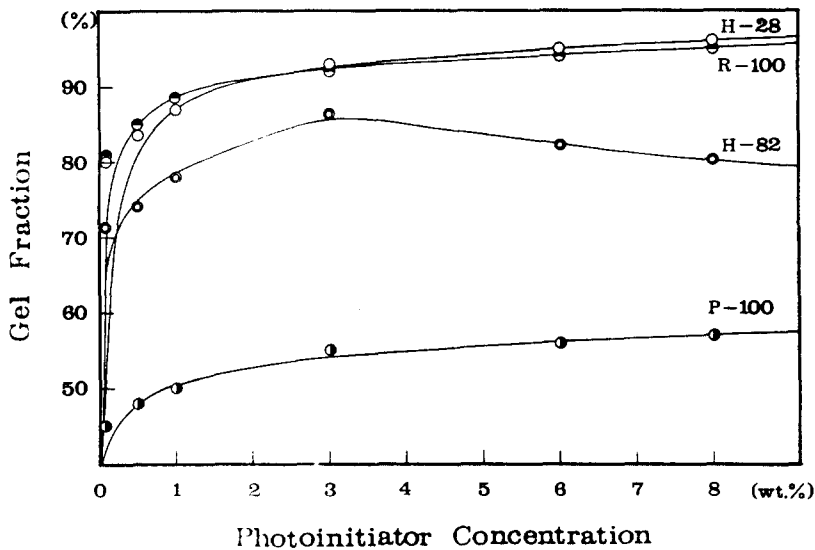


Fig. 3 Relation between photoinitiator added and gel fraction in H-28, R-100, H-82, P-100films

본 실험에서 사용한 광중합개시제의 첨가에 따른 gel화분율을 알아보기 위해 잔막중량 분율을 측정하였다. oligomer, monomer 그리고 oligomer 와 monomer의 조성배합을 달리한 vehicle에 광중합개시제의 첨가량을 0.05wt.%-8wt.%로 하여 그 변화에 대한 잔막중량분율의 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3의 그림을 보면 모든 시료에서 광중합개시제 첨가량의 증가에 따라 gel화 분율이 증가하고 있는 것을 볼 수 있다. 이것은 광중합개시제가 증가함에 따라 수지 내 가교 및 중합반응이 진행하여 gel화 분율이 증가하고 있는 것으로 생각된다. 2관능기의 oligomer로 구성된 p-100 피막에 있어서는 광중합개시제의 증가에 따른 gel화 분율은 다른 시료에 비해 상당히 둔하게 증가하여 첨가량 3wt.에서 거의 포화상태를 나타내며 약 55% 정도의 gel화 분율을 보이고 있다. 그러나 H-28 및 R-100 그리고 H-82피막의 gel화 분율은 광중합개시제 첨가량 0.05wt.%에서 이미 70% 이상의 비교적 고 gel화를 보이며 급격하게 연쇄중합반응이 진행하고 있는 것을 볼 수 있다. H-28과 P-100 피막의 곡선들을 비교해 보면, gel화 분율의 증가는 광중합개시제 첨가량 1wt.%까지 급격한 증가를 나타내며 3wt.% 이상에서는 90% 이상의 고gel화로

써 P-100 피막에 비해 약 2배의 gel값을 보이며 포화상태에 이르고 있다. gel화 분률이 광중합개시제 첨가량의 증가에 따라 포화하는 것은 가교반응이 진행함에 따라 수지내 분자쇄 관능기 이동도의 저하 및 자유체적의 감소로 인하여 그 이상의 gel생성이 어렵게 되는 것으로 생각된다. 특히 H-82 피막의 경우에 있어서는 첨가량 3wt.%를 정점으로 gel화 분률이 증가를 보이다가 감소하고 있는 것을 볼 수 있다.

이것은 광중합개시제에 의한 가교 중합반응이 그 첨가량의 증가에 따라 비례하지 않는다는 것을 잘 나타내고 있다. 즉 광중합개시제의 작용이 3wt.% 이상의 첨가량에서는 경화반응에 관여하지 않고 피막내 일정기간 미반응 상태로 잔존하는 것으로 생각된다.

Fig. 4 및 Fig. 5에 광중합개시제 첨가량의 변화에 대한 H-28 및 H-82피막들의 기계적 성질을 알아보기 위해 응력-변형(Stress-Strain)곡선들을 나타내고 그것으로 부터 구한 인장탄성률(tensile modulus)을 Table 2에 나타내었다. oligomer로 구성된 P-100과 monomer로 된 R-100 시료에서는 시편을 얻을 수가 없었으므로 H-28과 H-82의 시료에 대해서만 측정결과를 나타내었다. Fig. 4의 H-28 피막에 대한 응력-변형곡선을 보면 광중합개시제 첨가량의 증가에 따라 곡선의 초기 직선부의 기울기에 상당하는 인장탄성률과 곡선이 끝나는 파단점에서의 응력에 대응하는 파단강도가 증가하고 파단신장률은 감소하고 있음을 볼 수 있다. 이러한 것은 Fig. 5의 H-82 피막에서는 유사한 양상을 나타내 보이고 있지만 광중합개시제첨가량 3wt.% 이상에서는 인장탄성률과 파단강도가 감소하고 파단신장률 역시 감소하고 있다. 또, oligomer와 monomer의 조성배합비에 대한 기계적 성질을 비교하면 oligomer와 monomer의 함유비가 높을 수록 광중합개시제 첨가량이 증가함에 따라 인장탄성률과 파단강도는 증가하는 반면에 파단신장률은 감소하고 있다.

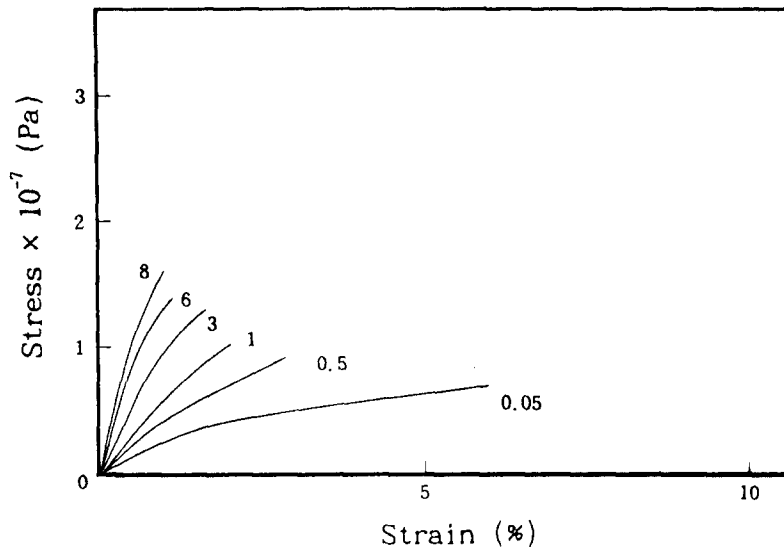


Fig. 4 Stress - Strain curves of H-28 films with various photoinitiator concentration. Numbers on the curves refer to photoinitiator concentration in weight%.

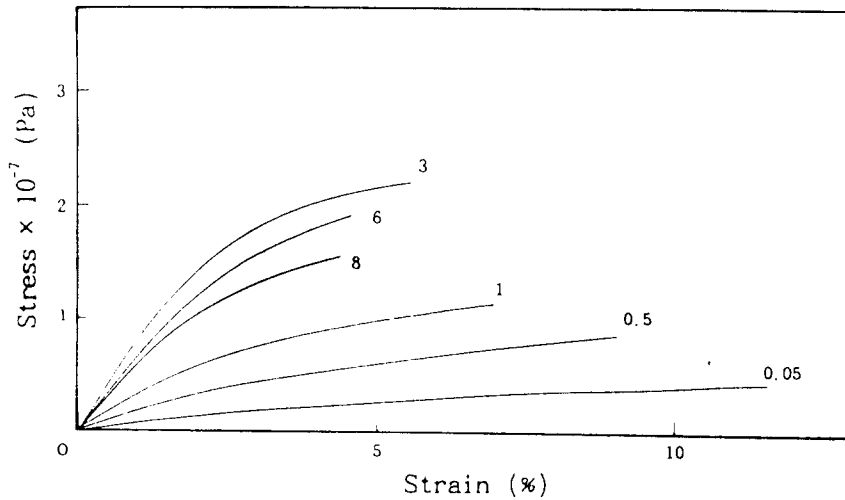


Fig. 5 Stress - Strain curves of H-82 films with various photoinitiator concentration. Numbers on the curves refer to photoinitiator concentration in weight%.

Table. 2 Tensile modulus (Young's modulus) E(MPa) of H-82, H-28 films

Photoinitiator concentration (wt.%)	Sample name	
	H - 82	H - 28
0.05	75	250
0.5	162	384
1	322	430
3	682	815
6	432	1213
8	447	1348

Table 2의 인장탄성률을 보면, 광중합개시제 첨가량에 대한 인장탄성률의 변화는 H-82 피막에 비해 H-28 피막이 큰 차이를 보이고 있으며 각각 경화피막의 3wt.% 첨가량에서의 인장탄성률은 1wt.% 첨가량의 인장탄성률의 약 2배에 달하고 있는 것을 볼 수 있다. 광중합개시제량의 증가에 대한 각 경화피막들의 파단강도를 Fig. 6에 나타내고 인장탄성률과의 관계를 비교하였다.

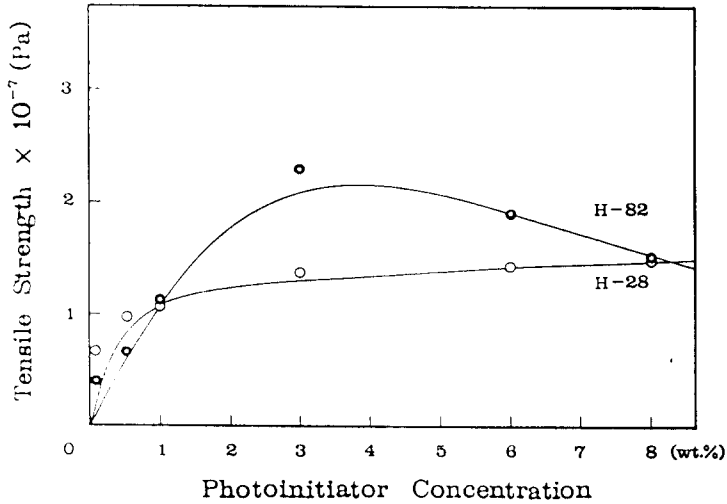


Fig. 6 Relation between photoinitiator concentration and tensile strength in H-82, H-28 films

Fig. 6의 H-28 피막의 곡선을 보면, 3wt.% 이상의 첨가량에서는 뚜렷한 증가현상은 나타나지 않고 포화상태에 이르고 있는 것을 볼 수 있다. 반면에 H-82 피막에서는 첨가량 3wt.%까지는 파단강도가 급격한 증가를 보이지만 그 이상의 첨가량에서는 감소하고 있다. H-28 피막의 광중합개시제 첨가량 3wt.% 이상에서는 파단강도는 거의 변하지 않고 있지만 인장탄성율은 증가하고 있다. 이것은 3관능기 monomer의 함유량이 많은 H-28 피막쪽이 최소한의 광개시제량으로도 급속하게 진행하게 되고, 보다 조밀한 망목구조를 형성한 포화gel을 생성하기 때문인 것으로 생각된다. 다음에 경화피막들에 대한 점탄성을 알아보기 위해 측정온도를 25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C, 50°C로 변화시켜서 응력완화시험의 측정결과를 Fig. 7에 나타내었다. 광중합개시제 첨가량 0.5wt.%에서의 H-82 피막의 측정값이다. 이 실측값을 이용하여 여러온도에서의 완화곡선에 시간-온도 중첩원리를 적용하여 하나의 완화탄성을 합성곡선을 구한 그림이 Fig. 8이다. 이와같은 방법으로 계산하여 얻은 H-82 및 H-28 경화피막들의 광중합개시제 첨가량의 변화에 대한 완화탄성을 합성곡선들을 Fig. 9 및 Fig. 10에 각각 나타내었다. 그림을 보면, 전체적으로 모든 피막에서 일정변형에 대한 응력은 측정시간의 경과에 따라 감소하여 장시간측에서 평형상태에 이르고 있는 것을 볼 수 있다. 단시간측에서는 피막의 경화정도에 따라 탄성계수는 약  $10^{8.3} \sim 10^{9.3}$ (Pa)정도의 높은 탄성값을 나타내고 있다.

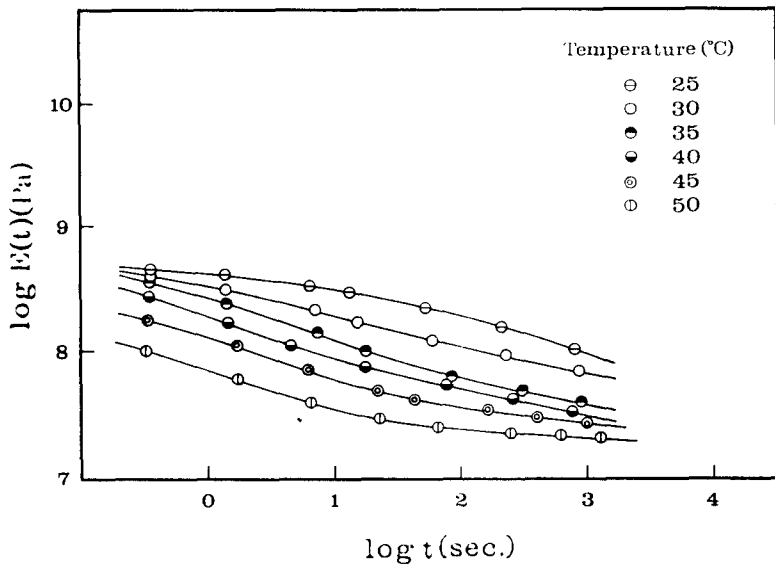


Fig. 7 Relation between measuring time and relaxation modulus of H-82 film(0.5wt.%) at 25°C ~ 50°C

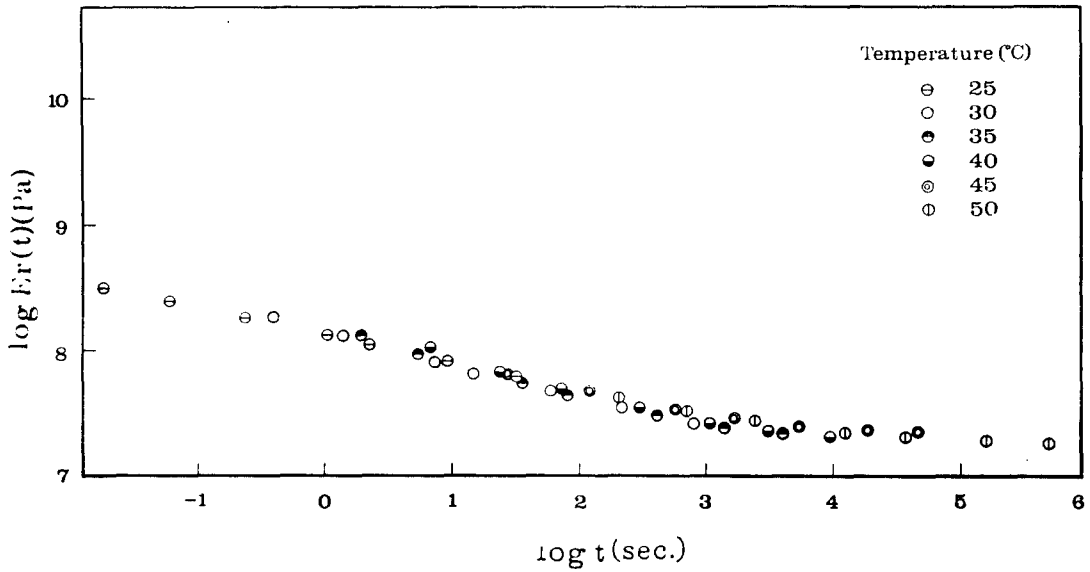


Fig. 8 Relation between measuring time and relaxation modulus of H-82 film(0.5wt.%)

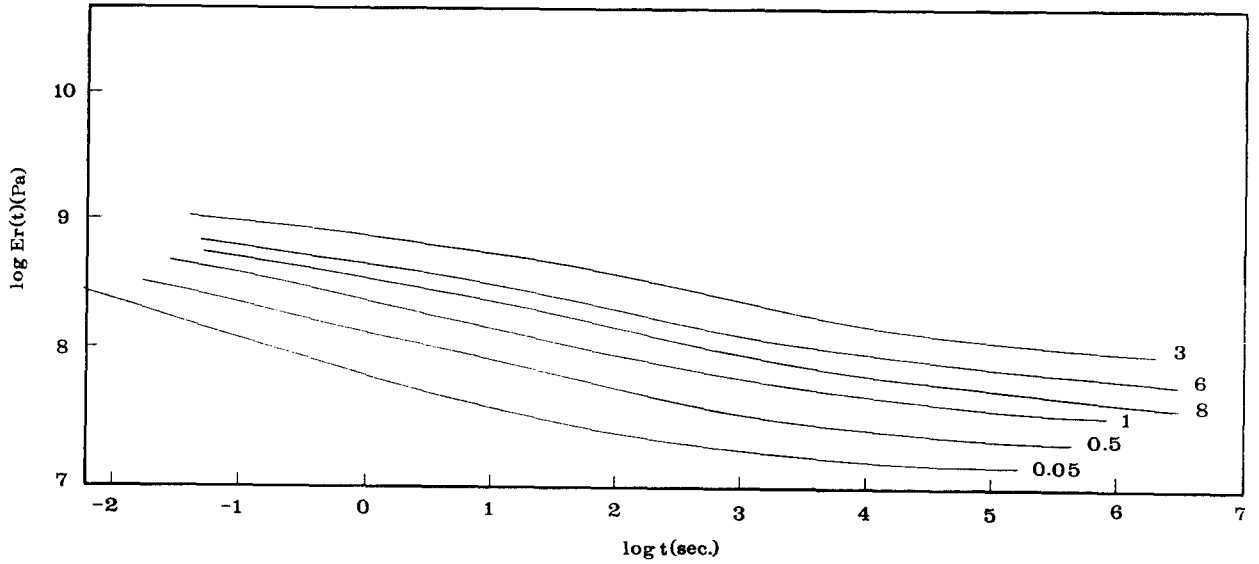


Fig. 9 Relation between measuring time and relaxation modulus of H-82 film with various photoinitiator concentration

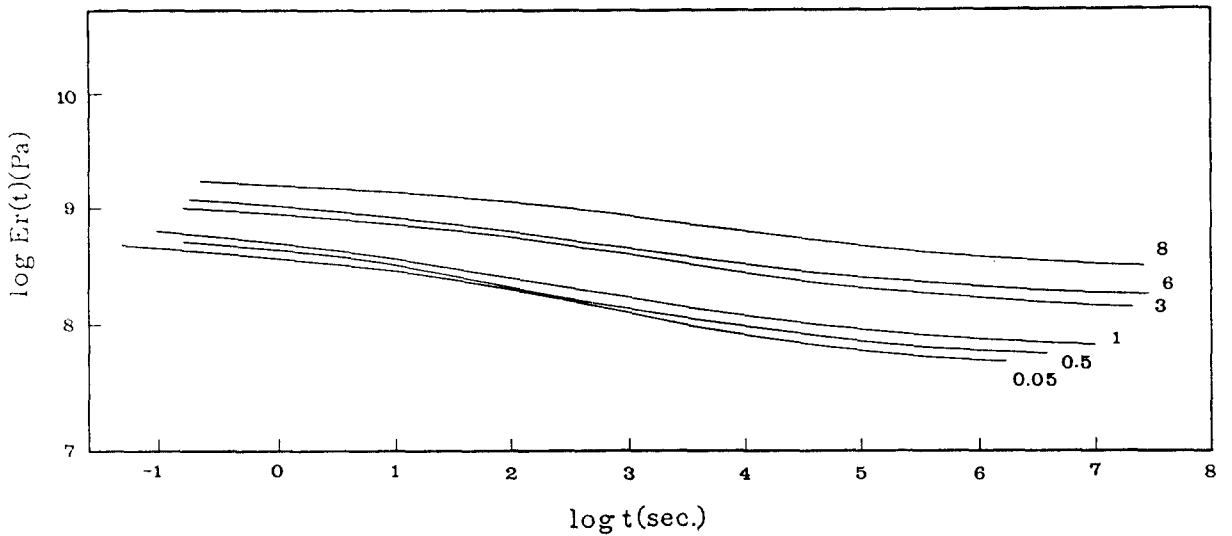


Fig. 10 Relation between measuring time and relaxation modulus of H-28 film with various photoinitiator concentration

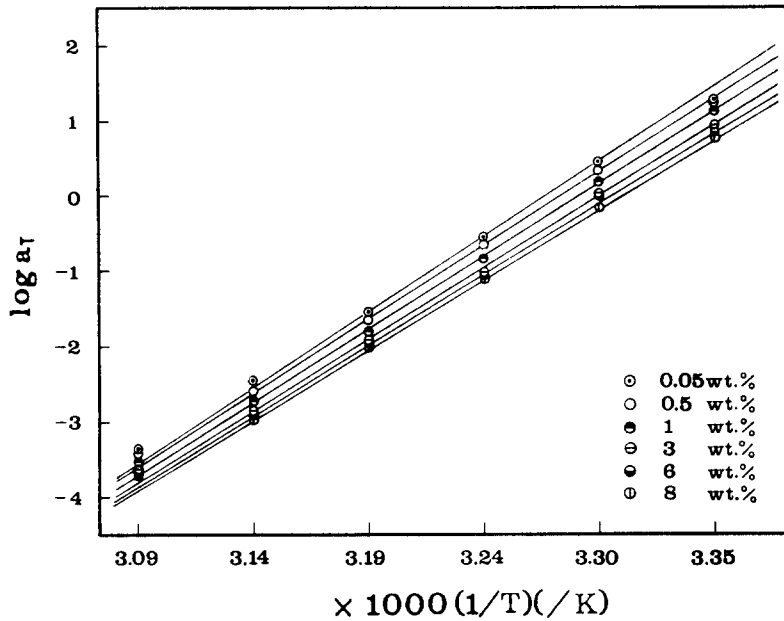


Fig. 11 Temperature dependence of the shift factor  $a_T$  with various photoinitiator concentration

Table 3. The values of  $\Delta H_a$  change according to increasing photoinitiator concentration

Photoinitiator (wt.%)	0.05	0.5	1	3	6	8
$\Delta H_a$ (kcal./mole)	18.15	18.04	17.88	17.53	17.38	17.30

Fig. 9의 H-82 피막의 곡선들을 보면, 측정시간의 경과와 함께 응력은 장시간측으로 감소하고 있고 광중합개시제량의 증가에 대해서는 첨가량 3wt.%에서 최대의 평형탄성값을 형성하고 있으며 완화탄성을 합성곡선의 전이영역이 장시간측으로 이동하고 있는 것

을 볼 수 있다. 또 Fig. 10의 H-28 피막의 곡선에서는 H-82 피막의 응력완화거동과 유사한 양상을 보이지만, 광중합개시제량이 증가할 수록 평형탄성율이 상승하고 있다. 평형탄성율의 상승은 가교밀도의 증가를 나타내며 전이영역의 장시간측으로의 이동은 가교밀도의 증가에 따라 분자쇄 관능기 이동도 저하, 자유체적의 감소에 기인한 것으로 생각된다. 또한 본 실험에서 실시한 광중합개시제 첨가량의 범위내에서는 완화탄성율 합성곡선들에서 종단유동영역에 상당하는 장시간측에서의 완화거동은 확인되지 않는다. 그것은 모든 시료에 대해서 최소한의 광중합개시제량으로 이미 3차원상의 망목구조가 형성되었기 때문인 것으로 판단된다. 한편, 이들 합성곡선에서는 분명하지 않지만, shift factor  $a_T$ 의 온도의존성은 H-28 피막에 비해 H-82 피막쪽이 더 크게 나타나고 있다. 이 shift factor  $a_T$ 의 광중합개시제 첨가량의 변화에 대한 온도의존성을 비교해 보기위해 각 경화피막들의  $\Delta H_a$ 를 구하였다.  $\Delta H_a$ 는  $\log a_T$ 를  $1/T$ 에 대해 plot하면, 그 기울기로부터 shift factor  $a_T$ 에 대한 겉보기 활성화energy  $\Delta H_a$ 를 구할 수 있고, 그 결과를 Fig. 11 및 Table 3에 나타내었다. Fig. 11의 그림을 보면, 광중합개시제량이 증가함에 따라 직선의 기울기값이 감소하고 있는 것을 볼 수 있고, 이것을 Table 3의  $\Delta H_a$ 값으로 쉽게 비교해 볼 수 있다. 즉  $\Delta H_a$ 값의 감소는 shift factor  $a_T$ 의 광중합개시제량의 증가에 따라 온도의존성의 감소를 나타내고 있다. 이것은 보다 조밀한 3차원상 망목구조를 형성하는 경화피막쪽이 탄성평형으로의 도달이 보다 지연되어 나타나는 것으로써 앞에서 나타난 완화탄성율 합성곡선으로 확인할 수 있다.

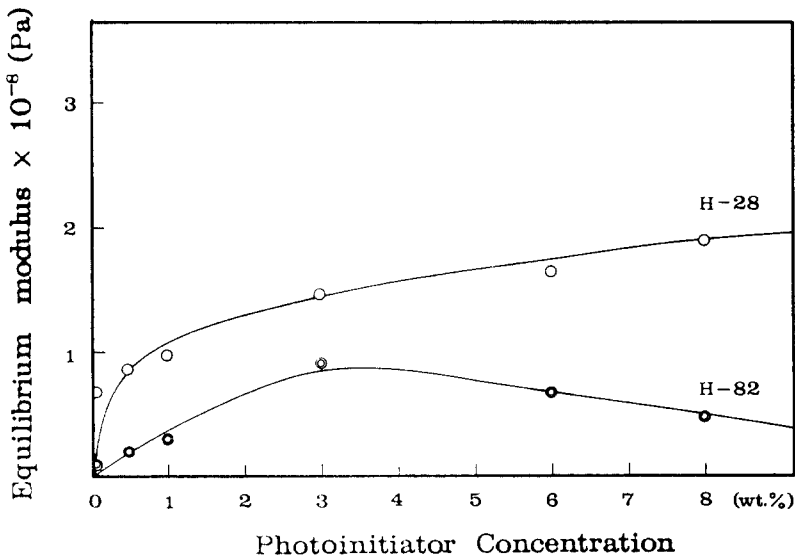


Fig. 12 Relation between photoinitiator concentration and equilibrium modulus of H-28, H-82 films



각 시료들의 광중합개시제 첨가량의 변화에 대한 완화탄성을 합성곡선 평탄부에서의 탄성값을 비교해 보기위해 Fig. 12에 평형탄성율을 나타내었다. 광중합개시제량의 증가에 따라 H-28 피막의 평형탄성율은 급격한 상승을 보이는 반면, H-82 피막에서는 첨가량 3wt.%까지는 완만한 상승을 보이다가 그 이상의 첨가량에서는 감소하고 있다. H-82 및 H-28 피막에서의 이러한 평형탄성율의 차이는 망목구조 형성과정의 차이에 의한 것으로 설명할 수 있다. H-28 피막에서는 비교적 최소한의 광중합개시제량으로 가교밀도의 급격한 증가가 진행되었지만 H-82 피막에 있어서는 광중합개시제량의 증가에 따라 분자쇄의 성장은 있었지만 가교밀도는 H-28에 비해 그다지 증가하지 않은 것으로 생각된다. 특히 H-82 피막의 3 wt.%이상의 첨가량에서는 수지내에서의 가교 중합반응으로 이미 포화상태에 이르고 있어 그 이상의 광중합개시제는 경화반응에 관여하지 않고 미반응상태로 잔존하여 피막의 물성 및 특성에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

## 5. 結論

광중합개시제 첨가량의 변화에 따라 생성된 UV경화피막의 역학적 특성 및 구조변화를 비교 검토한 결과,

- 1) 광중합개시제량의 증가에 대한 피막의 경화에 따른 차이를 보면, 첨가량 3 wt.%에서 거의 포화gel을 형성하였다.
- 2) 광중합개시제량의 증가에 따라 인장탄성율과 파단강도가 증가하고 파단신장율은 감소하였다.
- 3) 피막의 경화에 따라 완화탄성을 합성곡선의 전이영역이 장시간축으로 이동하고 평형탄성율의 상승이 밝혀졌으며 shift factor  $a_T$ 의 온도의존성은 감소하였다.
- 4) oligomer와 monomer의 조성배합비에 따른 차이에 대해서는 3관능기를 가진 monomer의 함유량이 많을 수록 보다 조밀한 3차원상 망목구조를 형성하였다.
- 5) 가교밀도가 증가함에 따라 피막의 stiffness는 증가하고 flexibility는 감소하였다.

參 考 文 獻

- 1)井本,角田,他: UV.EB 硬化技術,總合技術センター(1982)
- 2)加藤清視, 紫外線 硬化システム,總合技術センター, p.65,(1989)
- 3)"UV curing:Science and Technology",S.P.Pappas,Ed.,Technology Marketing Corp., Norwalk(1985)
- 4)"Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings,Inks and Paints". P.K.T.Oldering,Ed.
- 5)"The Printing Ink manual", R.H.Leach,4th Ed., VNR(International)Co.Ltd.(1988)
- 6)田井一孝, "UV硬化型 インキ",日本印刷學會誌,Vol.31(2),pp.111-117,(1994)
- 7)M.J.Hanrahan:The Effect of Trapped Radicals and Monomers, J.Rad.cur./Rad.cur.(1991)
- 8)山岡亞夫 編:フォトポリマーハンドブック,フォトポリマー懇話會(1989)
- 9)相原次郎,一見敏男,根本雄平 編:印刷インキ技術,シエムシ-(1982)
- 10)이동녕 外 共譯:변형및 파괴역학, 회중당(1992)
- 11)小野木重治:化學者のための レオロジー-, 化學同人(1989)
- 12)村上謙吉:やさしい レオロジー-, pp.140,産業圖書(1988)
- 13)M.L. Williams,R.F.Landel,J.D.Ferry: J.Am.Chem.Soc.,Vol.77,pp.3701(1955)
- 14)M.L. Williams:J.Phys.Chem.Vol.59,pp.95(1955)
- 15)E.N.da Andrade:Nature,Vol.125,pp.309(1930)
- 16)A.V.Tobolsky:Properties and Structure of Polymers,John Wiley and Son,N.Y(1960)
- 17)J.D.Ferry:Viscoelastic Properties of Polymers,2nd Ed. John Wiley and Son,N.Y(1960)
- 18)A.V.Tobolsky,K.Murakami:J.Poly.Sci.,Vol.40,pp.43(1959)