

UV경화수지와 알키드수지 복합재료의 상분리 구조와 물성

우진호 · 조상훈 · 민경재 · 남수용 · 大坪泰文* · 최정병**
부경대학교 화상정보공학부, *일본Chiba대학공학부 도시환경 System학과
** 시립인천전문대학 화상매체과
(2000년 7월 22일 접수, 2000년 8월 19일 최종수정본 접수)

Induced phase separation configuration and property of UV curable resin and Alkyd resin blend material

*Jin-Ho Woo · Sang-Hoon Cho · Kyung-Jae Min ·
Su-Yong Nam · Yasufumi Otsubo* · Jung-Byung Choi***
Dept., of Graphic Arts Information, Pukyong National University, Pusan 608-739
*Dept., of Urban Environment System, Chiba University, 263 Chiba, Japan
**Dept., of Imaging Media Technology, Junior College of Inchun
(Received 22 July 2000, in final form 19 August 2000)

Abstract

The UV curing industry is one of the most wide application fields in the coating and printing inks industry. Applications extend to general coating for paper, board, wood, tapes, compact discs and holograms, ink, photoresists for imaging processes and adhesives for welding and sealing in circuit boards. The UV-curing resins have advantages of quick set, space saving, clean environment and efficient use of energy. The purpose of this study has been to control of morphology structures consist of UV-curing resins and alkyd resins. Therefore, we are investigated with regard to rheology properties on the exposure to UV-curing, structures and mechanical properties for curing films.

1. 서 론

3차원 망목 구조로부터 이루어진 고분자 내에 비상용성 물질인 저분자를 분산시킨 불균일 혼합계는 새로운 기능성 재료로서 기대되고 있다.¹⁻⁴⁾ 무한대의 분자량을 가진 겔 상태의 고체를 연속상으로 형성시키기 위해서는 중합 상분리가 가장 실용적이지만 형성조건에 따라서 혼합계의 구조와 물성이 크게 변하기 때문에 이것을 제어하기는 상당히 어렵다.⁵⁻⁶⁾

본 연구의 최종적인 목적은 상분리에 의한 불균일 구조의 제어이기 때문에 여기에서는 그 기초연구로서 UV경화형 아크릴레이트/알키드 수지 혼합계의 상분리에 의한 레올로지 특성, 경화필름의 구조 및 물성에 대해서 검토하는 것을 목적으로 하였다.

2. 실 험

2-1 시료

(1) UV 중합성 모노머

반응성 희석제로서 사용한 UV경화형 모노머는 분자구조가 서로 다른 2가지를 사용하였다. 각각 모노머의 물성과 특징은 다음과 같다.

① 9-EGDA(Polyethyleneglycol diacrylate : 선경UCB)는 2관능성 모노머로서 외관은 담황색 투명액체이며, 특징으로서는 분자 구조로부터 알 수 있듯이 관능기간 거리가 떨어져 있기 때문에 유연성이 우수하며, 경화속도가 빠르고 저피부 자극성(저독성), 수용성, 저수축성을 가지고 있다.

② TMPTA(Trimethylolpropane triacrylate : 선경UCB)는 3관능 모노머로서 외관은 담황색 투명액체이며, 특징으로서는 내열성, 내후성, 내약품성, 내마모성 양호, 고가교 밀도성, 희석성 양호, 고광택도성을 가지고 있다.

Table 1. Properties of monomer

Acrylate	Functionality	Viscosity (cps, 25°C)	Molecular weight	Specific gravity	Refract ratio	P.II
9-EGDA	2	40~60	522	1.11~1.12	1.467	0.9
TMPTA	3	90~140	296	1.10~1.12	1.475	2.8

(2) UV 중합성 프리폴리머

EB-600(선경 UCB)은 2관능 epoxyacrylate로서 비중은 1.2정도이며, 분자량은 515, 점도는 2,000~4,000(cps, 60°C)이다. 특징으로서는 반응성, 내화학적, 내용제성, 용해성이 우수하다.

(3) UV 중합개시제

모노머 및 프리폴리머와 중합을 위한 광중합 개시제로서는 내부경화성이 우수한 Igacure-907(일본화약)과 표면 경화성이 우수한 Igacure-184(일본화약)를 사용하였다. 광중합 개시제 농도에 의해 반응속도를 검토한 결과 아크릴레이트기에 대해 3%가 가장 우수하였고 비율은 I-184 : I-907을 95 : 5로 혼합하여 사용하였다.

(4) 알키드 수지

모노머와 혼합하는 프리폴리머로써 분자량이 3000인 변성 알키드 수지를 사용하였다. 알키드 수지는 합성수지 도료재료로서 넓게 이용되고 있고, 특히 다염기산이나 폴리올을 변성시킨 경우로 무수프탈산의 에스테르화 속도는 빠르고, 글리세린과 반응하기 쉬운 제 1급 알콜기와 에스테르화 반응을 하고 있기 때문에 지방산은 글리세린의 2급 알콜기와 에스테르화 반응을 한다. 여기서는 알키드 수지의 함량에 따른 여러 가지 특성에 대해 알아보았다.

(5) 코발트

코발트는 순수한 알키드 수지의 건조제로서 코발트 농도에 따라 알키드 수지 반응속도를 검토한 결과 알키드 수지 비율에 대해 2.5%가 가장 우수하였기 때문에 이번 실험에서도 알키드 수지 비율에 대해 2.5%를 사용하였다.

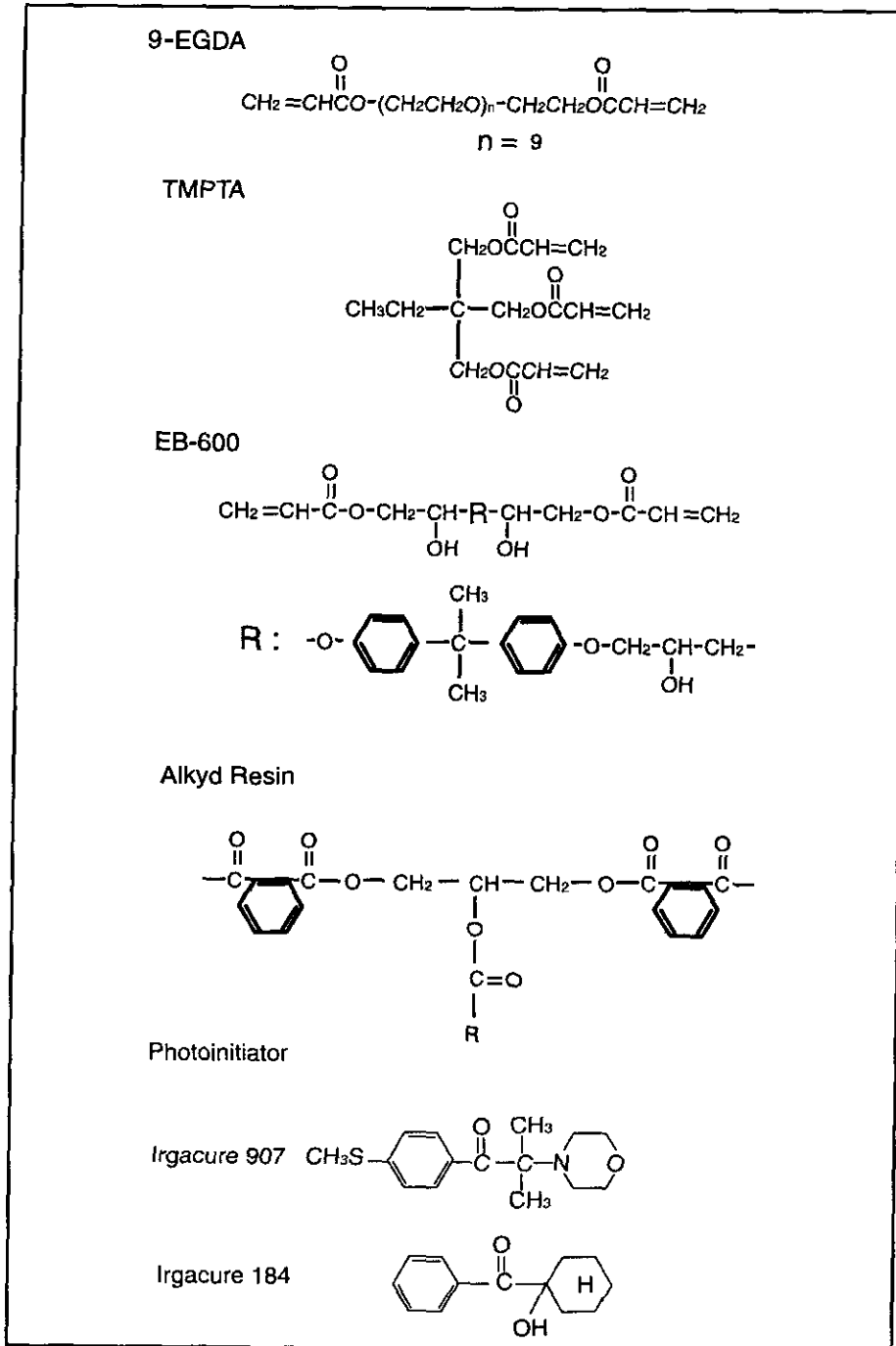


Fig. 1. Chemical Structures of UV-curable Monomer, Prepolymer, Alkyd Resin and Photoinitiators.

Table 2. Blend systems of monomer/prepolymer/alkyd resin

Sample No.	9-EGDA (wt%)	TMPTA (wt%)	EB-600 (wt%)	Ratio	Alkyd (wt%)	Cobalt (wt%)	Photoinitiator (wt%).	
							I-184	I-907
1	25	25	50	100:0	0	0	3	
							95	5
2	22.5	22.5	45	90:10	10	2.5	3	
							95	5
3	20	20	40	80:20	20	2.5	3	
							95	5
4	17.5	17.5	35	70:30	30	2.5	3	
							95	5
5	15	15	30	60:40	40	2.5	3	
							95	5

2-2 측정

(1) 동적점탄성 측정

혼합계의 경화 거동을 검토하기 위해 모노머/프리폴리머 혼합계에 알키드 수지를 0%, 10%, 20%, 30%, 40wt%를 첨가하여 동적 점탄성을 측정했다. 동적 점탄성은 Rheo-stress RS 150(Haake Germany)를 이용해 측정했다. 동적 점탄성 측정에 사용한 UV조사 장치는 200W 크세논 수은램프 (시료대와 램프의 거리 10mm일때 UV강도는 365nm에서 2,000mW/cm²)를 사용하였다.

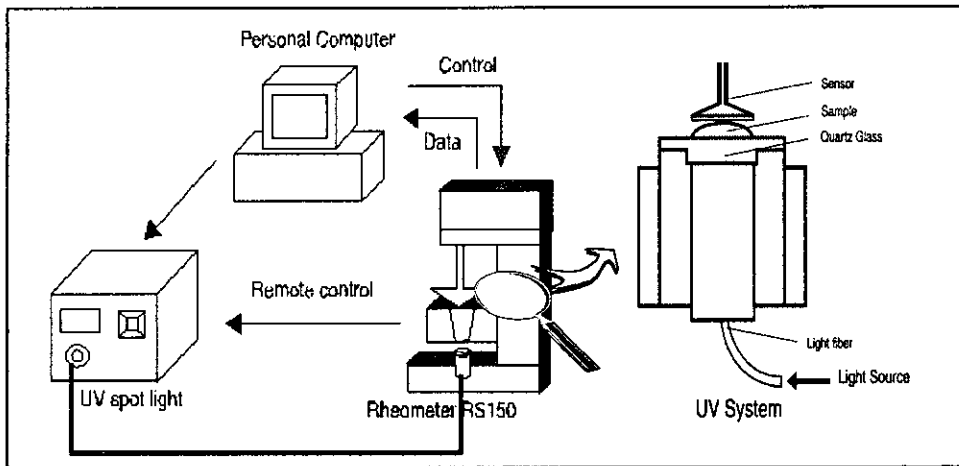


Fig. 2. Schematic diagram of apparatus for measurements of Viscoelasticity.

측정온도는 25℃로 하고 UV램프와 시료대의 거리는 7cm, 피막두께는 100 μ m로 하였다. 그리고 모든 시료에 대해서 균일한 피막을 형성시킨 후에 경화시키기 위해서 처음 1분간은 UV를 조사하지 않고 일정한 응력만을 가하여 측정하였다. 동적 점탄성 측정 장치의 개략도는 Fig. 2에 나타내었다.

(2) 표면구조 측정

표면구조는 화상분석기(OPTIMAS 6.2)와 광학 현미경(OLYMPUS BX60)을 이용하여 측정하였다.

(3) DSC(Differential Scanning Calorimetry)측정 및 필름 인장강도

DSC 측정은 Perkin-Elmer사(USA)를 사용하였다. 필름인장강도 실험은 Autograph (AGS-500D, Shimadzu, Japan)를 사용하였다. 이때 측정 조건으로서 test speed와 chart speed는 0.5mm/min, 측정온도는 30℃로 실험하고, 시료의 두께 및 폭은 각각 100 μ m, 0.4 \times 2cm로 하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

UV경화형 모노머/프리폴리머/알키드 수지 혼합계의 경화과정에 있어서 레올로지 특성을 검토하여 얻어진 결과를 Fig. 3~Fig. 8에 나타냈다. UV조사 과정에 있어서 동적 점탄성 측정에서는 처음에 1분간은 UV를 조사하지 않고 응력만 가하여 측정하였다.

먼저 모노머/프리폴리머/알키드 수지 혼합계의 경화특성을 검토하기 위해서 경화과정에 있어서 동적 점성을 변화를 측정하여 얻어진 결과를 Fig. 3에 나타냈다. Fig. 3으로부터 알 수 있듯이 알키드 수지 함량이 0wt%일 경우를 제외하고는 상분리에 의한 피크가 나타나 있음을 알 수 있다. 즉, 알키드 수지가 10wt%일 경우에는 약 11분 정도, 15wt%일 경우에는 14분 정도, 20wt%일 경우에는 29분 정도, 30wt%일 경우에는 49분 정도, 마지막으로 40wt%일 경우에는 broad한 피크가 약 95분 정도에서 나타남을 알 수 있다. 동적 점성을 결과로부터 알키드 수지 함량이 증가될수록 상분리 피크는 장시간축으로 이동됨을 알 수 있다. 이것은 알키드 수지 함량이 많을수록 중합속도가 지연되기 때문에 상분리가 서서히 일어난다는 것을 의미한다.

Fig. 4에는 모노머/프리폴리머만으로 이루어진 혼합계의 UV경화 과정에 있어서 동적 탄성율을 측정하여 얻어진 결과를 나타냈다. 동적 점성율 측정 결과와 마찬가지로 상분리 피크가 나타나지 않음을 알 수 있다. 저장 탄성율(G')은 약 20MPa정도였다.

상기와 같은 방법으로 모노머/프리폴리머/알키드 수지 혼합계에 대해서 UV경화 과정에 있어서 동적 탄성율(G') 및 손실 탄성율(G'')을 측정하여 얻어진 결과를 Fig. 5~Fig. 8에 나타냈다. 어느 결과이든 동적 점성율 측정 결과와 마찬가지로 상분리 피크가 나타나 있음을 알 수 있다. 단지 알키드 수지 함량이 증가될수록 전이 피크는 장시간 방향으로 이동되는 것과 상분리가 시작되어 피크에 이르기까지의 시간이 길어짐을 알 수 있다. 그리고 상분리가 이루어진 후에 동적 탄성율은 알키드 수지가 전혀 포함되지 않은 혼합계에 비해서 조금 낮은 10MPa이하임을 알 수 있다. 이것은 그만큼 유연성이 풍부함을 나타낸 것이다.

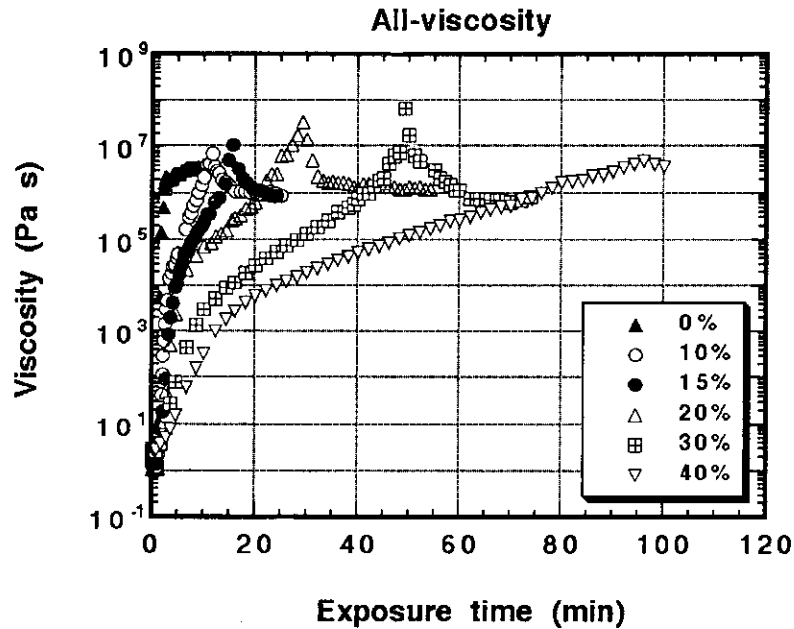
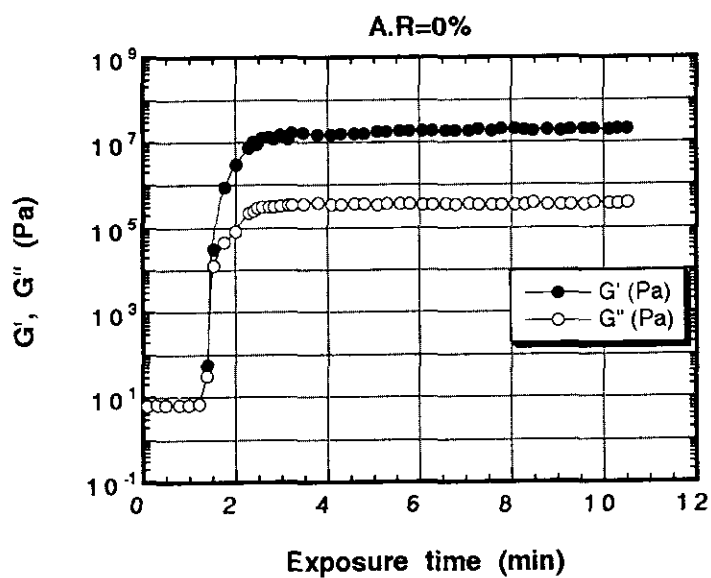
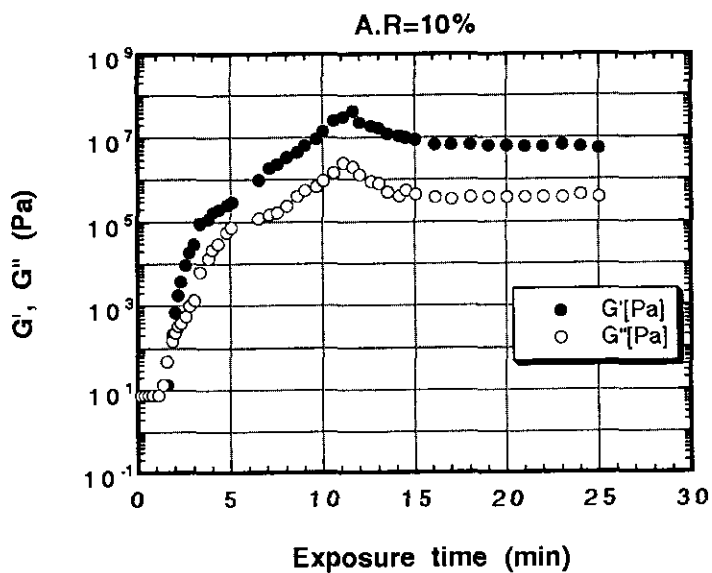


Fig. 3. Behavior of dynamic Viscosity for acrylate / alkyd resin blends.



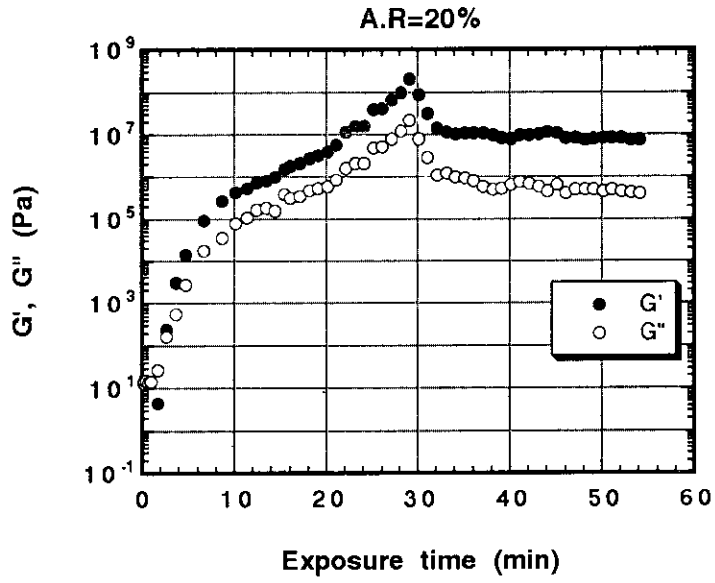
(a) Alkyd resin = 0 wt%

Fig. 4. Behavior of dynamic viscosity for acrylate / alkyd resin blends.



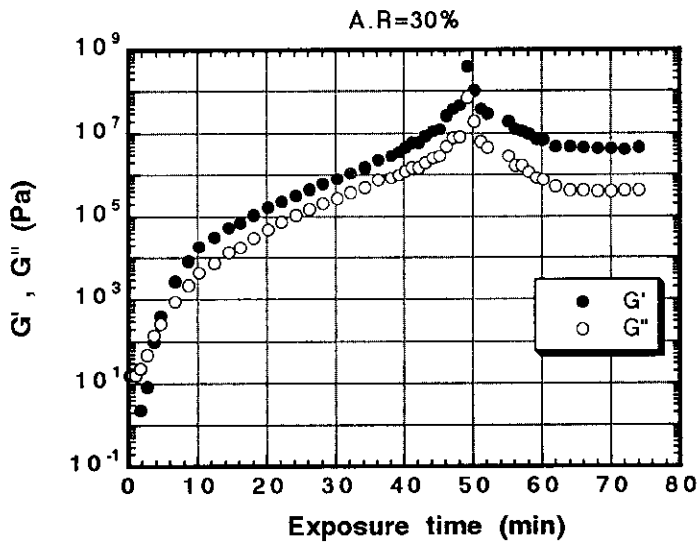
(a) Alkyd resin = 10 wt%

Fig. 5. Behavior of dynamic viscosity for acrylate / alkyd resin blends.



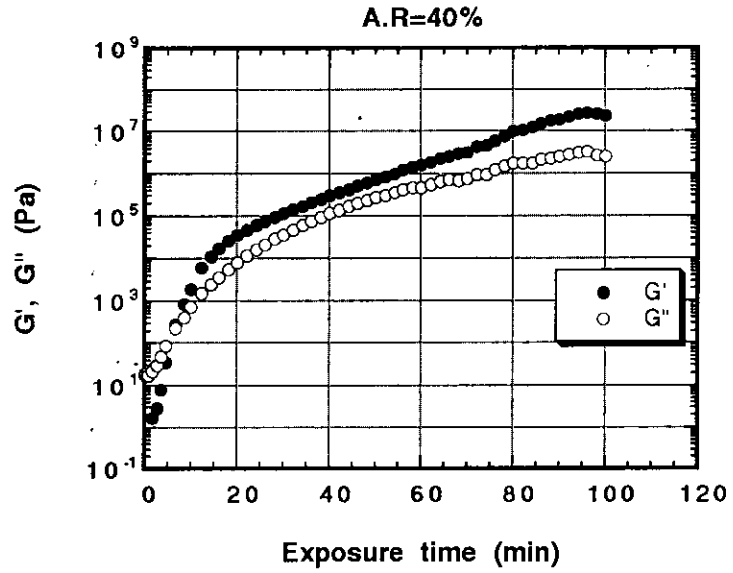
(a) Alkyd resin = 20 wt%

Fig. 6. Behavior of dynamic viscosity for acrylate / alkyd resin blends.



(a) Alkyd resin = 30 wt%

Fig. 7. Behavior of dynamic viscosity for acrylate / alkyd resin blends.



(a) Alkyd resin = 40 wt%

Fig. 8. Behavior of dynamic viscosity for acrylate / alkyd resin blends

중합 상분리가 이루어진 경화필름의 표면 구조를 검토하기 위하여 광학 현미경으로 촬영한 결과를 Fig. 9에 나타냈다. 이 결과를 좀 더 알기 쉽게 화상분석기를 이용하여 3차원적으로 나타내면 Fig. 10과 같다. Fig. 9와 Fig. 10으로부터 알 수 있듯이 알키드 수지 함량이 20wt%일 경우에 가장 균일한 상분리가 형성됨을 알 수 있다.

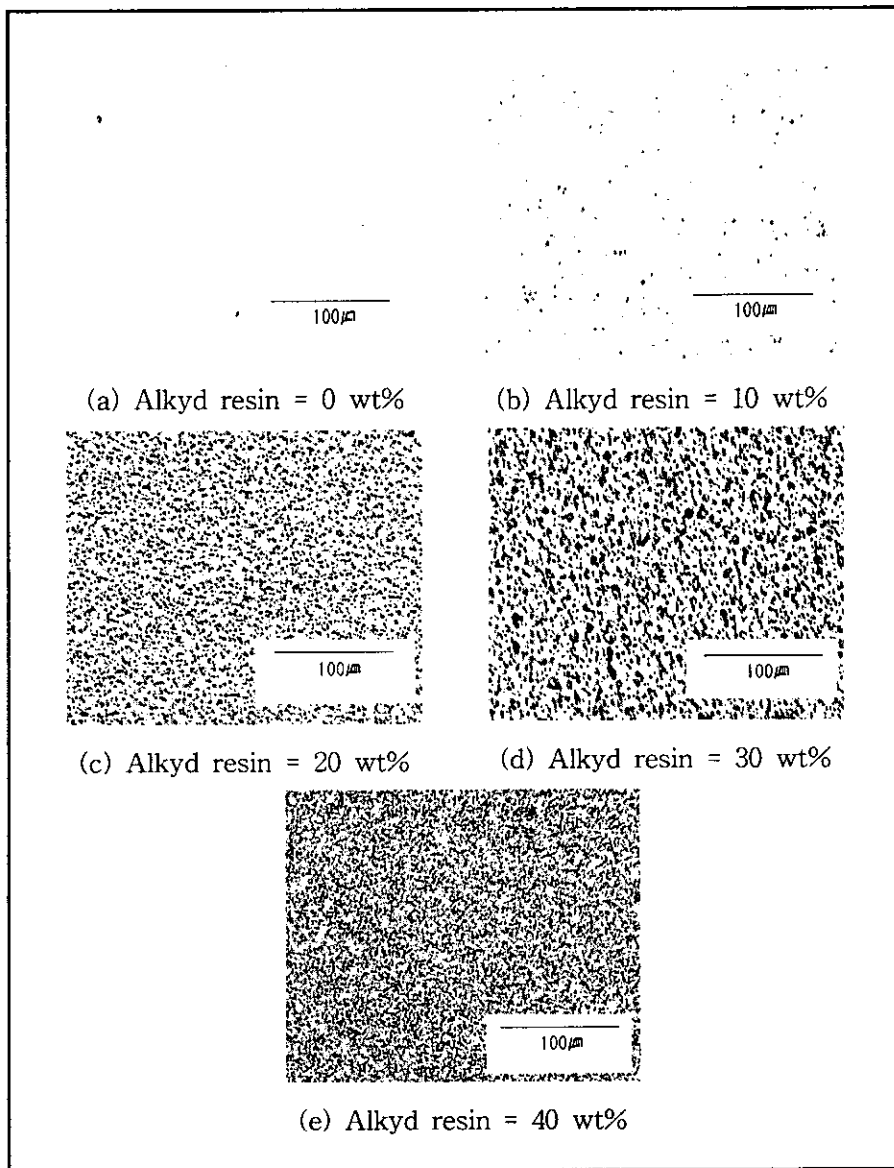


Fig. 9. Optical microscope picture showing polymer film formed for exposure time 50 min.

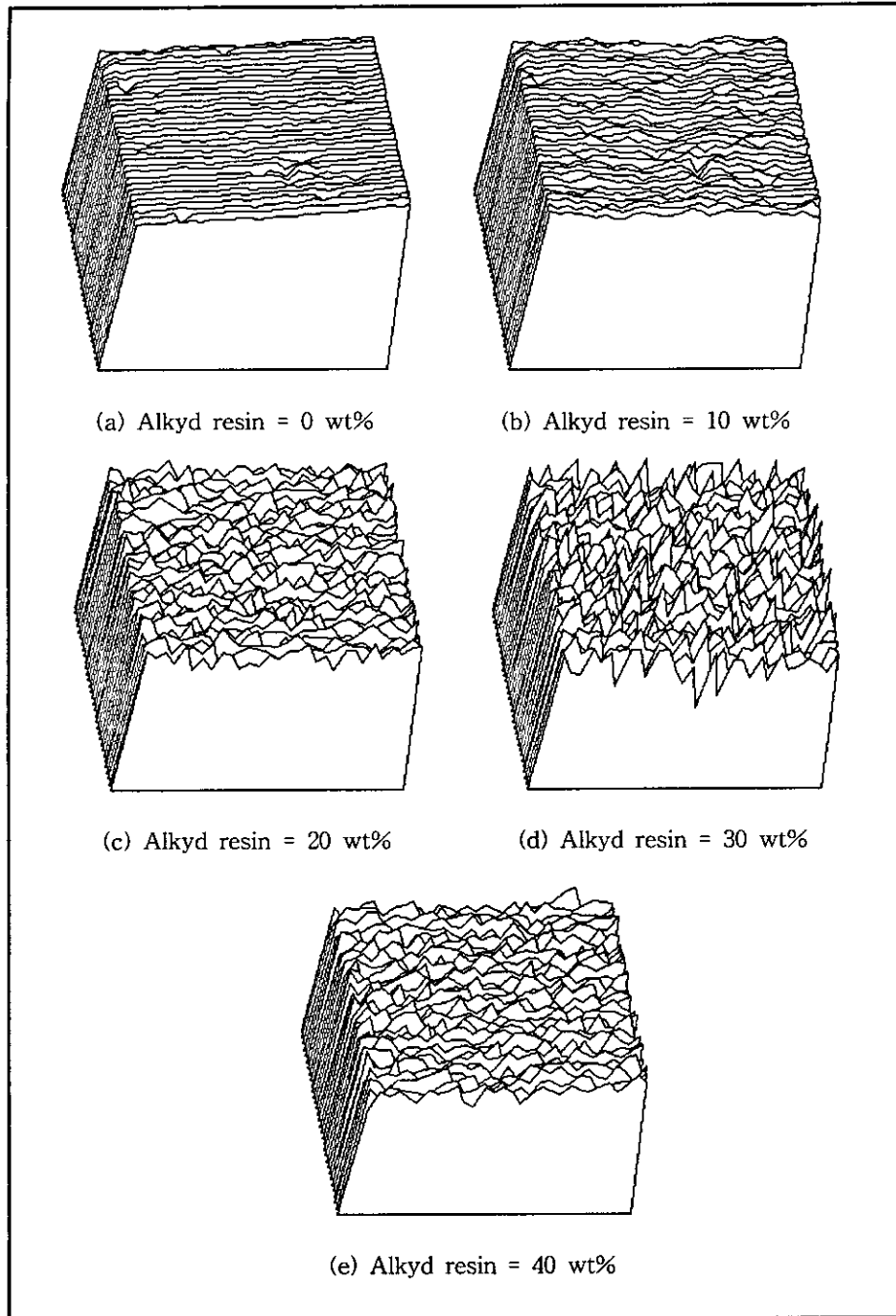


Fig. 10. The Three-Dimension Structure of acrylate / alkyd resin blends.

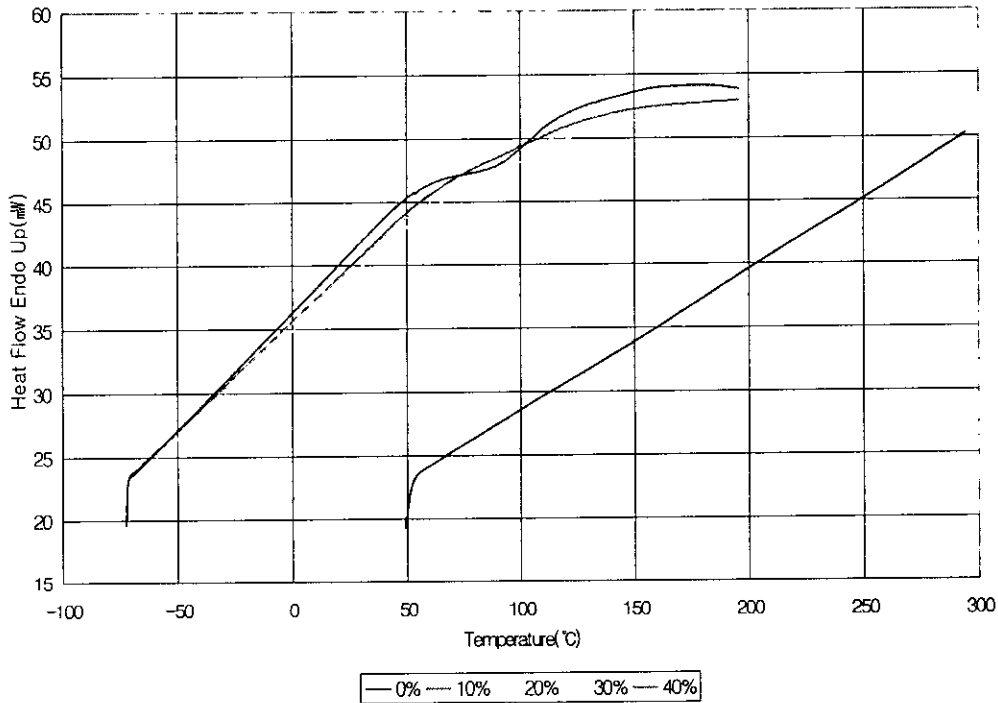


Fig. 11. DSC curves for acrylate / alkyd resin blends.

상기의 혼합계에 대해서 열 안정성을 검토하기 위해서 경화필름의 DSC측정을 하여 얻어진 결과를 Fig. 11에 나타냈다. 알키드 수지 함량이 40wt%일 경우에만 80°C부근에서 결정 전이와 같은 거동을 나타내고 있으며, 그 외의 필름은 200°C까지 안정한 상태임을 알 수 있다.

경화필름의 역학적 특성을 검토하기 위하여 인장강도를 측정하여 얻어진 결과를 Fig. 12에 나타냈다. Fig. 12로부터 알 수 있듯이 알키드 수지 함량이 증가할수록 경화필름의 유연성은 증가함을 알 수 있다. 그리고 경화필름의 강도를 알 수 있는 Young's율을 측정하여 얻어진 결과를 Fig. 13에 나타냈다. Fig. 13으로부터 알키드 수지 함량이 많아질수록 경화필름의 강도가 저하함을 알 수 있다.

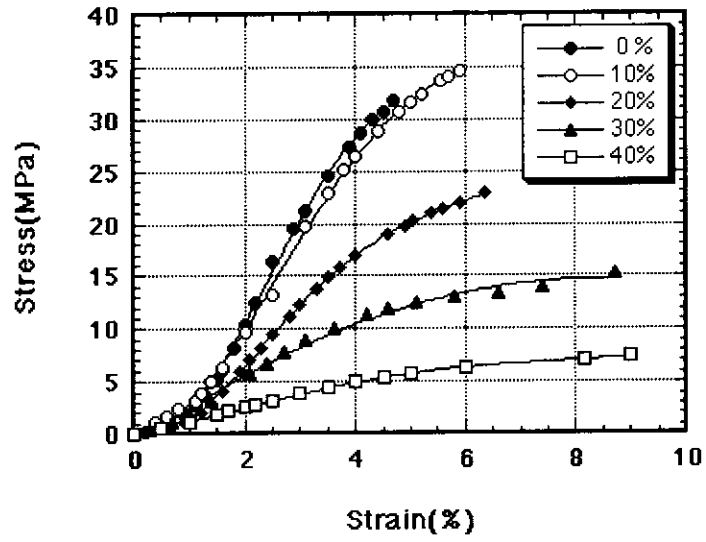


Fig. 12. Stress-Strain curves of monomer/prepolymer and acrylate/alkyd resin blends.

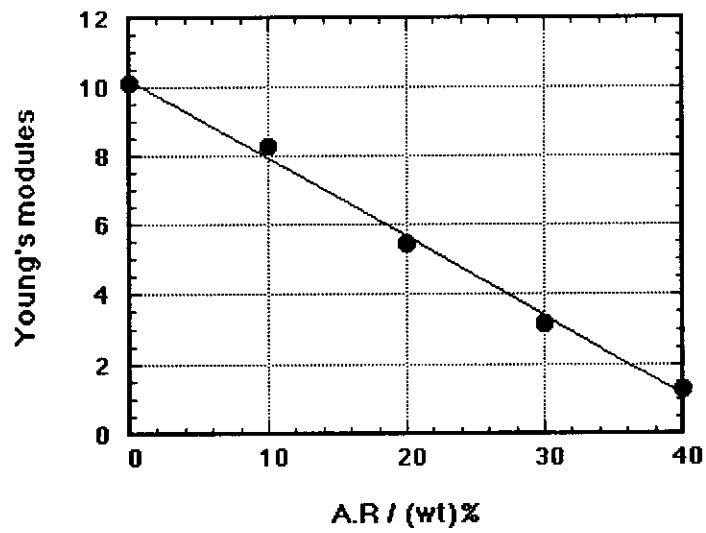


Fig. 13. Young's modulus for acrylate/alkyd resin blends.

3. 결 론

- 1) 모노머/프리폴리머 혼합계에 알키드 수지를 10~40wt% 첨가하여 동적 점탄성을 측정해 본 결과 중합에 의한 상분리 피크가 형성됨을 알 수 있었다. 그리고 상분리 피크는 알키드 수지 함량이 증가될수록 장시간축에 나타남을 알 수 있었다.
- 2) 모노머/프리폴리머/알키드 수지 혼합계로부터 얻어진 경화필름의 표면구조를 검토해 본 결과 알키드 수지 함량이 20wt%일때가 가장 균일한 상분리가 형성됨을 알 수 있었다.
- 3) 3성분 경화필름의 열 안정성을 측정해 본 결과 모든 필름에 있어서 200℃까지는 안정함을 알 수 있었다.
- 4) 3성분 경화필름의 역학적 특성을 검토해 본 결과 알키드 수지 함량이 증가될수록 신율은 증가하지만 Young's율은 저하함을 알 수 있었다.

참고문헌

- 1) Y. Otsubo, T. Amari and K. Watanabe, J. of Rheology, Japan, 12, 3, 131(1984).
- 2) Y. Otsubo, T. Amari and K. Watanabe, J. of Rheology, 31, 3, 251(1987).
- 3) K. Tai, B of the Japanese Society of Printing and Technology, 31, 2, 111(1994).
- 4) H. Yamashita, B. of the Japanese Society of Printing and Technology, 28, 3, 200(1991)
- 5) Su-Yong Nam and Yasuhumi Otsubo, J. of the Korean Printing Society. 17, 1, 37-48(1999).
- 6) Su-Yong Nam, Kyung-Ok Lee, Yasuhumi Otsubo and Chul-Whoi Koo, J. of the Korean Printing Society. 18, 1, 157-166(2000).