

수정진동자를 이용한 UV 경화형 점착제의 경화측정

성익기, 정수영, 김영한*
 동아대학교 화학공학과
 (yhkim@mail.donga.ac.kr*)

Measurement of Cure Rate for UV Curable Adhesive Using Quartz Crystal Resonator

Ick Gi Sung , Su Yeong Jeong, Young Han Kim*
 Dept. of Chem. Eng., Dong-A Univ.
 (yhkim@mail.donga.ac.kr*)

1. 서론

과학기술의 진보는 재료의 다양한 기능성과 강도를 요구하게 되고 단일소재로 이 문제를 해결하기 어렵기에 종래의 소재를 조합한 재료가 개발되고 있다. 여기에 사용되는 종래의 소재를 서로 붙이는 역할을 하는 물질이 점착제이며, 여러 금속 및 유기재료, 섬유, 플라스틱, 고무세라믹 등이 점착제를 통하여 새로운 소재로 개발되고 있다.

광경화형 점착제는 UV에 의해서 광 개시제가 라디칼이 형성되어 주변의 반응성 올리고머와 반응성 모노머를 중합시키는 라디칼 중합과 동일한 기구로 반응이 진행되며²⁾, 빛의 세기와 온도를 조절함으로써 원하는 국소 부분만을 반응시킬 수 있는 장점을 가지고 있다³⁾. 각 쓰임에 따른 알맞은 점착력을 사용하기 위해서는 UV 조사에 의한 UV 경화성 점착제의 광경화성 특성을 파악할 필요성이 있다. 한편, 나노 그램 단위의 미소 질량변화와 유동학적 변동에 대한 직접적인 측정소자로 유용하게 쓰이는 수정진동자는 Marx에 의해 다양한 응용이 제안되었으며⁶⁾, 이러한 장치를 이용한 응용법으로써 수정진동자 표면에 PMMA의 입체복합 조립체의 제조를 통한 입체복합 조립 메카니즘의 조사에 사용되었으며⁷⁾, 또한 TSM(thickness shear mode)를 갖는 진동자는 에폭시 수지 필름의 특성조사에 사용되어져 왔다⁸⁾.

본 연구에서 UV 경화형 점착제의 경화 정도를 직접적으로 측정하기 위하여 수정진동자를 UV 조사에 이용하여 경화 특성을 측정할 수 있도록 만들어진 장치에 설치하여, 광개시제의 양과 UV의 조사시간의 변화에 따른 수정진동자의 공진저항 변화를 통해서 광경화 특성을 알아보려고 한다. 또한 실험에서 사용되어진 조사시간과 농도에 따른 UV 경화형 점착제를 FT-IR 과 GPC 의 분석을 통하여 수정진동자를 이용한 측정 성능을 검토해 보고자 하였다.

2. 실험

시약

틀루엔(CARLO ERBA REAGENTI, ASC-ISO for analysis)과 광경화형 아크릴계 점착제 (SEN-6100, Geomyung Corporation)와 광 개시제인 1-hydroxyl cyclohexyl phenyl keton (CP-4, Miwon Commercial Co., Ltd)을 사용하였다.

실험 재료

본 연구에 사용된 전체 실험 장치를 Fig.1 에 도시하였다. 실험장치 부분은 UV 조사실로 UV 램프, 수정진동자, 측정용 모듈이 장치되어 있으며, UV 조사실의 램프는 용량이 600 W이고, UV 파장이 320 ~ 450 nm인 메탈할로겐 UV램프(Woong Jin Ultraviolet Co., Model WM600/CO)를 사용하였다. 자외선의 집중도를 늘이기 위해서 반사각을 UV 램프 상부에 장치하였다. UV 경화기에서는 UV만 발생하는 것이 아니라 약 70-80%의 열(적외선)

이 발생한다. 열을 효율적으로 제거하기 위하여 UV 램프 상부에 팬을 설치하였다.

수정진동자는 8MHz의 기본 주파수를 가지는 AT-cut 수정진동자(Sunny Electronics Co., Korea)는 수정판의 직경이 9mm이고, 두께가 0.2mm이며, 수정진동자의 전극은 직경이 5mm로 은으로 된 것을 사용 하였다. UV 조사 시 측정용 수정진동자의 온도를 측정하기 위하여 온도계는 수정진동자가 장착된 셀과 같은 위치에 장치하였다. 수정진동자의 두 가닥 리드선은 응답신호의 잡음을 최소화하기 위해 직접 공진회로에 연결되도록 하였다. 수정진동자의 응답 주파수는 자가 제작 주파수 카운터를 사용하여 측정하였으며, 신호로 변환된 공진주파수, 냉각수의 온도는 PC로 전송되어 데이터 처리에 사용되었다.

3. 실험 방법

광경화도 측정

본 연구에서는 UV 경화형 아크릴계 접착제를 용매인 톨루엔에 녹인 후 광 개시제인 1-hydroxyl cyclohexyl phenyl keton 을 2, 3, 4 wt. %로 혼합하였다. 자외선의 영향을 받지 않도록 빛을 차단한 20ml 바이알에 5g의 톨루엔과 1g의 아크릴계 접착제를 잘 섞은 후, 혼합비에 따라 계산된 1-hydroxyl cyclohexyl phenyl keton 양을 취하여 혼합하였다. 시료 1 μ l를 취하여 수정진동자의 한쪽 전극 표면에 고르게 도포하고 톨루엔이 완전히 휘발되도록 건조시킨다. 설치가 끝난 후 냉각팬을 켜고 난 후 측정용 PC의 측정 프로그램을 시작하여 측정용 PC로 수정진동자의 공진주파수, 공진저항과 UV 조사에 의한 온도 변화를 실시간으로 측정되도록 하였다.

PC로 수정진동자의 공진주파수, 공진저항과 UV 조사실의 온도를 측정하였고, 측정을 시작한 30초 후, UV 조사실의 UV 램프를 켜서 조사하기 시작하였다. 이때 조사시간은 개시제 농도 2, 3, 4 wt.% 각각에 대해 60, 90, 120초로 하였다.

이때 UV 조사시간 및 광 개시제 농도에 따른 공진주파수, 공진저항, 조사실의 온도는 공진저항의 변화에 따른 광경화도 특성의 관계를 나타내는데 이용하였다.

광경화도 분석

UV의 조사시간과 광 개시제의 양에 따른 광경화수지의 경화도를 알아보기 위해 FT-IR 과 GPC를 사용하여 분석하였다. 분석 시료는 유리판에 시료를 130 μ l를 도포하여 수정진동자 위의 필름과 같은 두께의 넓이 25cm² 정사각 필름을 만든다. 광 개시제 농도는 2, 3, 4%, UV 조사시간은 60, 90, 120초로 위의 실험방법과 같이 실험의 조건과 같게 하였다. FT-IR 분석용 시편의 제작을 위해 분석 시료를 KBr 분말과 혼합하여 압축기에 넣고 가압하여 원판형 시편을 제작하였다. FT-IR 분석용으로 만들어진 시편을 FT-IR 내부에 장착하여 광경화에 의한 스펙트럼 변화를 모노머와 비교분석하였다. FT-IR 분광계는 독일 Bruker Optics사의 Model IFS 88을 사용하였다. 광경화에 따른 분자량 분포를 알기 위해 상기와 같이 제작된 분석 시료를 THF(tetrahydrofuran)에 녹여 GPC로 분석을 하였다. GPC는 미국 Agilent Technologies사의 Model 1100 GPC-SEC Analysis System을 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

광 개시제의 농도와 UV 조사시간은 광경화에서 경화도를 결정한다. 광 개시제와 UV 조사량의 영향을 알아보기 위해 광 개시제의 농도가 다른 세 가지 시료에 대해 수정진동자의 공진저항을 측정하였다.

Fig. 2는 60초의 UV 조사에 대한 광 개시제의 농도에 따른 공진저항의 변화를 나타낸 것이다. 공진저항의 초기 증감 양상은 큰 변화가 없지만 광 개시제의 농도가 증가 할수록 공진저항의 증가량은 다르다. 광 개시제의 농도가 가장 높을 때 가장 큰 증가 폭을 보였다. 광 개시제의 양이 증가할수록 반응속도가 빨라지지만 많은 라디칼이 생성되는

만큼 라디칼의 정지반응이 우세하여 중합도가 감소되어 고분자 중합체가 생성보다 저분자 중합체가 많이 생성된다. 즉 다분산화 된 저분자 중합체가 수정진동자의 표면에 고르게 분포되어 공진저항이 커지게 된다. 즉, 광 개시제의 양이 증가할수록 광중합이 감소하는 것을 나타낸다. 이런 결과는 UV의 조사시간이 90초, 120초인 경우에서도 나타난다.

UV 조사시간이 60초인 경우 개시반응이 UV 램프를 끈 후 시작 되었는데, 이는 60초의 UV 조사시간이 광 개시제 농도에 관계없이 반응을 시작시키기 충분하다는 것을 의미한다. UV의 조사시간이 120초일 때 광 개시제 농도 증가에 따른 응답공진저항의 증가는 더욱 뚜렷하게 나타난다. 따라서 광 개시제 농도와 UV 조사시간을 늘리면 광중합이 감소할 것이라고 예상할 수 있다. 여기서, 공진저항은 광경화도와 직접적인 관련은 없지만 광중합의 개시와 반응속도의 상대적인 변화를 나타내므로 광중합의 중합가교에 의해 일어나는 광경화와 관련이 있다. 즉, 광중합의 감소는 광경화도의 감소로 나타낼 수 있다.

Fig. 3는 광 개시제 농도가 3 wt.%인 경우의 UV 조사시간을 60, 90, 120초로 다양하게 변화 시켰을 때의 FT-IR 투과율을 나타낸 것으로 1637.3cm^{-1} 과장대에서 C=C peak의 변화가 있음을 알 수 있다. 자외선 조사량이 증가할수록 peak의 크기가 점점 감소하여 완전히 사라지는 것을 볼 수 있다. UV 조사에 의해 광 개시제에서 발생한 자유 라디칼들이 C=C의 이중결합을 가진 아크릴계 점착제의 모노머들과 반응하여 C=C의 이중결합이 C-C의 단일결합으로 바뀌면서 C=C 이중결합의 양이 줄어든다. UV 조사시간에 따라 반응속도가 빨라져 C=C 결합이 감소하는 것을 확인 할 수 있다. Fig. 4는 UV 조사시간이 90초일 때의 광 개시제의 농도에 따른 FT-IR 투과율을 나타낸 것이다. 이것 또한 Fig. 3의 경우와 같이 C=C 사슬의 FT-IR 투과율 변화는 광 개시제의 농도가 증가함에 따라 반응속도가 빨라짐을 확인 할 수 있었다.

UV 조사시간의 영향은 GPC에 의한 분자량으로 설명할 수 있다. Fig. 5는 광 개시제의 농도가 3wt.%인 경우의 조사시간에 따른 분자량을 나타낸 것으로, UV 조사시간이 길어짐에 따라 수평균분자량이 줄어들음을 확인할 수 있다. 분자량이 감소한다는 것은 상기에 설명한 것과 같이 반응속도가 빨라져 광경화가 감소한다는 것을 의미한다.

UV 조사시간과 광 개시제의 농도에 따른 수정진동자의 공진저항의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. UV 조사시간과 광 개시제의 농도가 증가하면 공진저항이 증가하고, 광 개시제의 농도가 더 높아지면 공진저항도 더 커진다. 또한 동일한 UV 조사시간에 대하여 광 개시제의 농도가 증가함에 따라 광경화도가 감소함을 알 수 있다. 분석기기를 사용하여 측정된 광경화는 시간이 많이 걸리고 오프라인에서만 응용되어 질 수 있다. 하지만 UV 조사시간과 광 개시제의 농도의 변화로 인한 공진저항은 분석기기로 측정된 광경화도 특성과 일치하므로 분석기기를 사용하여 측정된 광중합도, 즉 광경화도로 대체 되어질 수 있다. 따라서 수정진동자가 광중합 측정 및 광경화 특성의 온라인 모니터링에 적용될 수 있음을 알 수 있다.

5. 결론

광경화형 점착제의 경화특성을 수정진동자를 이용한 장치로 실시간으로 광경화의 변화를 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

수정진동자의 공진저항의 감소는 광경화형 점착제의 광경화 감소를 나타냄을 알 수 있었으며, 공진저항은 UV 조사시간과 광 개시제의 농도가 증가하면 증가하고, 또한 동일한 UV 조사시간에 대하여 광 개시제의 농도가 증가에 따라 광경화도가 감소함을 알 수가 있었다.

수정진동자를 이용한 광중합도 측정 및 광경화 특성의 모니터링에 제안된 측정시스템을 사용하면 연속적으로 온라인 측정이 가능하다.

참고문헌

- [1] T. Jaworek, H.H. Bankowsky, R. Koniger, W. Reich, Schrof, and R. Schwalm. *Macromol*

Symp., 159:197(2000).

- [2] H. Ahne, H.kruger, E.Pammer, and R.Ruber, "Polyimide", Vol. II, Mittal.K.L, ed., New York, NY:Plenum Press, pp.905-918
- [3] Marx, K. A. *Biomacromol*, 4, 1099-1120 (2003)
- [4] Serizawa, T.; Hamada, K.; Kitayama, T.; Fujimoto, N.; Hatada, K.; Akashi, M, *J Amer Chem Soc*, 122, 1891-1899 (2000)
- [5] Hossenlopp, J.; Jiang, L. H.; Cernosek, R.; Josse F., *J Polym Sci Polym Phys*, 42, 2373-2384 (2004)

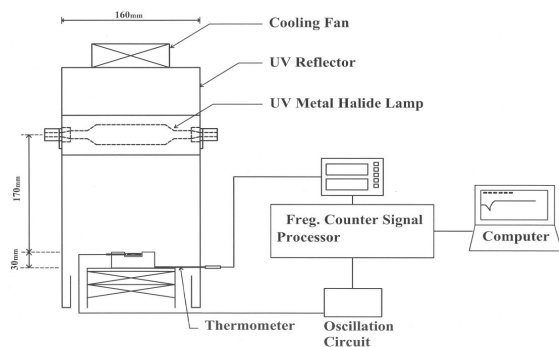


Fig. 1. A schematic diagram of experimental setup for UV irradiation.

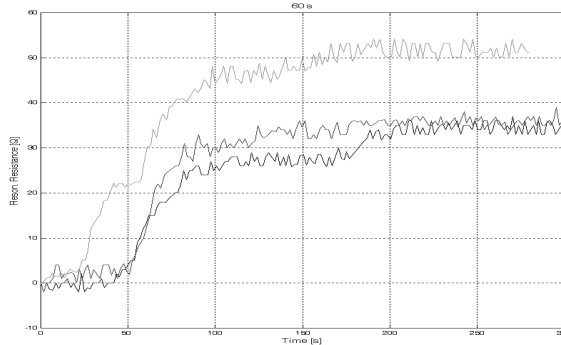


Fig. 2. The variation of resonant resistance for different concentration of initiator with 60 second irradiation.

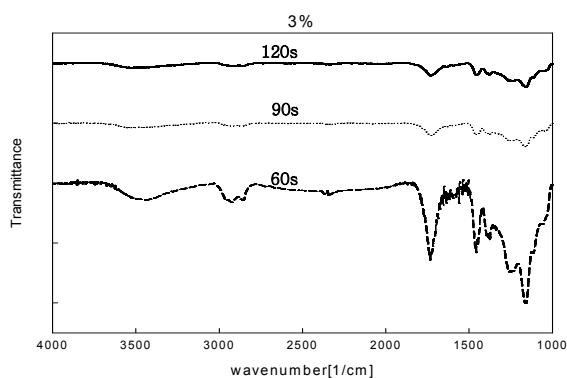


Fig. 3. FT-IR spectra for 3 wt.% initiator concentration with different irradiations.

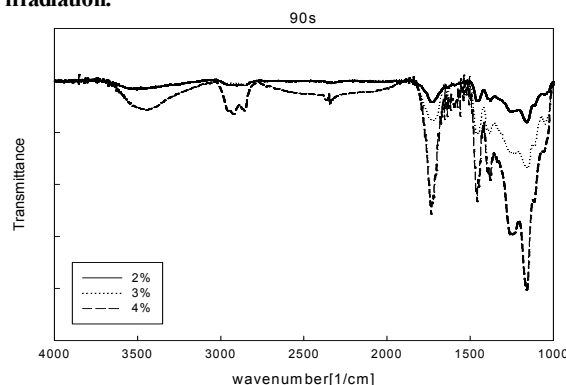


Fig. 4. FT-IR spectra for 90 second irradiation with different initiator concentrations.

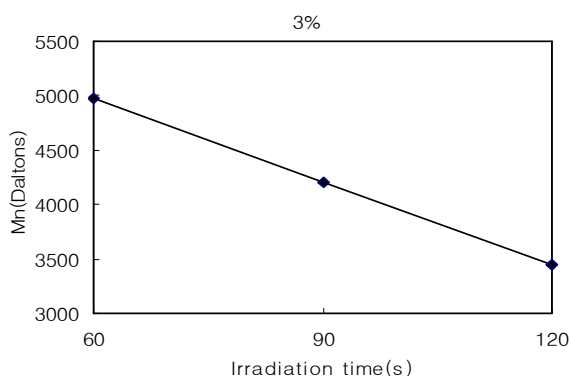


Fig. 5. Number - average molecular weight for 3wt% initiator concentration with different irradiations.

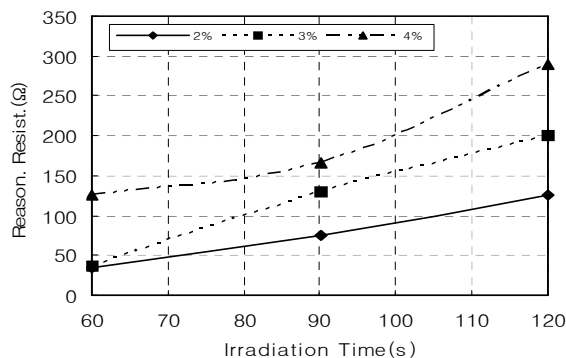


Fig. 6. The relation between irradiation time and ultimate resonant resistance for different concentrations of initiation.