

한국의 미래 나노 및 고성능 복합재료에 있어서의 광경화 기술의 응용가능성

이재락*[†], 김영근**, 박수진*, 서민강*, 김영미*, 이화영*, 김범룡*

Potential Application of Radiation Curing of Future Nano and Advanced Composites in Korea

Jae-Rock LEE*[†], Yang-Keun KIM**, Soo-Jin PARK*, Min-Kang SEO*, Young-Mi KIM*,
Wha-Young LEE*, and Fan-Long JIN*

Key Words: epoxidized soybean oil (ESO), acrylated epoxidized soybean oil (AESO), UV curing

Abstract

In this work, the novel potential epoxy resins, were synthesized and acrylated. Their structures were confirmed by means of FTIR, ¹H NMR, and ¹³C NMR spectroscopies. Also, we were to note the effect of UV curing on functional group changes of VE/UP blend system after UV curing.

1. 서론

자외선을 이용한 고분자 물질의 광경화에 대한 본격적인 응용과 연구개발은 1960년부터 본격적으로 시작되었다. 처음에는 주로 투명 코팅용 재료의 개발에 중점을 두다가 1970년대에 광경화성 치아수복재의 개발이 분체복합재료에 대한 최초의 응용사례라 볼 수 있다 (1). 1980년대에 들어와서 유리섬유 강화복합재료에 대한 연구가 시작되었다. 그리하여 본격적인 섬유강화 고분자복합재료의 제조에 있어서 자외선 경화 등이 시도되었다 (2,3). 이어서 1990년대에는 태양광을 이용하는 대규모 토목구조용 복합재료의 제조 및 합성의 제조에 필요한 상당한 기술이 개발되고 있다. 여기에는 에너지의 절약 및 환경오염 물질 배출을 줄이려는 노력이 포함되어 있다.

광경화는 기존의 열경화에 비하여 상대적으로 간단한 장비로 제조되며 폐기물의 발생 등이 상당히 줄어들고 제조비용이 저렴한 친환경적인 제조방법의 개발이 가능하다. 특히 광경화 기법은 반도체 제조공정에서 필요한 photo-mask 기술을 개발하는 과정과 더불어 저변기술이 꾸준히 발달해 왔다고 볼 수 있다. 그리고 1980년대 중반부터는 Electron-Beam을 사용한 복합재료 제조기술이 프랑스에서부터 실용화되기 시작하여 미국, 일본 등지에서 활발한 연구개발이 수행되고 있다 (4,5).

이러한 Electron-Beam을 이용한 고성능 복합재료의 제조는 기존의 Autoclave를 사용하는 열경화 공정에 비하여 제조비용이 35-65% 절감될 것으로 추정되고 있다. 또한 기존의 Autoclave 공정에서는 제조할 수 없는 초대형 구조물을 쉽게 제조할 수 있는 특이한 장점이 있다. 2002년 프랑스에서는 150톤짜리 구조물을 Electron-Beam을 사용하여 제조하는데 성공한 것으로 보고 되고 있다. Electron-Beam을 이용한 경화 시 경화시간은 2분 미만이다. 이는 앞으로 Electron-Beam 및 X-ray 경화 기법 등이 기존의 제조공법을 대체할 것임을

* 한국화학연구원 화학소재연구부

** 케이피아이(주)

예고하는 것이다. 그리고 이러한 광경화 기법은 새로이 개발되고 있는 나노섬유를 이용한 나노 복합재료의 제조에 있어서 매우 유용한 도구가 될 것이다.

따라서, 본 고에서는 거대구조물에서 초미세 구조물에 이르기까지 간단한 장비를 써서 빠른 시간에 경화가 가능한 장점을 가지고 있는 광경화 기법을 이용한 제조기술의 혁신과 이를 통한 결과를 몇 가지 예시로서 소개하여 새로운 광경화 기법에 대한 이해를 돕고자한다.

2. 실험

2.1 UV 경화용 수지의 합성

2.1.1 Epoxidized Soybean Oil (ESO)과 Acrylated Epoxidized Soybean Oil (AESO)의 합성

2.1.1.1 재료

Epoxidized soybean oil (ESO)의 합성에 사용한 soybean oil은 Wako Pure Chem.사의 순도 98% (palmitic acid 10-12%, stearic acid 2-5%, oleic acid 20-25%, linoleic acid 50-57%, linolenic acid 5-9%)를, 합성에 사용한 acetic acid, H₂O₂, Amberlite, toluene, anhydrous sodium sulfate들은 더 이상 정제 없이 사용하였다.

Acrylated epoxidized soybean oil (AESO)의 합성에 사용한 acrylic acid는 Junsei Pure Chem.사의 것을 이용하였다. 실험에 사용한 촉매는 N-benzylpyrazinium hexafluoroantimonate (BPH)로서 실험실에서 합성하였다. Soybean oil과 BPH의 구조식을 Fig. 1에 나타내었다.

2.1.1.2 수지의 합성

Epoxidized soybean oil의 합성은 soybean oil 용액 (100 g, 0.14 mol), glacial acetic acid (25.2 g, 0.42 mol), Amberlite (25 g) 및 toluene (45 g)을 온도계와 교반기가 달린 500 mL 반응기에 넣고 55°C까지 가열한 다음, 30% H₂O₂ (79.4 g, 0.7 mol)를 천천히 넣으면서 질소 분위기 하에서 7시간 교반하여 반응시켰다. 생성물을 여과한 후 80°C 진공하에서 증류하여 수율 89% 이상의 soybean oil 함유 에폭시 수지 (ESO)를 얻었다.

Acrylated epoxidized soybean oil 합성은 soybean oil (44 g, 0.05 mol), toluene (50 g),

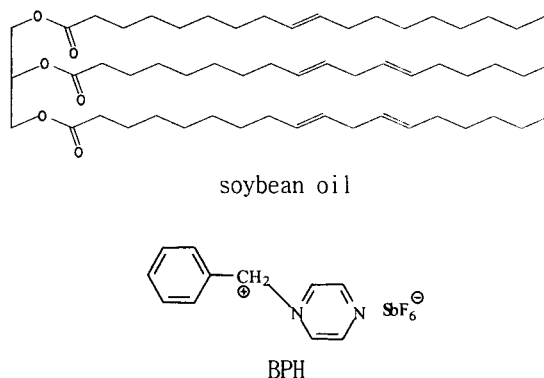


Fig. 1. Chemical structure of the soybean oil and BPH used.

acrylic acid (14.4 g), dimethylbenzamine (0.5 g, 0.5 mol), hydroquinone (0.1 g)을 사용하여 ESO와 동일한 방법으로 교반하여 합성하였다 (90%).

2.1.1.3 구조 분석

FT-IR, ¹³C NMR, 그리고 ¹⁹F NMR 분광법을 이용하여 단량체와 합성한 에폭시 수지들의 구조를 확인하였다. FT-IR은 Bio-Rad사의 digilab FTS-165형 적외선 분광분석기를, ¹³C NMR과 ¹⁹F NMR의 측정은 BRUKER사의 DRX300 spectrometer를 사용하였다.

2.1.1.4 DSC에 의한 열분석

ESO 수지와 촉매간의 경화반응은 시차주사열량계 (Perkin Elmer, DSC-6)를 사용하여 10°C/min의 승온 속도로 질소분위기 하에서 측정하였다.

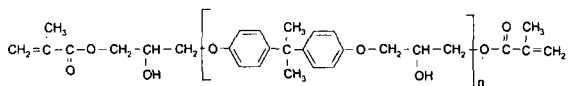
2.2 UV 경화에 의한 Vinyl ester (VE)/Unsaturated Polyester (UP) 블렌드 시스템의 연구

2.2.1 재료

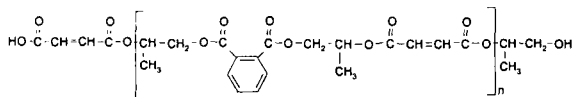
사용된 광경화용 수지는 세원화성으로부터 공급받은 Vinyl ester (VE)와Unsaturate polyester (UP)를 사용하였으며, 광개시제로는 Ciba Geigy사의 Irgacure184 (1-Hydroxy-cyclohexyl-phenyl-ketone)를 사용하였다. 수지와 개시제의 구조는 Fig. 2와 같다. 그림에서처럼 광경화용 수지는 acrylate가 포함되어있으며, 광개시제인 Irgacure 184는 UV에 의해 benzoyl radical과 hydroxyketone radical로 광분해 반응을 한다.

2.2.2 시편 제작 및 측정

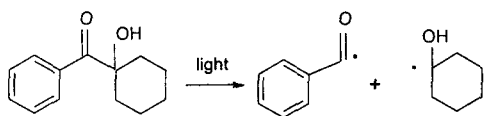
VE와 UV의 비율을 0:100, 20:80, 40:60, 60:40, 80:20, 그리고 100:0으로 한 후, 개시제 Irgacure 184를 1 wt% 첨가하고, 60 mW/cm²의 intensity로 경화시간을 3과 5분 동안 조사하였다. UV 광경화된 수지의 관능기 변화를 FT-IR을 사용하여 확인하였으며, 굴곡 강도를 측정하였다.



Vinyl ester (SR 825)



Unsaturated polyester (R 235)



Irgacure 184 Benzoyl radical-hydroxyketone radical

Fig. 2. Chemical structures of the materials used.

3. 결과 및 고찰

3.1 ESO 및 AESO의 화학구조

ESO의 화학 구조식을 확인하기 위하여 FT-IR, ¹³C NMR, 그리고 ¹⁹F NMR 분광법을 진행하였으며, 그 결과는 다음과 같다.

IR (KBr): 3009 cm⁻¹ (C=C), 822, 833 cm⁻¹ (epoxide group).

¹H NMR (chloroform-d): =5.3 ppm (2H, C=C), 2.9-3.1 ppm (2H, epoxide group).

¹³C NMR (chloroform-d): =129.7-130.2 ppm (C=C), 54.0, 54.3 ppm (epoxide group).

AESO의 분석 결과는 다음과 같다.

IR (KBr): 824, 843 cm⁻¹ (oxirane), 1636, 812 cm⁻¹ (C=C), 1056 cm⁻¹ (C-O-C), 3478 cm⁻¹ (OH). 이와 같이 FT-IR, ¹³C NMR, 그리고 ¹⁹F NMR 분석

을 통하여 ESO 및 AESO 수지가 합성되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 3에 ESO와 acrylic acid의 반응 메커니즘을 나타내었다.

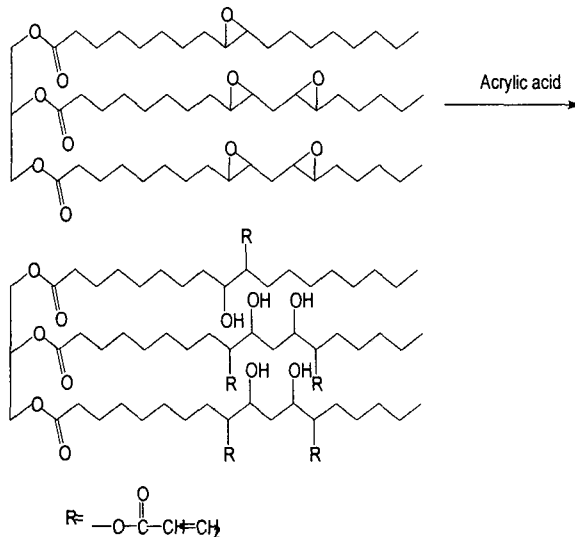


Fig. 3. Reaction mechanism of ESO and acrylic acid.

3.2 DSC에 의한 경화반응

DSC 열분석을 통하여 고찰한 ESO/BPH 시스템의 전환량을 Fig. 3에 나타내었다. 그 결과 사용한 개시제는 80°C 이상에서 급격한 활성을 보이며 높은 전환량을 나타내었다. 따라서, 본 ESO 수지에 사용한 양이온 개시제인 BPH는 열잠재성과 저장 안정성이 있으며 특정 온도에서 활성이 우수한 촉매형 경화제임을 확인할 수 있었다.

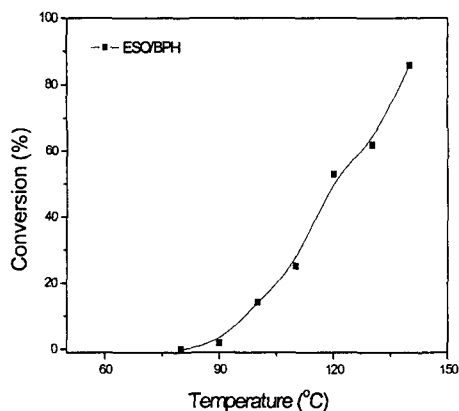


Fig. 3. Conversion of ESO/BPH system.

3.3 VE/UP 블렌드 시스템의 FT-IR 특성

Fig. 4는 VE/UP 블렌드 시스템을 3분 동안 UV 경화한 후 관능기 변화를 FT-IR을 통해 분석한 결과이다. 그림에서 보면, wavenumber 3500 cm^{-1} 부근의 OH기와 1700 cm^{-1} 부근의 탄소와 산소의 이중결합, 그리고 1500 cm^{-1} 부근의 aromatic 탄소 이중결합을 나타낸다. 그림에서처럼, 1635 cm^{-1} 부근에서 두 수지가 포함하고 있는 acrylate의 탄소와 산소의 이중결합은 탄소 이중결합과 conjugation되어 있으므로 peak가 1690 cm^{-1} 에서 나타나야하나 UV 경화에 의해 탄소 이중결합이 깨어지므로 탄소와 산소의 이중결합은 1720 cm^{-1} 부근에서 나타남을 알 수 있다. 이를 통해서 수지 블렌드 시스템이 UV에 의해 경화됨을 확인하였다.

3.4 VE/UP 블렌드 시스템의 굴곡 특성

Fig. 5는 3 mm 두께의 VE/UP 블렌드 시스템을 3분과 5분 동안 60 mW/cm^2 의 UV intensity에서 경화한 후, 굴곡 강도를 나타낸 것이다. 결과로부터, 경화시간에 관계없이 80:20의 블렌드의 굴곡 강도가 가장 높게 나타났다. 또한, VE 함량이 낮은 경우, 경화시간이 5분보다는 3분일 때의 굴곡 강도가 높게 나타났으며, VE 함량이 높은 경우, 경화시간이 3분보다는 5분일 때의 굴곡 강도가 높게 나타났다. 경화 시간별로 보면, 3분 경화시에는 VE 함량이 높을수록 굴곡 강도가 약 50% 정도 증가하였으며, 5분 경화시에는 약 100%가 증가함을 알 수 있었다.

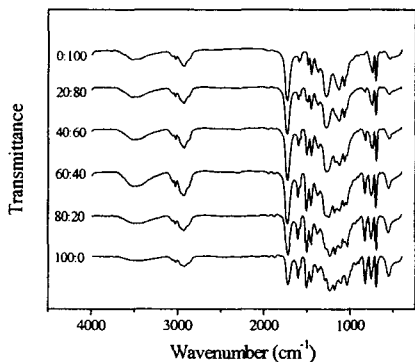


Fig. 4. FT-IR spectra of VE/UP blend system of the UV cure for 3mm.

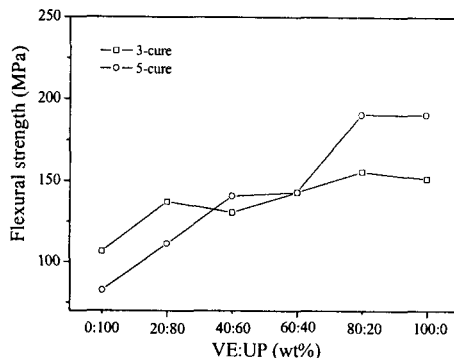


Fig. 5. Flexural strength of VE/UP blend system at 60 mW/cm^2 intensity.

4. 결론

본 고에서는 광열동시경화 성형기술에 의한 광열 경화용 수지 및 촉매를 개발하여 이를 이용한 에폭시 블렌드 시스템의 물리화학적 특성을 나타낸 것으로서, 실험 결과, 성형 공정시간 단축과 기계적 물성의 향상을 가져오는 광경화용 수지 및 촉매의 개발이 가능하였다.

후 기

본 연구는 과기부의 소재성형 프론티어 연구사업으로 추진 중인 과제이다.

참고문헌

- (1) W. D. W. Rosli, R. N. Kumar, S. M. Zah and M. M. Hilmi, *European Polymer Journal*, Vol. 39, 2003, pp. 593-600.
- (2) G. Sui, Z. G. Zhang, C. Q. Chen and W. H. Zhong, *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 78, 2003, pp. 349-357.
- (3) M. Bajpai, V. Shukla and A. Kumar, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 44, 2002, pp. 271-278.
- (4) J. R. Lee, K. Y. Heo and S. J. Park, *Polymer(Korea)*, Vol. 26, 2002, pp.80-87.
- (5) J. R. Lee, K. Y. Heo and S. J. Park, *Polymer(Korea)*, Vol. 27, 2003, pp.210-216.