

전기적 특성을 이용한 UV 경화 프로세스에 대한 새로운 평가방법(I)

*이문학, 김성빈, *이태훈, **박성수, 손세모

*부경대학교 대학원 인쇄공학과, 부경대학교 공과대학 화상정보공학부,

**부경대학교 고분자공학과

A new evaluation method of UV curing process by using electrical properties (I)

**Mun-Hag Lee, Sung-Bin Kim, *Tae-Hoon Lee, **Seong-Soo
Park, Se-Mo Son*

*Dept. of Graphic Arts Engineering, Graduate School of Pukyong National University,
Division of Image & Information, College of Engineering, Pukyong National University

**Dept. of Polymer Engineering, Pukyong National University

Abstract

A novel evaluation method is investigated for UV curing process in printing system. The method is based on the measurement of conductivity change by the photopolymerization of UV curable inks and paints. It is found that the decrease of conductivity is caused by photopolymerization of epoxy monomer during UV curing process of ink film and the by the rate of UV curing. It is possible to make the dynamical evaluation the curing rate of UV curable ink in curing process by this method.

1. 서 론

자외선(이하, UV) 경화형 인쇄잉크 및 도료가 실용화 된지 30여 년이 경과되었으며, 그

수요는 날로 증가하는 추세이다. 특히 환경문제가 날로 증가함에 따라 저공해 잉크 및 도료가 요구되고 있으며, 용제형 잉크 및 도료 사용 시 환경 및 작업자의 건강 등에 문제가 되는 유기 용제를 줄이기 위한 노력으로 UV 경화 잉크의 선택은 필연적이다.¹⁾ 또한 UV 경화 잉크는 인쇄 관련 산업에서 고속인쇄에 대응하고, 열에 민감한 재료에도 적용 가능하며 생산성 향상이 가능하다. 또한 내마찰성, 내약품성이 용제형 잉크에 비해 높으며 그 응용범위도 넓다. 예로서 비즈니스 폼 인쇄, CD, 카탈로그·포스터 등의 광택가공, 견재, 가구재료의 탑-코트(top-coat) 등을 들 수 있다.²⁾³⁾

UV경화의 프로세스에는 두 가지 프로세스가 있다. 즉 라디칼 경화 프로세스와 이온 경화 프로세스로 나뉘어진다. 라디칼 경화 프로세스는 자외선 조사에 의해 광중합 개시제가 라디칼화하고, 광중합성 모노머(monomer) 및 광중합성 프리폴리머(pre-polymer)가 라디칼에 의해 중합반응하여 경화된다. 한편 이온 경화 프로세스는 자외선 조사에 의하여 양이온 광개시제(cationic photoinitiator)로부터 광산(photo acid)을 발생하여 모노머를 경화시키는 산 증폭형 경화프로세스가 있으며 이때 자외선 조사에 의하여 발생하는 광산은 산술적으로 발생한다. 한편 최근에는 산증식제(acid amplifier)를 도입하여 광산을 지수 관수적으로 발생시켜 경화율과 경화속도를 향상시키고 있는 실정이다. 경화과정을 평가하는 데는 NMR, IR 등을 이용한 정적인 평가방법이 널리 이용되고 있다. 이러한 간접적인 방법은 광개시제(photoinitiator), 모노머 등 각각 성분의 관능기 변화를 조사함으로써 경화과정을 평가하는 방법이다. 그러나 실제로 UV경화형 잉크 및 도료는 인쇄 기계 상에서 연속적으로 화학변화가 일어나며 이 과정을 직접 세부적으로 평가하는 방법은 아직 확립되어 있지 않다. 최근 Takahashi 그룹 등이 라디칼형의 모노머와 폴리머가 전기저항이 다른 것에 착안하여, 전기저항 변화에 의한 경화량을 검출하는 방법으로 UV 잉크의 광 경화하는 과정을 실제 인쇄 기계 상에서 평가하는 방법을 시도하려는 목적으로 기초실험을 통한 경화과정이 본 연구자들이 조사한 바로는 유일한 보고였다.⁴⁾⁵⁾⁶⁾

이러한 연구의 일련으로서 Takahashi 그룹의 연구 결과에 대하여 검토하고 본 연구자들이 합성한 신규 산증식제(acid amplifier)를 이용하여 이온 경화 프로세스에서의 전기적 특성에 대하여 고찰하였다.

2. 실 험

2-1. 시약 및 기기

본 실험에서 사용된 재료로서 모노머는 Cycloaliphatic epoxide(UVR 6100, Aldrich社)이며, 광개시제(photo initiator : PI)는 UVI 6900, 용매는 Propylene carbonate(PC, Aldrich社)를 사용하였다. 또한 본 실험에 사용한 산증식제(acid amplifier : AA)는 합

성하여 사용하였다. 각각의 시료에 대한 구조식 및 반응 메카니즘을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 2에는 UV/vis spectroscopy[shimadzu. uv-2101/3101pc]를 이용하여 이들 시료에 대한 흡수 특성을 각각 나타내었다.

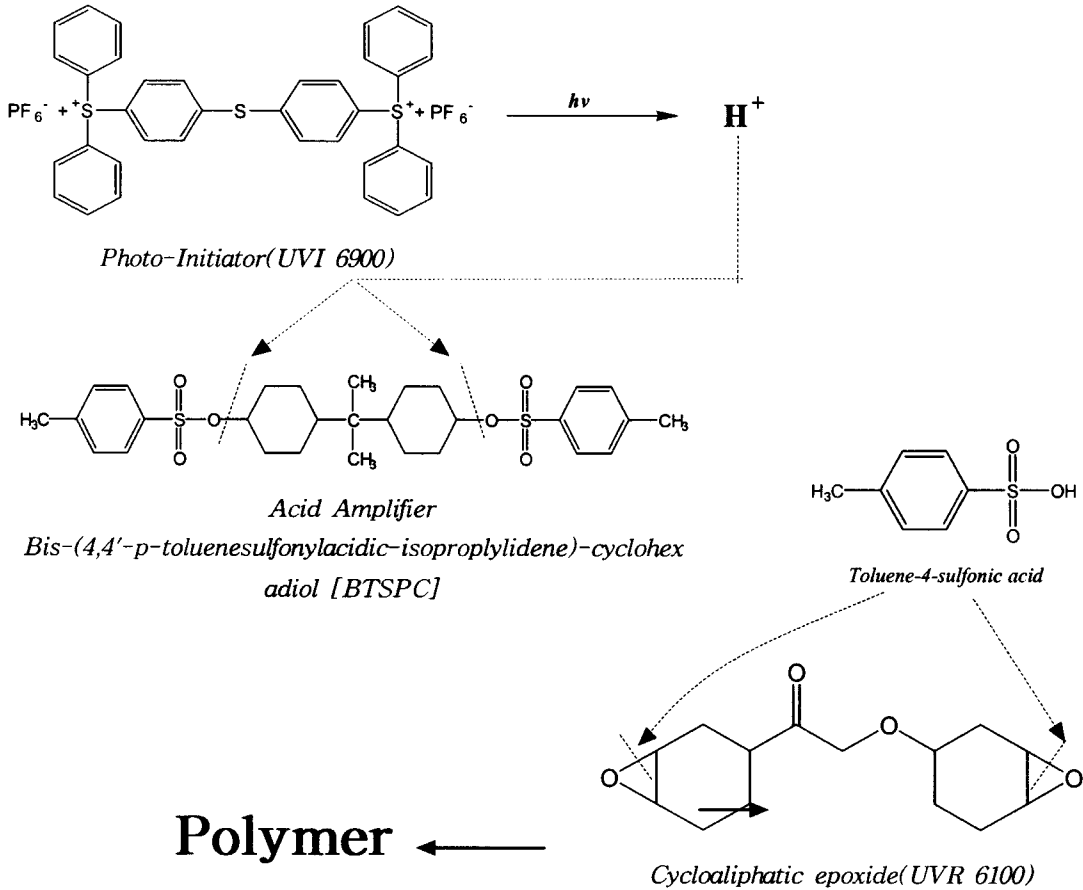


Fig. 1. Compounds used in the study and UV curing Mechanism.

AA 및 모노머는 300nm 이상의 파장영역에서는 흡수가 일어나지 않았으며, 양이온형 광 개시제는 약 350nm부터 흡수가 일어나고 있음을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서 사용되는 UV 광원의 광조사에서는 모노머와 AA가 각각 및 혼합상태에서는 광 흡수가 일어나지 않아 광 경화 반응에 직접 참여하지 않음을 예측할 수 있다.

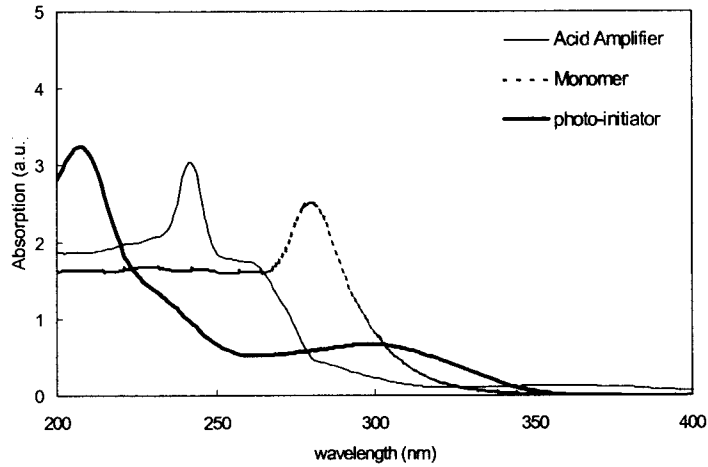


Fig. 2. Absorption spectra of compounds used in the study.

2-2. 시료 제작

UV 조사에 의한 모노머, 광개시제, 산증식제, 그리고 용매의 각기 다른 조성에 대한 전기적 특성을 검토하기 위하여 Table 1과 같이 각 시료를 조성하였다.

Table 1. Ratio of monomer, PI, AA, PC respectively

	Monomer	PI	AA	PC
SM-1	1g	×	×	×
SM-2	×	×	×	1g
SM-3	×	×	0.03g	1g
SM-4	×	0.03g	×	×
SM-5	×	0.03g	0.03g	1g
SM-6	1g	×	0.03g	×
SM-7	1g	0.03g	×	×
SM-8	1g	0.03g	0.03g	×

Table 1에 나타난 8가지 시료의 전류치를 측정하기 위하여 Fig. 3-a 와 같이 진공 증착기로 슬라이드 글라스 위에 Al 표면 전극을 제작하였다. 각 전극간의 거리는 2mm이며 인덱스로 각 전극에 백금와이어를 고정시켰으며, sample 도핑은 두께가 약 20 μ m 정도로 일

정하게 하여 측정하였다. 그리고 SM5~7은 액상 시료이기 때문에 Fig. 3-b에 나타난 것처럼 석영 cell 안에 백금와이어를 연결하여 액체 시료의 전류 변화를 측정 할 수 있도록 시편을 제작하였다.

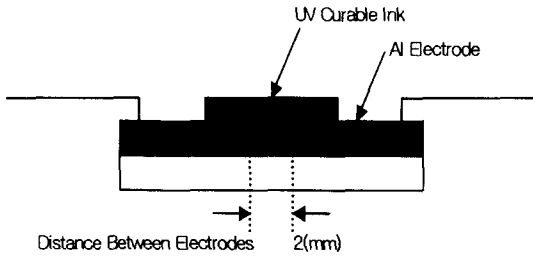


Fig. 3-a. Sample Cell I.

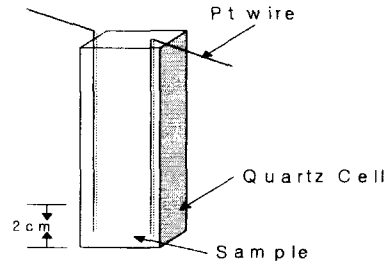


Fig. 3-b. Sample Cell II.

2-3. 측정

Fig. 4-a 에 나타난 것과 같이 샘플에 흐르는 전류를 측정하기 위해 광원으로는 UV 램프와 Electrometer(M.617 Keithley社), LabView6.1 Program(National Instrument社), 그리고 PC(IBM)를 이용하여 측정 회로를 구성하였다. 램프의 광원과 측정시료 사이에 L자형 어댑터를 연결하고 샘플 사이에 열 차단 필터를 넣어 열에 의한 경화를 최소화 시켰으며 시편과의 거리는 20cm로 고정하여 측정을 하였다. Fig. 4-b는 본 측정의 회로도이다.

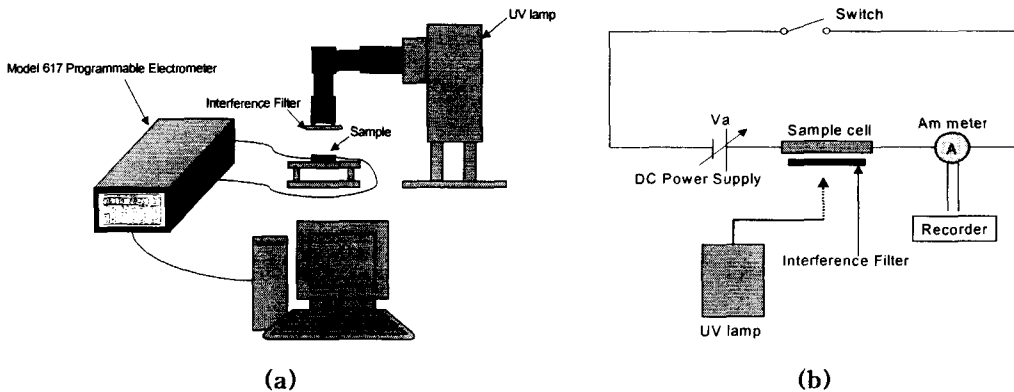


Fig. 4. Apparatus for measurement of conduction current in UV curable layer.

3. 결과 및 고찰

3-1. UV 광에 의한 전기전도도 변화

UV 경화형 모노머와 고분자간의 전기전도도의 변화를 거시적 또는 미시적 변화정도를 알아보기 위하여 인가 전압 100V에서 막 두께가 20 μm 인 시료(monomer+PI+AA)의 UV 조사시간에 대한 전기전도도의 변화를 측정된 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

광 조사 및 전압을 가하기 전에는 0.3~0.5 μA 의 일정한 전류가 흐르다가 100V 전압 인가 후 30 μA 정도의 일정한 전류가 흐르는 것을 알 수 있었다. 또 광을 조사한 시점부터는 전류의 흐름이 급격히 감소하여 0.5 μA 의 일정 전류가 흐르는 것을 알 수 있다. 이 결과는 UV 광에 의한 전기 저항이 약 100배정도 이상 크게 된다는 것을 의미한다.

양이온 광개시제가 빛을 받아 강한 양성자산이 발생하여 모노머와 광중합을 일으키게 된다. 한편 이 때 산중식제의 존재로 인하여 양성자산은 산중식제의 슬론기를 끊어 대량의 유기산을 발생시켜 에폭시 모노머의 경화반응을 촉진시키게 된다. 본 실험에 나타난 광 조사 전 전류량은 100V 전압에 대한 양이온 광 개시제의 전류량이며 광 조사 후 전류의 변화는 모노머의 광중합에 의해 부도체의 성질을 띄어 전류량이 감소하는 것으로 사려된다. 이러한 반응 메카니즘을 Fig. 1에 나타내었으며 전기전도도의 감소, 즉 전기저항 증가에 대한 거시적 실험 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

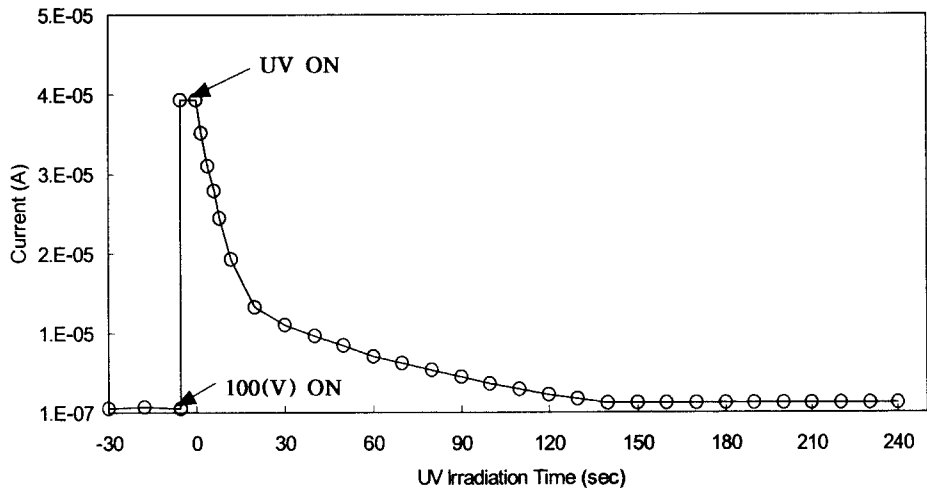


Fig. 5. Current change of by UV irradiation (Monomer+PI+AA).

3-2. 각각 시료에 대한 전류 변화

본 실험에 사용한 시료(monomer, AA, PI, PC) 각각에 대하여 광 조사시의 전류 변화의 결과를 Fig. 6~9에 나타내었다. Fig. 6과 7은 Monomer(SM1)와 용매로 사용한 Propylene carbonater(SM2)의 전류변화를 각각 나타낸 것으로 수 분간 광 조사를 하여도 초기전류

(0.3~0.5 μ A)의 변화가 나타나지 않았다. Fig. 8은 Propylene carbonate에 산증식제를 용해시켜(SM3) 측정된 것으로 100V 전압에 대한 초기 전류 값은 5~6 μ A이며 광 조사 후에도 거의 일정한 전류 값이 나타났다.

Fig. 9는 광 개시제(SM4)의 전류 변화율로서 100V 인가 전압 하에 UV 광 조사 후에도 초기전류와 같은 45 μ A의 전류치를 나타내었다. Fig. 10과 11은 광개시제+산증식제+용매(SM5), 모노머+산증식제(SM6)의 전류변화를 측정하여 각각 나타내었으며 전자는 광개시제만(Fig. 9)의 결과와 거의 같은 결과를 나타냄을 알 수 있다. 후자는 산증식제만의 전류 변화(Fig. 8)와 거의 같은 결과를 나타내었다

이러한 결과는 본 실험에 사용한 시료 각각에 대하여 광 조사한 결과 광 조사에 대한 전류변화는 거의 나타나지 않으며 광개시제가 첨가되므로서 광 양성자산이 발생하여 UV 경화 막이 형성되어 이때 전류변화가 나타남을 알 수 있었으며, 모노머와 광개시제를 혼합한 시료(SM7)에 대한 전류 변화는 Fig. 12에 나타내었다. 100V 전압 인가 후 초기 전류 값은 30 μ A 정도이며, 광 조사 30초 후에는 초기 전류 값의 1/3인 10 μ A 정도로 줄어들었으며, 120초 후에는 전압 인가 전의 전류값(0.3~0.5 μ A)을 나타내었다.

이와 같은 결과는 UV광에 의해 모노머가 고분자화 되면서 부도체 성질을 띄게되어 전류 값이 감소하는 것으로 사려된다.

그리고 산증식제 첨가시의 전기적 특성을 알기 위해 SM7에 산증식제를 첨가한 시료(SM8)에 100V 전압 인가 후 전류 변화를 Fig. 13에 나타내었다. 그 결과 Fig. 12와 같이 전류값이 감소하는 것을 볼 수 있었으며, 산증식제의 첨가로 인하여 양성자산에 의하여 유기산 생성을 증폭시키므로 모노머의 경화를 촉진시켜 동일 조사 시간에 대한 전류변화가 크다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과로 산증식제가 포함된 시료에서 경화반응속도가 가장 크다는 것을 예측 할 수 있다.

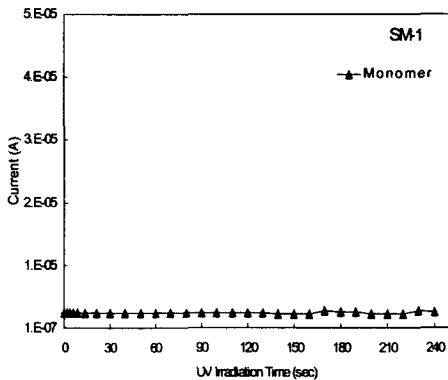


Fig. 6. Current change of SM-1 by UV irradiation.

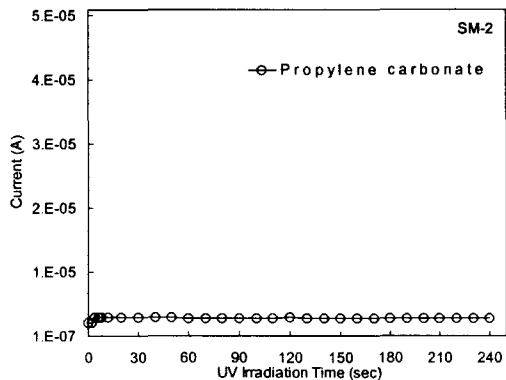


Fig. 7. Current change of SM-2 by UV irradiation.

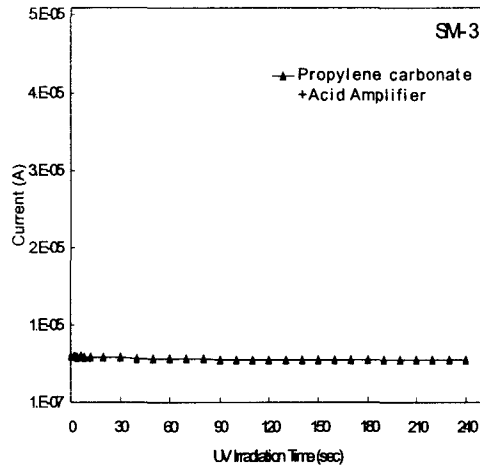


Fig. 8. Current change of SM-3 by UV irradiation

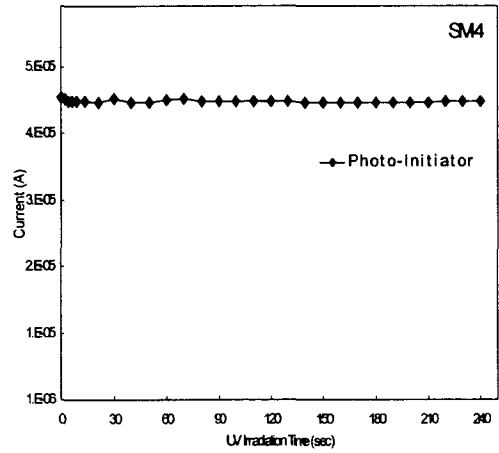


Fig. 9. Current change of SM-4 by UV irradiation.

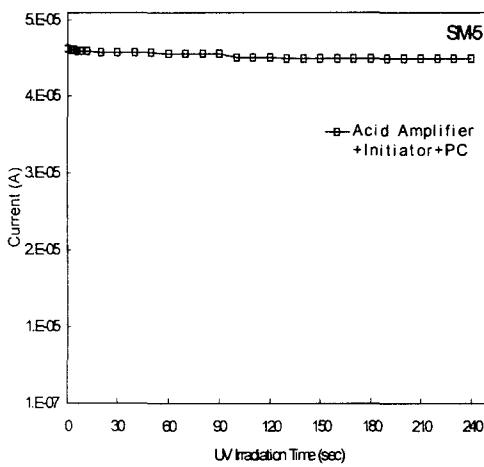


Fig. 10. Current change of SM-5 by UV irradiation.

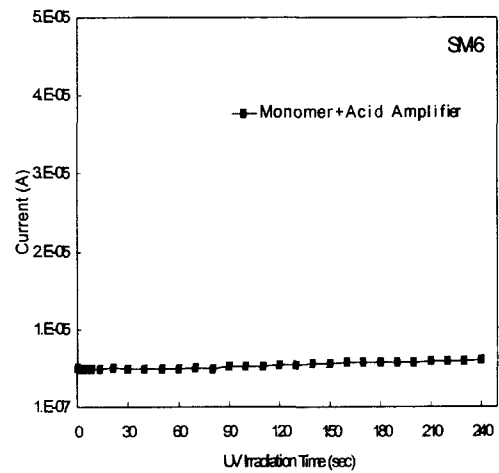


Fig. 11. Current change of SM-6 by UV irradiation.

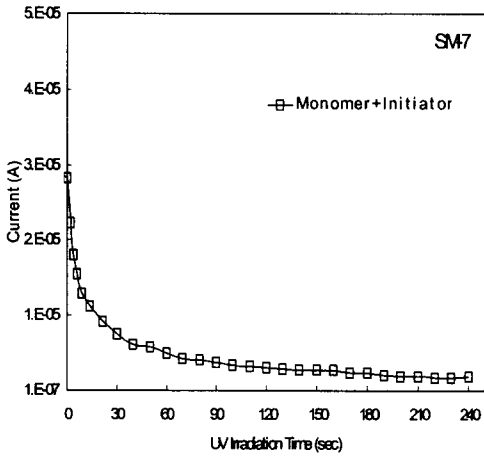


Fig. 12. Current change of SM-7 by UV irradiation.

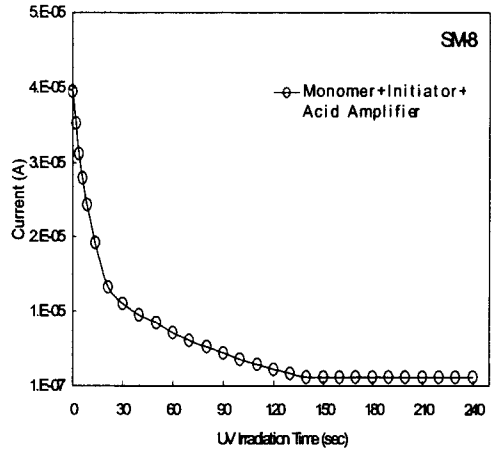


Fig. 13. Current change of SM-8 by UV irradiation.

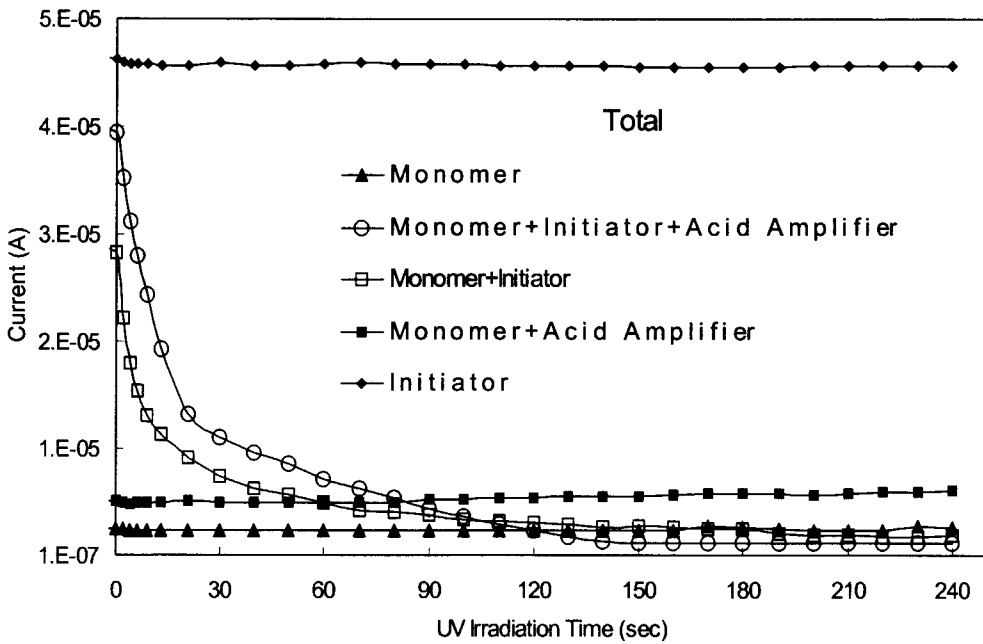


Fig. 14. Current change of Total sample by UV irradiation.

3-3. UV 광강도에 의한 전기 전도도의 변화

각각 시료에 대한 실험 결과 광에 의한 전류 변화는 광 중합에 의한 고분자 필름이 생성되어 절연체가 생성됨으로서 전류변화를 나타내었음을 알 수 있었다. 이러한 전류변화에 있어서 광 강도에 따른 전류 값 변화를 측정하여 Fig. 15에 나타내었다. UV 강도 0.02~0.1 mW/cm² 사이를 5단계로 나누어 측정한 결과 UV 강도가 큰 경우에 광 경화가 큰 것을 알 수 있었다.

이러한 결과를 바탕으로 광 조사 t초 후의 전류치 I_t와 초기 전류치 I₀와의 차 I₀-I_t = ΔI로서 전류 변화량과 UV 강도와의 관계를 Fig. 16에 나타내었다.

광 조사 10초, 30초, 90초, 150초 후의 전류변화량 ΔI와 UV 광 강도 사이의 관계는 거의 직선 관계에 있음을 알 수 있었으며, 광중합에 따른 전류 변화량과 광 강도 사이에는 다음 식에 표시한 비례 관계가 성립됨을 알 수 있다.

$$\Delta I = \alpha \Phi \quad (\alpha \text{는 비례상수})$$

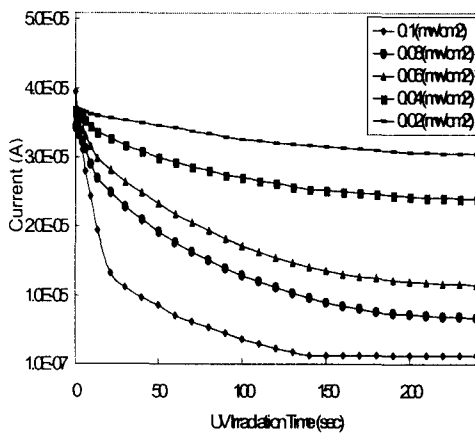


Fig. 15. Photochanges of SM-8 current by UV intensity.

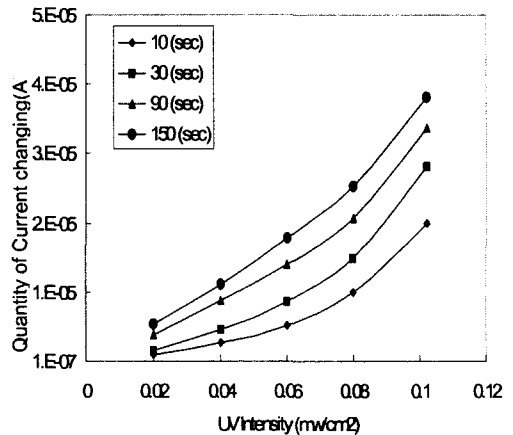


Fig. 16. Quantity of SM-8 current changing by UV irradiation.

4. 결 론

UV 조사에 의한 경화 Process에서 경화의 상태를 동적으로 평가하기 위한 기초 실험으로서 경화 전후의 전류량 변화에 대하여 실험한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

(1) 시료 각각에 대하여 UV광을 조사하면서 전류 변화를 측정한 결과 전류변화는

나타나지 않았다.

(2) 중합 모노머에 광개시제를 첨가한 후 UV광을 조사한 결과 급격한 전류 감소가 일어났으며 또한 산증식제를 첨가함으로써 전류의 변화량이 보다 크게 나타나고 있음을 알 수 있었다.

(3) UV 강도와 전류 변화량이 비례 관계에 있음을 알 수 있었다.

금후 본 실험 결과를 기초로 하여 상대경화율, 경화속도, 안료첨가시의 경화피막의 거동 등에 대하여 순차적으로 보고하고자 한다.

참 고 문 헌

- 1) J. Howard , *Radiation Curing*, 182, (4305) pp. 247 (1992).
- 2) D. Fishman, *UV/EB Ink & Coatings*, American Ink Maker, pp. 49~53 (1993).
- 3) K. Tai, *UV Printing Inks*, Bulletin of The Japanese Society of Printing Science and Technology, 31, pp. 116 (1994).
- 4) S. Tada, I. Serisawa, N. adachi, Y. Takahashi, 日本印刷學會誌, 32, pp. 28~34 (1995).
- 5) S. Tada, Y. Takahashi, I. erisawa, N. adachi, 日本印刷學會誌, 33, pp. 307~314 (1996).
- 6) S. Kim, S. Yamada, Y. Takahashi, S. Nishibu, N. adachi, 日本印刷學會誌, 36, pp. 36~41 (1999).