

광원 경화형 소재의 수축률평가를 통한 광경화 거동 평가

박지원¹ · 배경열¹ · 김판석¹ · 임동혁¹ · 김현중^{1†} · 조진구² · 김백진² · 이상협³

¹서울대학교 환경재료과학전공 바이오복합재료 및 접착과학 연구실, 농업생명과학연구원,

²한국 생산기술연구원 그린공정연구부,

³대구가톨릭대학교 생명화학과

(2010년 6월 21일 접수, 2010년 6월 24일 수정, 2010년 6월 24일 채택)

Curing behavior of Photo-Curable Materials by Photo-Shrinkage Test

Ji-Won Park¹, Kyung-Yul Bae¹, Pan-Seok Kim¹, Dong-Hyuk Lim¹, Hyun-Joong Kim^{1†},
Jin-Ku Cho², Baek-Jin Kim², and Sang-Hyeup Lee³

¹Lab. of Adhesion & Bio-Composites, Program in Environmental Materials, Research Team for Biomass-based Bio-Materials, Seoul National University, Seoul 151-921, Korea,

²Green Chemistry & Manufacturing System Division, Green Process R&D Department, Korea Institute of Industrial Technology, Cheonan 331-825, Korea

³Department of Life Chemistry, Catholic University of Daegu, Kyongsan 712-702, Korea

(Received June 21, 2010; Revised June 24, 2010; Accepted June 24, 2010)

요 약 : 광원경화형 소재는 UV, 가시광선 등에 의해 반응하여 분자간의 가교가 일어나고 이러한 가교 반응에 의해 물성이 제어되는 소재를 의미한다. 광원경화거동과정에서 수축현상이 발생하게 되는데 이때 발생하는 수축현상으로 인해 재료의 구조가 변하고 내부의 응력이 발생하는 현상 등의 문제가 발생한다. 열경화에 의한 수축현상을 분석하는 연구는 많이 진행되어 왔으나 광원경화에 대한 수축현상을 연구하는 분야는 현재 경화 수준이나 경화속도 등을 분석하는데 그치고 있다. 본 연구에서는 수축률 측정기를 통해 광원경화에 대한 수축현상을 실시간으로 살펴보고 재료의 차이에 따른 경화 거동과 수축현상의 차이를 살펴보고자 한다. 관능기의 숫자가 변화함에 따라 수축률과 수축 속도의 변화가 생겼으며 분자량의 사슬길이에 따라 수축정도의 차이가 발생했다. 이러한 결과가 이론적인 결과 값인 양의 상관관계와는 반대로 음의 상관관계를 가짐을 분석하였다. 이는 수축률이 단순히 분자량과 관능기 숫자에 따라 결정되는 것이 아니라 분자구조에 따른 혼합물 내에서의 유동성 등에도 영향을 받음을 확인 할 수 있는 결과이다.

Abstract: Photo-curable material can be crosslinked among molecules by light source such as UV and visible light materials. Material properties are controlled by crosslink reaction. Shrinkage is occurred during the curing reaction of material structure. Phenomenon of shrinkage stress occurs inside the product and reduce the stability of the product causes problems. Heat shrink the evaluation of the phenomenon has been formalized. But the evaluation of photo shrink is not enough. In this experiment, real-time contract with shrinkage tester phenomena and analysis degree of shrinkage of the material differences. According to the research, experimental results and theoretical analysis of the results were big differences. Shrinkage, especially for a number of different functional groups that were very different theory. These differences are occurred by the molecular structure different and not enough reaction.

Keywords: photo-curable, shrinkage, PSA, curing behavior, crosslinking, functional group

[†]Corresponding author: Hyun-Joong Kim (hjokim@snu.ac.kr)

1. 서 론

광원경화형 소재는 UV, 가시광선 등에 의해 반응하여 분자간의 가교가 일어나고 이러한 가교 반응에 의해 물성이 제어되는 소재를 의미한다. 일반적으로 광원경화형 소재는 1) 빠른 반응성, 2) 무용제 적용 가능, 3) Non-VOC 등의 장점을 가지고 있어 최근 많은 산업분야에서 관심을 받고 있다. 하지만 이러한 장점에도 불구하고 광원경화형 소재는 기존의 소재들을 대체하지 못하고 있다. 다음 나열하는 항목은 광원경화형 소재가 기존의 소재를 대체 하지 못하는 원인을 분석한 것이다[1-3].

- ㄱ. 빠른 반응성으로 인한 반응 정도 제어의 난점
- ㄴ. 낮은 전환률(Conversion Ratio)
- ㄷ. 높은 수축률에 의한 소재 안정성 저하
- ㄹ. 공정 후 광원 노출에 의한 후반응 진행

위와 같은 난점을 해결하기 위해 산업분야에서도 다양한 방법을 공정에 적용하여 그 문제를 해결하고자 하나 새로운 소재가 적용될 경우 그 문제가 되풀이되어 신규 물질을 공정에 적용시키기에 큰 어려움이 있는 것이 현실이다. 이러한 문제를 근본적으로 해결하기 위하여 광원경화형 소재들에 대한 경화거동 및 물성제어 과정에 관한 데이터베이스를 충분히 구축해야 한다. 다양한 광원경화형 소재 중에서도 접착소재 분야는 적용분야가 너무 광범위하고 그 범위에 따라 필요한 물성이 전혀 달라서 다양한 데이터베이스를 구축하여 소재 적용가능성을 넓혀야 한다.

광원경화형 접착소재의 경화거동을 살펴보기 위하여 Photo Differential Scanning Calorimeter (photo-DSC), Advanced Rheometric Expansion System (ARES), Rigid-body pendulum type physical properties testing machine (RPT), 수축률 측정기 등이 활용 될 수 있는데 특히 수축률 측정기의 경우 선형적인 광수축률을 측정함으로써 광원경화 거동뿐만 아니라 광원 노출에 따른 실시간의 수축률을 평가하여 소재의 공정 적용성 등을 동시에 파악할 수 있다는 장점이 있다[4-9].

본 실험에서는 수축률 측정기를 활용하여 기존에 사용되고 있는 광원경화형 접착소재들의 수축률을 평가해보고 소재들의 기본적인 구조에 따른 광원 경화성 평가 및 소재 수축률을 살펴보고자 한다.

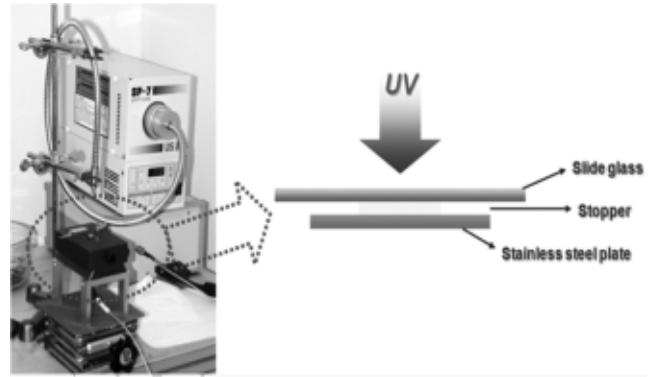


Figure 1. Picture of shrinkage measurement equipment and photo-sensor.

2. 재료 및 실험

2.1. 재료

수축률 측정기를 활용하여 광원경화형 소재들의 경화거동을 살펴보기 위해 Table 1과 같이 재료들을 선정하였다. 우선 관능기 숫자에 따른 반응성 평가를 위해 각각 1,6 hexanediol diacrylate (HDDA, Miwon Specialty Chemical, South Korea), trimethylolpropane triacrylate (TMPTA Miwon Specialty Chemical, South Korea), dipentaerythritol hexaacrylate (DPHA, Miwon Specialty Chemical, South Korea)를 선정하였다. 광원경화형 소재를 UV에 반응시켜 경화시키기 위해 사용한 개시제는 hydroxy dimethyl acetophenone (Miwon Specialty Chemical, South Korea)을 이용하였으며 개시제의 의한 영향 인자를 일정하게 맞추어 주기 위하여 광원 경화형 재료 대비 3 phr로 혼합하여 샘플을 준비하였다.

광원경화형 소재들의 구조적 특징에 따라 경화거동이 달라지는 것을 확인하기 위해 앞서 선정했던 TMPTA 외에 trimethylolpropane(EO)₆ triacrylate, (TMPEOTA, Miwon Specialty Chemical, South Korea), pentaerythritol triacrylate (PETA, Miwon Specialty Chemical, South Korea)를 각각 선정하였으며 개시제의 선정과 함량은 앞서의 비율과 동일하게 맞춰주었다.

2.2. 실험

Figure 1은 수축률 측정기의 모식도를 나타낸 것으로써 측정원리는 금속 플레이트와 유리판사이에 일정한 두께로 광원경화형 소재를 도포하고, 여기에 UV를 조사하면 소재가 경화되면서 플레이트가 상부로 이동하고 이 때 생기는 변위를 아래에 위치한 센서가 측정하는 것이다. 여기에서의 수축률은

$$\text{수축률}(\%) = \frac{\text{센서가 측정한 변위}(um)}{\text{Steel Plate와 유리판사이의 초기거리}(um)}$$

Table 1. Material and experimental conditions utilized in the experiment

Sample	Functional monomer	Structure	Functional number	UV Intensity	Photo initiator contents
F2	HDDA		2	25, 50, 100 (mJ/s)	3 phr
F3	TMPTA		3	"	"
F3-EO	TMP(EO)TA		"	"	"
F3-PE	PETA		"	"	"
F6	DPHA		6	"	"

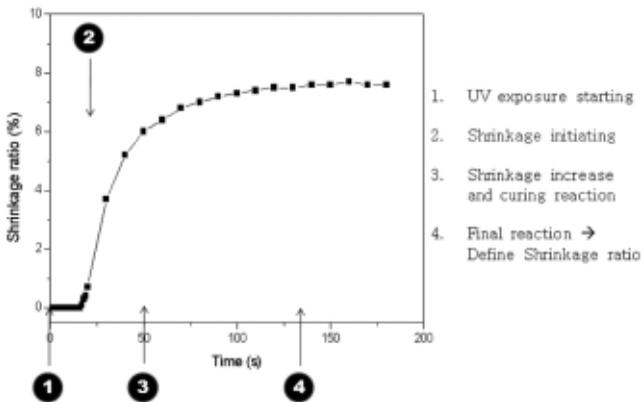


Figure 2. Measured shrinkage result and interpreting graph.

로 계산한다.

본 실험에서 사용할 UV 광원은 Spot-Cure (SP-9-250UB, USHIO INC. System Company, Japan)으로써 광원 출력량을 조절 가능하다. 이번 실험에서는 광원노출정도를 25, 50, 100 mJ/s의 세단계로 조절해 광원의 세기에 따른 경화거동을 살펴보고자 한다.

3. 결과 및 고찰

수축률 평가를 진행하면 Figure 2와 같은 그래프를 얻게 된다. 그래프의 1~4번은 각각 해당지점에서의 결과 값에 대한 해석내용이며 이를 통해 전체 실험결과를 해석하였다.

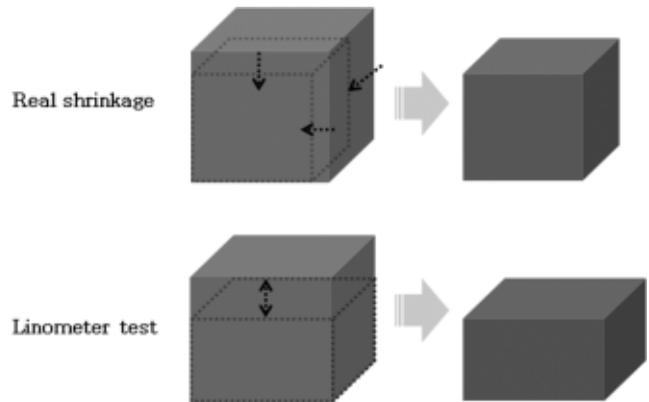


Figure 3. The actual contraction phenomenon and linear shrinkage difference in the test results.

- 1) 광노출 시작 지점
- 2) 선형 수축 시작지점(변위의 변화 시작지점)
- 3) 수축현상이 진행되는 과정(반응 기울기)
- 4) 반응 종결 시점(최종 수축률 및 반응 종결시간)

수축률 측정기는 상하의 변위차로만 수축률을 측정하기 때문에 Figure 3에서 보듯이 실제 수축률과는 차이를 보인다. 본 실험에서 이러한 차이에 대해서는 다른 변환 공식을 거치지 않았으며 수축률 측정기를 통해 측정된 선형 수축률 크기에 대해서만 평가하기로 하였다.

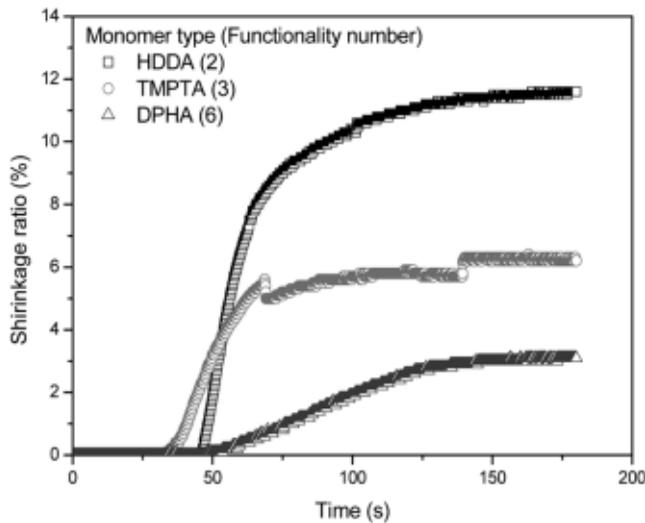


Figure 4. Shrinkage of various functional monomers having different functional groups.

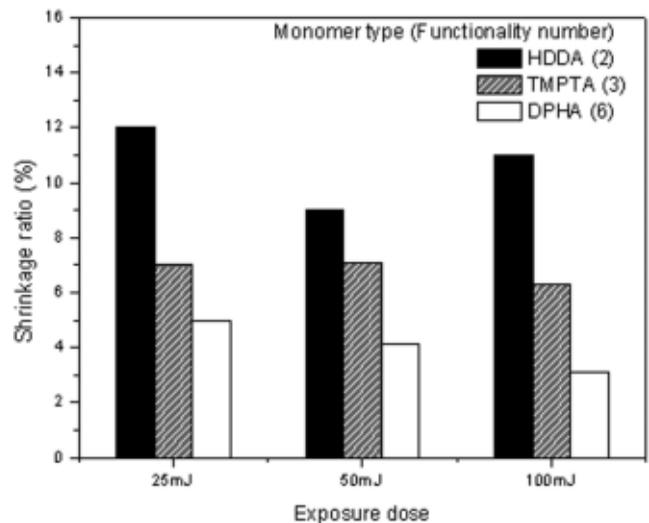
3.1. 관능기 숫자에 따른 반응성 평가

Figure 4는 관능기 숫자에 따른 수축률 차이를 측정해 준 것이다. 이론적으로 관능기에 따라서 수축되는 크기는 관능기 숫자에 비례한다고 알려져 있다[10,11]. 하지만 본 실험의 결과에서는 전혀 반대된 결과 양상이 나타났는데 이러한 결과는 공정상에서 적용되는 소재들이 단순히 관능기의 변화에 따라서는 수축정도가 결정되지 않는다는 것을 보여주는 결과라고 볼 수 있다.

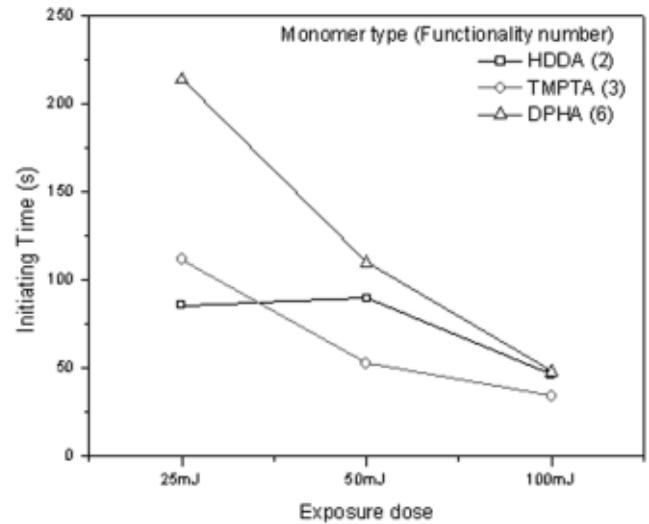
최종적인 수축률을 결정짓는 요인에는 1) 분자의 크기, 2) 분자의 구조, 3) 분자의 관능기 숫자 등이 있다. 일반적으로 관능기 숫자가 늘어날수록 반응정도가 높아 단순히 수축률이 증가할 것으로 예측된다. 하지만 고유의 분자 구조상 광중합 반응이 진행되면 미반응된 관능기로 개시제의 침투가 어렵거나 3차원 구조를 형성한 상태에서 추가적인 소재가 들어갈 수 없으므로 이론적인 예측과 비례하지 않는 결과가 측정되었다고 할 수 있다. 상대적으로 낮은 유동성도 낮은 수축률의 원인이 될 수 있다.

하지만 이러한 결과에 비해 실제 다관능기를 적용하여 물성을 제어하는 IPN (Inter penetrant Network) 시스템에서는 관능기 숫자에 비례하는 물성 제어 효과가 발현된다. 반응기의 숫자가 높을수록 네트워크 구성 영향이 커지며 물성저하의 폭도 커짐을 확인할 수 있다.

Figure 5는 위와 동일한 시스템에서 각각의 소재가 광량의 차이에 따라 수축현상이 어떻게 변화하는지를 보여주는 결과이다. 광량이 증가함에 따라 수축이 시작되는 시작지점은 선형적으로 감소함을 확인할 수 있다. 반면 광량이 증가하게 되면 TMPTA와 DPHA의 소재에 있어서 수축률이 감소하는 경향이 보이게 되는데 이는 빠른 경화속도로 인해 분자이동이 자유스럽지 못해 미



(a)



(b)

Figure 5. Functional number Effect test. Shrinkage test result in intensity variation (a), Initiating rate based on changes in intensity (b).

반응된 관능기가 존재하고 있음을 추측하게 해 주는 결과라고 볼 수 있다.

3.2. 구조적 특징에 따른 반응성 평가

Figure 6은 각각 다른 형태의 세 가지 삼관능기의 소재에 대한 수축률을 평가한 결과이다. TMPTA가 $\text{TMP(EO)}_6\text{TA}$ 에 비해 분자량이 작는데 분자량이 커지면 이론적인 수축률은 작게 된다. 이는 반응하는 관능기의 크기에 비해 (수축을 일으키는 부분) 주사슬의 크기가 커지기 때문에 동일한 반응이 진행되더라도 수축률은 작게 되는 것이다. 하지만 실험결과에 따르면 반대의 경향이 나타났으며 이는 앞선 실험의 결과 해석과 유사하게 분자의

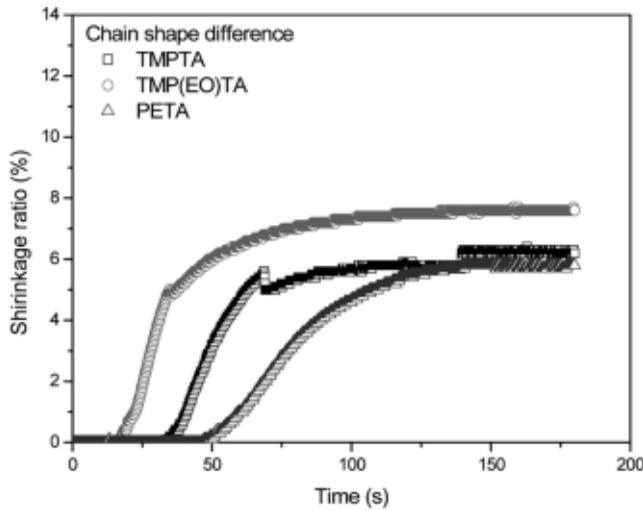


Figure 6. Result of changes in molecule structure.

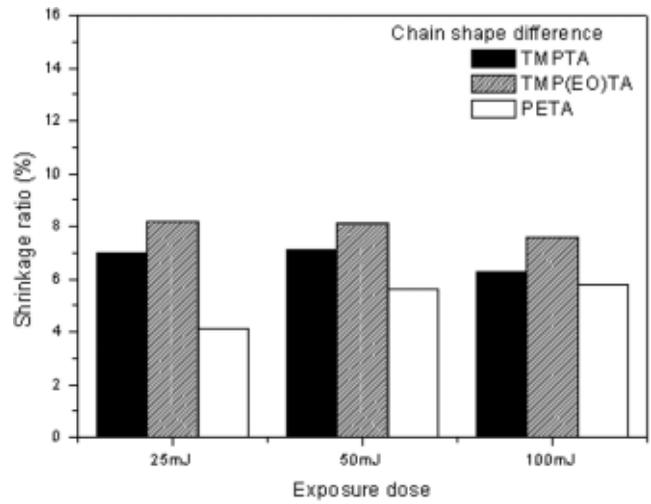
구조와 분자들 사이의 움직임에 따른 결과로 보인다. TMPTA와 TMP(EO)TA는 동일한 구조형태를 가지고 있지만 관능기가 달려있는 거리가 다르며 TMPTA에 비해 유연한 관능기의 위치를 가지고 있는 TMP(EO)₆TA가 보다 많은 반응이 진행되었음을 예측할 수 있다.

TMPTA와 PETA는 center carbon에 치환되어 있는 치환기의 차이가 존재한다. 두 분자간의 관능기 위치에 차이는 없으며 이에 따라 최종적인 수축률의 차이는 거의 없는 것으로 나타났다.

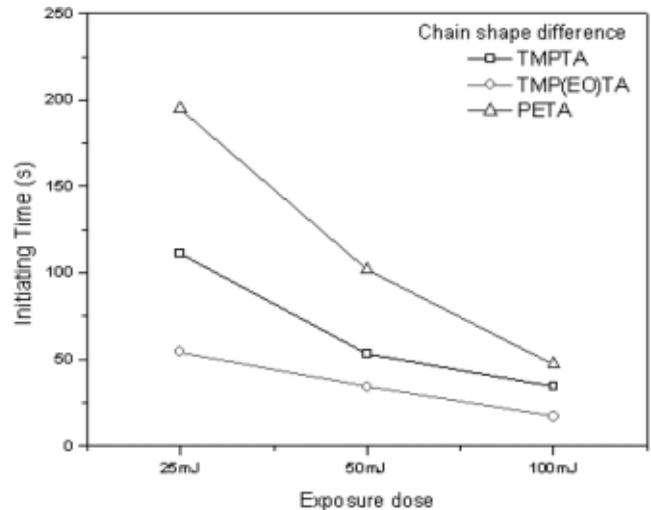
Figure 7은 각각의 소재가 광량의 차이에 따라 수축 현상이 어떻게 변화하는지를 보여주는 결과이다. 관능기 숫자에 대한 차이에 비해 결과에 큰 변화는 나타나지 않았다. 광량이 증가함에 따라 개시속도가 크게 줄어드는 것을 확인할 수 있었으며 TMP(EO)TA도 TMPTA와 마찬가지로 광량이 증가함에 따라 수축률이 감소함을 확인하였다. PETA의 경우 광량이 증가함에 따라 수축률이 증가하게 되는데 이는 개시속도와 연계해서 평가해 볼 수 있다. PETA의 경우 다른 소재에 비해 개시속도가 느리며 상대적인 반응속도가 늦다고 평가할 수 있으며 광량의 증가에 따라 충분한 광반응이 진행되었기 때문에 다른 소재와는 다르게 수축률이 증가했다고 예측할 수 있다.

4. 결 론

수축률 측정기를 통하여 관능기 숫자에 따른 반응성과 구조적 특징에 따른 반응성을 평가 할 수 있었다. 구조적인 특징과는 상관없이 광량이 증가함에 따라 개시속도가 빨라짐을 확인할 수 있었으며 분자의 구조적인 특징으로 광수축 평가는 실제 이론적인 수축량과는 크게 차이가 있음을 확인할 수 있었다.



(a)



(b)

Figure 7. Effect of monomer structure on. (a) Shrinkage ratio on in various UV intensity, (b) Initiating time on various UV intensity.

기존의 다양한 광원경화 거동평가 방법과 다르게 수축률 측정기를 활용하여 경화거동뿐만 아니라 소재의 수축정도를 평가함으로써 경화 과정에서 일어나는 점도적인 문제, 공간적인 반응성 차이 문제 등을 동시에 추측할 수 있음을 확인하였다. 관능기 숫자에 따라 반응성이 좋아질 것으로 예상했지만 최종적으로는 관능기 숫자에서 수축률이 결정되는 것이 아니라 소재 자체의 점도, 구조적인 특성에 기인하며 공간적으로 보다 반응 가능성이 높을수록 높은 수축률을 보여준다고 할 수 있다.

일반적으로 활용되는 광원경화형 소재는 단일 소재로서 활용되지 않으므로 다양한 경우의 수에 따른 평가가 진행되어야 할 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부의 소재원천기술개발사업의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. H. Lai, a and A. E. Johnsona, *Dental Materials*, **9**, 2 (1993).
2. M. Goldman, *Australian Dental Journal*, **28**, 3 (2009).
3. D. C. Watts, A. S. Marouf, and A. M. Al-Hindi, *Dental Materials*, **19**, 1 (2003).
4. D. C. Watts and A. J. Cash, *Measurement Science and Technology*, **2**, 8 (1991).
5. R. Chandra and R. K. Soni, *Polymer International*, **31**, 3 (2007).
6. D. Lu and C. P. Wong, *International Journal of Adhesion and Adhesives*, **20**, 3 (2000).
7. D. Truffier-Boutry, S. Demoustier-Champagne, and J. Devaux, *Dental Materials*, **22**, 5 (2006)
8. H. Yu, S. G. Mhaisalkar, and E. H. Wong, *Journal of Materials Research*, **20**, 5 (2005).
9. H. Yu, S. G. Mhaisalkar, and E. H. Wong, *Journal of Electronic Materials*, **34**, 8 (2005).
10. K. F. Schoch, Jr., P. A. Panackal, and P. P. Frank, *Thermochimica Acta*, **417**, 1 (2004).
11. UV Curable Monomers Properties: Shrinkage and Glass Transition, *Sartomer Technical Literature*, USA (2009).